

Abschlussarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science „Angewandte Chemie“

Fachrichtung Instrumentelle Analytik und Labormanagement

an der
Hochschule Niederrhein
in Krefeld
Fachbereich Chemie

Entwicklung einer GC-MS Methode für die kinetische Betrachtung einer Aerogelsynthese

vorgelegt von

Oliver Peters

geboren
am 18.06.92 in Andernach
Matrikelnummer: 1070756

Am
22.04.2022

Studiengang:	Master of Science in „Angewandte Chemie“
Studienschwerpunkt:	Instrumentelle Analytik und Labormanagement
1. Prüfer:	Prof. Dr. Jürgen Schram
2. Prüfer:	Prof. Dr. Barbara Milow

Eigenständigkeitserklärung:

Ich versichere, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht verwendet und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen deutlich als solche gekennzeichnet habe.

Diese Abschlussarbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

X

Köln, 22.04.2022, Oliver Peters

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Schram, der meine Masterarbeit betreut und begutachtete und mit stets mit konstruktiver Kritik und wichtigen Anregungen zur Seite stand.

Ich möchte mich bei Frau Prof. Dr. Barbara Milow bedanken, dass sie mir es ermöglicht hat, die vorliegende Arbeit in der Aerogelgruppe WF-AEG im DLR zu schreiben und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Desweiteren bedanke ich mich bei Frau Dr. Charlotte Heinrich und Herrn Dr. René Tannert, die mich während des praktischen Teils meiner Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der WF-AEG Gruppe vom DLR für ein sehr angenehmes Arbeitsklima und die geduldige Beantwortung all meiner Fragen.

Weiterhin bedanke ich mich bei meiner Familie für die tolle Unterstützung und die Geduld während meines Studiums.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Freundin, die mich sehr unterstützt hat. Vor allem stand sie während der stressigen Phase, bei der Beendigung meines Masterstudiums, stets zur Seite und mir den Rücken freigehalten hat.

Inhaltsverzeichnis

Eigenständigkeitserklärung:	2
Danksagung	3
Inhaltsverzeichnis.....	4
Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung.....	8
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Definition von Aerogelen.....	9
2.2 Sol-Gel Verfahren	9
2.3 Reaktionskinetik.....	10
2.3.1 Allgemeines	10
2.3.2 Reaktion 0. Ordnung.....	11
2.3.3 Reaktion 1. Ordnung.....	11
2.3.4 Reaktion 2. Ordnung.....	12
2.4 Gaschromatographie (GC).....	13
2.4.1 Aufbau	13
2.4.2 Split und Splitless-System.....	14
2.4.3 Inlet Liner	15
2.4.4 Trennsäulen.....	15
2.4.5 Wahl des Trägergases	16
2.4.6 Funktionsweise	18
2.4.7 Detektoren	19
2.5 Massenspektrometrie.....	19
2.5.1 Ionenquelle	20
2.5.2 Quadrupol.....	21
2.6 Kalibrationstechniken.....	23
2.6.1 Externe Kalibration.....	23
2.6.2 Interner Standard	23
2.6.3 Standardaddition.....	24
3 Methodenentwicklung	25

3.1	Versuchsplan	25
3.2	Qualitative Untersuchungen	25
3.2.1	Untersuchung der Trennbarkeit der zur Verfügung stehenden Stoffe.....	25
3.2.2	Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Trennung der möglichen Analyten..	26
3.2.3	Untersuchung der Korrelation der Messwerte der Analyten mit Benzylalkohol, 3-Methoxyphenol und 1,3-Dimethoxybenzol	28
3.2.4	Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse der Peakflächen für eine Kalibration.....	31
3.3	Kalibration.....	35
3.3.1	Wahl der Kalibrationstechnik.....	35
3.3.2	Kalibration mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner	35
3.3.3	Kalibration mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner	37
3.3.4	Optimierung des Injektionsvolumens.....	40
3.4	Aerogelsynthese und Probenvorbereitung	41
3.5	Untersuchung der Kinetik der TMB Aerogelsynthese	44
3.5.1	Bestimmung der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25, 35 und 60 °C.....	44
3.5.2	Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeit der Aerogelsynthese bei 25, 35 und 60°C.....	57
4	Ergebnisse und Diskussion.....	65
4.1	Fazit.....	65
4.2	Ausblick	66
5	Experimenteller Teil	67
5.1	Geräte und Chemikalien	67
5.1.1	Verwendete Geräte.....	67
5.1.2	Verwendete Chemikalien	68
5.2	Qualitative Untersuchungen.....	68
5.3	Kalibration.....	70
5.4	Aerogelsynthese und Probenvorbereitung	71
6	Zusammenfassung	74
7	Tabellenverzeichnis	75

8	Abbildungsverzeichnis	77
9	Datenanhang	80
10	Literatur	105

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
%STABW	prozentuale Standardabweichung
°C	Grad Celsius
µL	Microliter
A	Eddy-Diffusion
B	Longitudinaldiffusion
bspw.	Beispielsweise
C	Massenübergang
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
ECD	Elektroneneinfangdetektor
engl.	englisch
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
g	Gramm
HeD	Heliumionisationsdetektor
K	Kelvin
m	Meter
m ²	Quadratmeter
Messvol.	Messvolumen
mg	Milligramm
min	Minute
mind.	mindestens
ml	Milliliter
mV	Millivolt
NWG	Nachweisgrenze
PID	Photoionisationsdetektor
psi	Pound-force per square inch
s	Sekunde
t	Zeit
TID	Thermoionischer Detektor
W	Watt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Aerogele sind Feststoffe mit geringer Dichte, die aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften in vielen Bereichen, aufgrund ihrer thermischen Isoliereigenschaft, Anwendung finden. Für die Automobilindustrie bspw. besteht besonderes Interesse an dieser Eigenschaft im Bereich der Batterieentwicklung, da Aerogele die schweren Metallgehäuse von Batterien ersetzen könnten. Im Bereich der Luftfahrt könnten Aerogele bei der Konstruktion von Bauteilen Verwendung finden, um besonders leichte, gut isolierte Teile zu erhalten.

Aerogele werden chemisch synthetisiert. Mithilfe der Wahl eines passenden Eduktes und der Wahl des entsprechenden Rezeptes können die gewünschten Eigenschaften für das Aerogel entwickelt werden. Um die Aerogele für die Produktion im großen Maßstab wirtschaftlich nutzen zu können, ist die Kinetik der Herstellungsreaktionen ein entscheidender Faktor. Hierfür ist es wichtig die Synthese mit geeigneten Analysemethoden zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird eine Methode für die kinetische Untersuchung einer Aerogelsynthese mittels eines Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) entwickelt. Mit dieser GC-MS Methode soll die Geschwindigkeit der Aerogelsynthese bestimmt und bei verschiedenen Temperaturen verglichen werden. Hierzu wird im Zusammenhang mit der Methodenentwicklung dargestellt, wie von der qualitativen Analyse bis hin zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mittels der Reaktionsordnung vorgegangen wurde. Dies umfasst sowohl die Wahl der geeigneten Kalibrationstechnik für die Aerogelsynthese, als auch ihre Durchführung.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Definition von Aerogelen

Bei Aerogelen handelt es sich um hochporöse Festkörper, deren Volumen bis zu 95% aus Poren besteht [1]. Es gibt verschiedene Arten von Aerogelen, z.B. Biopolymer-Aerogele, anorganische Aerogele oder organische Aerogele wie Resorcin-Formaldehyd-Aerogele (RF). Aerogele lassen sich theoretisch aus allen Verbindungen herstellen, die ein Gel ausbilden können. Ein Großteil der Aerogele wird über das Sol-Gel Verfahren hergestellt, welches in Abschnitt 2.2 genauer beschrieben wird.

Die ersten RF-Aerogele wurden von *Pekala et. al.* im Jahr 1989 basenkatalytisch über das Sol-Gelverfahren hergestellt. RF-Aerogele nach der Rezeptur von *Pekala* haben besondere Eigenschaften, wie eine hohe Porosität von 90 – 98%, eine spezifische Oberfläche von 1500 m²/g, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit von kleiner 0,012 W/(K*m), eine umhüllende Dichte zwischen 0,05 – 0,03 g/cm³, eine hohe Steifheit und eine starke Verdichtung im Vergleich zu Silica-Aerogelen [2]. Aerogele können je nach Kombination verschiedener Edukte und Syntheseparametern unterschiedliche Eigenschaften erhalten, weshalb ihr Anwendungsfeld groß ist.

2.2 Sol-Gel Verfahren

Beim Sol-Gel Verfahren werden aus einer Lösung von Precursoren und evtl. einem Katalysator durch Gelbildung und -alterung Gele erzeugt, welche dann getrocknet werden können. Abhängig von ihrer Schrumpfung während des Trocknungsprozesses werden sie als Aerogele oder Xerogele bezeichnet.

Die Gelbildung geschieht in zwei Reaktionsschritten im wässrigen Milieu. Der erste Reaktionsschritt ist die Addition von Resorcin und Formaldehyd zu RF-Aerogelen, welche ein basisches Milieu bevorzugen. Der zweite Reaktionsschritt ist die Kondensation, welche bei diesen Edukten bevorzugt im sauren Milieu abläuft [3].

Sobald die Gelierung abgeschlossen ist, altert das Gel, wobei sich weitere Verzweigungen von Resorcin und Formaldehyd ausbilden können.

Bei einigen Aerogelsynthesen wie z.B. beim Trimethoxybenzol – Formaldehyd (TMBF) – Gel finden die Reaktionen ausschließlich im sauren Milieu statt, während im basischen Milieu die Gelbildung direkt unterbrochen wird. Daraus ergeben sich Vorteile für die Probenvorbereitung, da durch eine basische Vorlage die Reaktion zu jedem Zeitpunkt gestoppt werden kann. Um eine geeignete GC-MS Methode zu entwickeln, wurden nicht nur RF Aerogele untersucht, sondern auch TMBF-Gele.

Der letzte, wichtige Schritt bei der Aerogelsynthese ist die Trocknung des Aerogels. Ihr kommt besondere Bedeutung zu, da durch thermische Trocknung die poröse Struktur der Aerogele zerstört werden würde. Aus diesem Grund wird überkritisch mittels CO₂

getrocknet. Hierfür müssen die Lösemittel der Synthese gegen ein Lösemittel, welches sehr gut in CO₂ löslich ist, ausgetauscht werden. Bei den RF-Aerogelen wird Wasser gegen Aceton und bei den TMBF-Aerogelen wird das 1,4-Dioxan gegen Ethanol ausgetauscht.

Von besonderem Interesse an dieser Synthese ist die Eigenschaft des TMBF-Aerogels, welches aufgrund der äußeren Methylgruppen ein stark hydrophobes Material ist. Es ist in solchem Maße hydrophob, dass Wasser von diesem Material vollkommen abperlen kann.

2.3 Reaktionskinetik

2.3.1 Allgemeines

Die Reaktionskinetik gibt an, wie schnell eine Reaktion abläuft und von welchen Parametern ihre Geschwindigkeit abhängt.

Allgemein gibt die Reaktionsgeschwindigkeit die Änderung der Konzentration über die Zeit an, weshalb die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit mol/s lautet. Es werden dabei verschiedene Reaktionsordnungen unterschieden, die eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration beschreiben. Eine Ausnahme bildet die Reaktion nullter Ordnung, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Edukte ist. Die Reaktionsordnungen werden in den Abschnitten 2.3.2, 2.3.3 und 2.3.4 genauer beschrieben.

Die Kinetik ist aber nicht nur von der Konzentration abhängig, sondern auch von der Temperatur [4]. Diese Abhängigkeit wird durch die *Arrheniusgleichung* beschrieben, aus der sich auch die *Van't Hoff'sche Regel* oder auch Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT Regel) [5] als Faustregel ableiten lässt. Diese besagt, dass sich bei Temperaturerhöhung von zehn Kelvin die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt.

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 1}$$

mit:

k = Geschwindigkeitskonstante

A = Arrhenius Vorfaktor

E_A = Aktivierungsenergie

R = ideale Gaskonstante

T = Temperatur

2.3.2 Reaktion 0. Ordnung

Ein Merkmal der Reaktion nullter Ordnung ist die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der beteiligten Reaktanden. Unabhängig von der Größe der Anfangskonzentration, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit immer gleich. Ein Beispiel für eine Reaktion nullter Ordnung ist der enzymatische Abbau von Alkohol oder der radioaktive Zerfall eines Stoffes [4].

Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz lautet wie folgt:

$$v = k_R \quad \text{Gl. 2}$$

mit:

v = Geschwindigkeit

k_R = Geschwindigkeitskonstante

2.3.3 Reaktion 1. Ordnung

Bei der Reaktion erster Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines Stoffes $[A]$ ab. Aus diesem Grund lautet das Geschwindigkeitsgesetz wie folgt:

$$v = k_R[A] \quad \text{Gl. 3}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_R[A] \quad \text{Gl. 4}$$

Bei der Reaktion erster Ordnung lässt sich aus der Geschwindigkeitskonstante k_R die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bestimmen. Dies ist die Zeit nach der die Hälfte der Anfangskonzentration verbraucht wurde, über die Gl. 5 definiert ist [4].

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_R} \quad \text{Gl. 5}$$

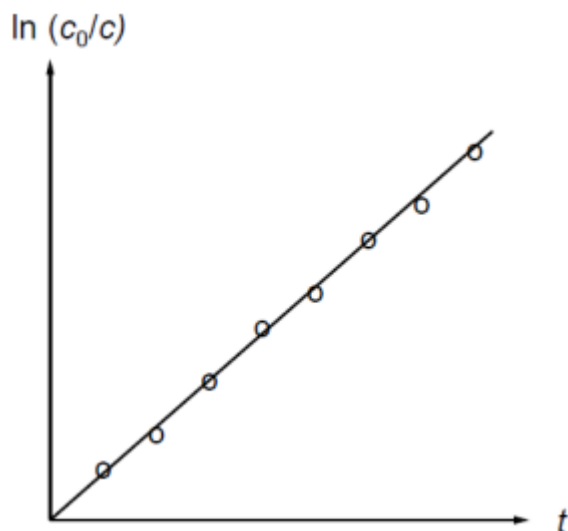


Abbildung 1: Linearisierung für die Überprüfung der Reaktion erster Ordnung mit der Auftragung von $\ln(c_0/c)$ gegen t

2.3.4 Reaktion 2. Ordnung

Die Reaktion zweiter Ordnung umfasst die Reaktion von zwei Stoffen A und B zu einem Produkt P. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den Konzentrationen der Stoffe A und B ab. Eine Ausnahme ergibt sich, wenn ein Stoff im Überschuss vorhanden ist, z.B. Stoff B. Dann kann die Konzentration von B als näherungsweise konstant angesehen werden und die Reaktion ist nur noch von der Konzentration von Stoff A abhängig. Dadurch folgt die Reaktion zweiter Ordnung der Gesetzmäßigkeit der Reaktion erster Ordnung, die daher auch als Reaktion pseudo-erster Ordnung bezeichnet wird.

$$v = k_R [A]^2 \quad \text{Gl. 6}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_R [A]^2 \quad \text{Gl. 7}$$

Genauso wie die Reaktion erster Ordnung besitzt auch die Reaktion zweiter Ordnung eine Halbwertszeit, die in Gl. 8 definiert ist.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_R * [A]_0} \quad \text{Gl. 8}$$

Anders als die Reaktion erster Ordnung, hängt die Halbwertszeit der Reaktion zweiter Ordnung von der Ausgangskonzentration $[A]_0$ ab [4].

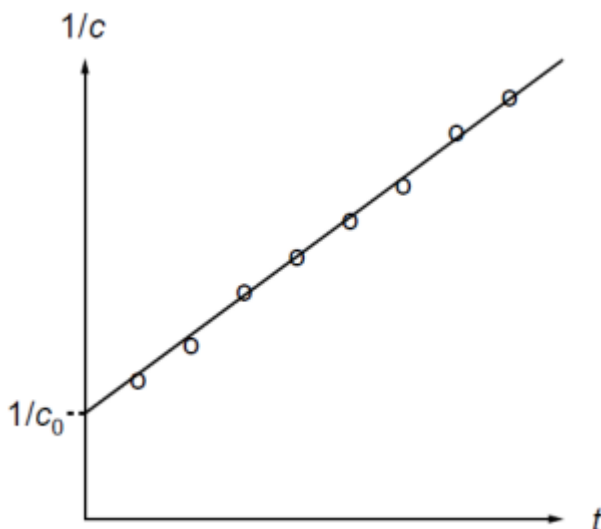


Abbildung 2: Linearisierung für die Überprüfung der Reaktion zweiter Ordnung mit der Auftragung von $1/c$ gegen t

2.4 Gaschromatographie (GC)

2.4.1 Aufbau

Die GC (siehe Abbildung 3) ist eine leistungsstarke Trennmethode, bei der über eine stationäre und eine mobile Phase Stoffgemische getrennt werden können. Als mobile Phase dient ein Trägergas, welches keine Reaktion mit dem Analyten und der stationären Phase eingeht. Mit der GC können alle Substanzen untersucht werden, die gasförmig sind oder ohne Zersetzung im technisch realisierbaren Temperaturbereich verdampfbar sind [6,7].

Die GC besteht aus einem Injektor, einem Temperaturschrank, in dem sich die Säule befindet, einem Detektor und einem Auswertungssystem. Bei den Säulen wird zwischen gepackten und Kapillartrennsäulen unterschieden, in dieser Arbeit wurde eine Kapillartrennsäule verwendet (siehe Punkt 2.4.4) [8]. Zu Beginn einer Analyse mittels GC wird über den Injektor das Substanzgemisch in das Inlet injiziert, dort werden alle Substanzen vollständig verdampft. Diese werden dann mit Hilfe des Trägergases auf die Kapillartrennsäule gebracht. Dort findet dann die Trennung des Substanzgemisches, durch die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Substanzen mit der stationären und mobilen Phase, statt. Dabei stellt sich ein temperaturabhängiges Trennungsgleichgewicht ein, welches bei erhöhter Temperatur bevorzugt in der mobilen Phase liegt. Durch die nun vollzogene Trennung der Substanzen können diese den Detektor zu den substanzspezifischen Zeiten erreichen, diese Zeit wird als Retentionszeit bezeichnet. Sodann werden die Substanzen mit einem geeigneten Detektionssystem untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür ein Massenspektrometer verwendet. Im Detektor besteht eine Abhängigkeit zwischen Substanzmenge und Signalintensität. Das Ergebnis dieser Trennung wird als substanzspezifischer Peak in einem Chromatogramm dargestellt.

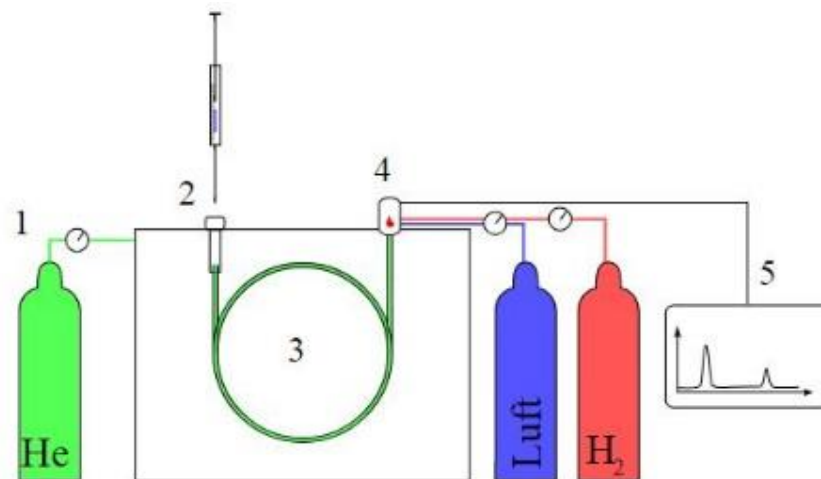


Abbildung 3: Skizze Gaschromatograph [9]

2.4.2 Split und Splitless-System

Bei der Gaschromatographie lassen sich im Injektor zwei verschiedene Systeme wählen, um die Probe auf die Trennsäule zu geben. Beim Split-Modus wird ein Splitverhältnis zwischen dem Gasvolumen, das auf die Säule gelangt und dem Gesamtvolumen der Säule eingestellt. Dabei geht ein repräsentativer aliquoter Teil auf die Säule und der größere Anteil wird speziell bei Kapillarsäulen über ein Splitventil aus dem System geleitet. Gängige Splitverhältnisse sind z.B. 1:20 oder 1:30. Beim Splitless-Modus wird das gesamte Gasvolumen auf die Säule gegeben. Dieser Modus wird hauptsächlich in der Spurenanalytik eingesetzt. Ein Injektionssystem ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

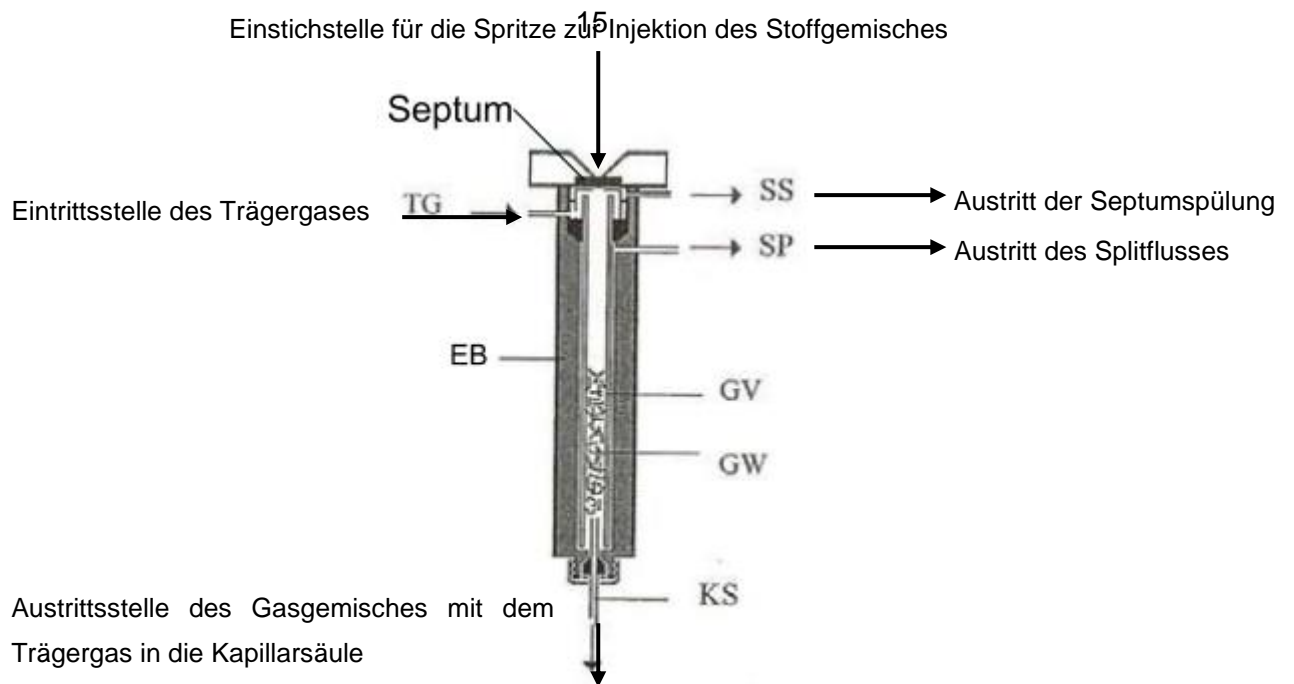


Abbildung 4: Schematische Darstellung von einem Injektionssystem Abkürzungen: EB: heizbarer Einspritzblock, TG: Trärgaszuführung, SP: Splitausgang, SS: Septumspülung, GV: Glasverdampfungsrohr („glass liner“), GW: Glaswolle, KS: Kapillarsäule

In dieser Arbeit wurde der Splitmodus verwendet, da bei der Aerogelsynthese nicht im Spurenbereich gearbeitet wird. Zudem kann durch die Einstellung eines Splits die Überladung der Säule verhindert werden [10].

2.4.3 Inlet Liner

Im Injektor befindet sich die Verdampfungskammer, in welcher sich der Liner befindet. In diesen Liner wird die Probe injiziert und bei der eingestellten Verdampfungstemperatur vollständig verdampft. Für die GC-Analytik muss der Analyt grundsätzlich vollständig und ohne Zersetzung verdampfbar sein. Es gibt verschiedene Liner, die in ihren Varianten entweder für Split- oder Splitless-Systeme geeignet sind. Im Splitmodus enthält dieser ein Füllmaterial, wie z. B. Glaswolle oder eine Carbofritte, um die Analyten zu fokussieren. Die Wahl des Füllmaterials ist abhängig von den zu untersuchenden Analyten, z.B. ist Glaswolle nicht für Analyten der Phenol-Gruppe geeignet ist. Insgesamt gibt es eine große Auswahl an Linern, die sich nicht nur im Material, sondern unter anderem auch in der Geometrie unterscheiden können.

Beim Splitlessmodus werden Liner ohne Füllmaterial verwendet.

2.4.4 Trennsäulen

Kapillarsäulen:

Kapillarsäulen besitzen im Gegensatz zu gepackten Säulen einen offenen Längskanal, dadurch können bei gleichem Vordruck längere Säulen verwendet werden. Übliche Materialien für die Kapillarsäulen sind Glas und Edelstahl. Es gibt drei Möglichkeiten die

Kapillarsäule zu beschichten. Bei WCOT-Filmkapillaren (wall coated open tubular column) haftet die stationäre Phase als dünner Film an der glatten Innenwand der Kapillare, bei der SCOT-Schichtkapillaren (support coated open tubular column) befindet sich die stationäre Phase auf feinkörnigem Trägermaterial als dünne Schicht an der Innenwand der Kapillare und bei der PLOT-Schichtkapillaren (porous layer open tubular column) befinden sich als stationäre Phase durchgehend poröse Adsorbentien (Molekularsiebe, Kohlenstoffmolekularsiebe, Silicagele, Al_2O_3 , poröse Polymere, auch oberflächenmodifizierter graphitierter Ruß) an der Innenwand der Kapillare [10,11]. Abbildung 5 zeigt eine beispielhafte Darstellung einer Kapillarsäule.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Kapillarsäule verwendet, bei der die stationäre Phase aus (5%-Phenyl)-methylpolysiloxan besteht. Die Polarität dieser Säule ist niedrig, sodass die unpolaren Stoffe vor den polaren Stoffen am Detektor ankommen [12].

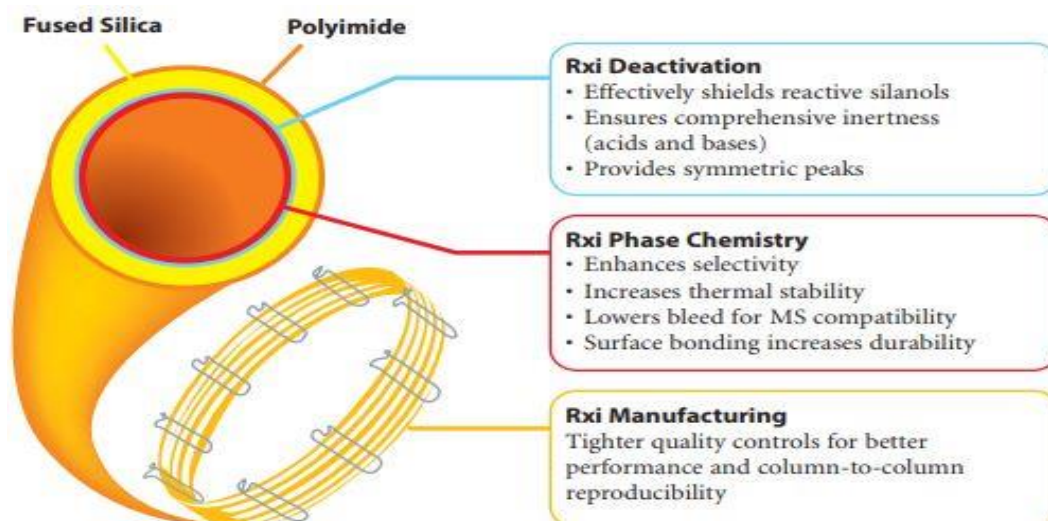


Abbildung 5: Aufbau der Rxi-624Sil MS – Säule [13]. Der Aufbau ist ähnlich zu der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte HP-5ms UI Säule.

2.4.5 Wahl des Trägergases

Als Trägergas stehen Stickstoff (N_2), Helium (He), und Wasserstoff (H_2) zur Verfügung [11]. Bei der Auswahl des Trägergases müssen Diffusionsprozesse in einem gaschromatographischen System berücksichtigt werden. Diese werden durch die Van-Deemter-Gleichung (siehe Gleichung 9) beschrieben. Wenn keine Diffusionsprozesse vorhanden wären, würde der Detektor nur ein sehr schmales Signal pro Komponente anzeigen.

Die Gleichung zeigt die Abhängigkeit der Trennstufenhöhe (H) von der linearen Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase. Die vereinfachte Van-Deemter-Gleichung sieht wie folgt aus:

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} \quad \text{Gl. 9}$$

Dabei gilt:

H = Trennstufenhöhe
 A = Eddy – Diffusion
 B = Longitudinaldiffusion
 C = Massenübergang
 \bar{u} = Lineargeschwindigkeit

Die Van-Deemter-Gleichung hängt von verschiedenen Diffusionsphänomenen ab.

Der Term A (Eddy-Diffusion) beschreibt die unterschiedlich langen Wege, die die Gasteilchen benötigen, um die Partikel der gepackten Säule zu umwandern. Dieser Diffusionseffekt tritt nur bei gepackten Säulen auf und sorgt dabei für eine Peakverbreiterung.

Term B (Longitudinaldiffusion) beschreibt die Diffusion der Analyten in alle Richtungen. Dieser Term ist für alle Kapillarsäulen relevant, da die Analyten von keinen Partikeln gestört werden. Die Diffusion in Richtung der Säulenachse sorgt für eine Peakverbreiterung. Bei leichten Gasen wie He und H₂ müssen höhere Strömungen eingestellt werden, um den Term klein zu halten, da bei diesen Gasen der Diffusionskoeffizient groß ist.

Die Longitudinaldiffusion ist proportional zur Aufenthaltszeit der Probe in der Säule und des Diffusionskoeffizienten D_M. Dieser spielt in der GC eine besonders wichtige Rolle, kann aber in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. High performance liquid chromatography - HPLC) vernachlässigt werden. D_M ist umso größer, je niedriger die Trägergasgeschwindigkeit ist, was wiederum einen entscheidenden Beitrag zur Peakverbreiterung liefert.

Der letzte Term beschreibt den Massentransport-Effekt, welcher auf die GC einen großen Einfluss hat. Dieser Effekt setzt sich additiv aus zwei Termen zusammen:

$$C * u = C_s * u + C_m * u \quad \text{Gl. 10}$$

C_s und C_m sind Massentransferkoeffizienten für die stationäre und mobile Phase. Da sich das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt, arbeiten chromatographische Säulen immer unter Nichtgleichgewichtsbedingungen. An der Front der Analytenzone ist der Analyt zu früh an der stationären Phase und wird dadurch früher von der mobilen Phase eluiert. Am Ende der Analytenzone wird der Analyt zu spät von der mobilen Phase eluiert, wodurch eine Peakvergrößerung entsteht. Die Verzögerung des Massentransfers an der stationären Phase wird mit dem Koeffizienten C_s beschrieben.

Abbildung 6 zeigt den Van-Deemter-Plot für die drei Trägergase N₂, He und H₂. In diesem Plot sind die Trennstufenhöhen (HTEP) gegen die mittlere Strömungsgeschwindigkeit (u) aufgetragen.

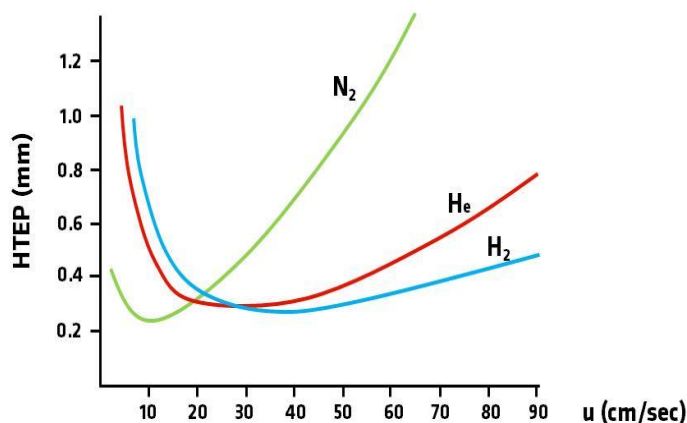


Abbildung 6: Van-Deemter-Plot [14]

In der Regel wird Helium als Trägergas verwendet, da es eine gute Auflösung liefert und im Gegensatz zu Wasserstoff nicht entflammbar oder explosionsgefährdet ist. Wie in Abbildung 6 zu erkennen, besitzt Helium im Vergleich zu Stickstoff einen größeren optimalen Arbeitsbereich. Für die Trennleistung ist außerdem entscheidend, dass das Minimum der H-u-Funktion so klein wie möglich ist. Dadurch sind die Trennstufen niedriger und die Trennstärke größer. Da gilt, dass sich bei niedriger Trennstufenhöhe, mehr Trennstufen auf der Säule befinden, was die Trennleistung erhöht. Das Minimum der Trennstufenhöhe von Helium befindet sich bei Strömungsgeschwindigkeiten von 25 – 40 cm/s, wohingegen diese bei Stickstoff nur von 9 bis ca. 12 cm/s liegt [10].

2.4.6 Funktionsweise

Die Aufgabe einer Trennsäule besteht darin, den aus mehreren Molekülararten bestehenden Probendampf in einzelne Komponenten aufzuteilen. Dabei wird ein Probenpfropf injiziert, welcher getrennt werden soll [11]. Die Injektion erfolgt bei der flüssigen oder gasförmigen Probe, über einen Injektor, mit einer Spritze.

Um eine gute Auftrennung zu erreichen, ist entscheidend, dass die Probenkonzentration nicht zu hoch ist und es dadurch nicht zu einer Überladung der Säule kommt. Auf der Säule werden die Substanzen gemäß ihren Polaritäten getrennt [11]. Verwendet werden entweder eine polare, unpolare oder bipolare Säule. Je nach Polarität werden die Stoffe zu unterschiedlichen Zeiten vom Detektor erfasst. Dies ist dadurch zu erklären, dass die unpolaren Stoffe von der stationären Phase stärker adsorbiert werden, als die polaren Stoffe.

Die Trennsäule befindet sich in einem Temperaturschrank, in dem die Säule auf die benötigten Temperaturen aufgeheizt werden kann. Die Temperatur hat Auswirkungen

auf das Gleichgewicht des Austauschs der Stoffe zwischen der mobilen und der stationären Phase. Bei Erhöhung der Temperatur liegt das Gleichgewicht eher in der mobilen Phase, dadurch kann die Trennung stark beeinflusst werden. Die gewählte Temperatur im Temperaturschrank hängt von den Siedepunkten der einzelnen Komponenten ab und kann isotherm, aber auch mittels eines Temperaturprofils während einer Messung ansteigen. Über einen solchen Temperaturgradienten lässt sich die Auflösung des resultierenden Chromatogramms verbessern. Der verwendete Temperaturbereich liegt meistens zwischen 50 und 300 °C, wobei die Genauigkeit der Temperatureinstellung bei 0,1 – 0,2°C liegt. Die Temperatursteigerungsrate liegt bei 0,2 – 10°C/min.

2.4.7 Detektoren

Die Detektoren sind zeitaufgelöst und unterscheiden sich in ihrer Detektionsart, die von den zu untersuchenden Analyten abhängig ist. Einige Beispiele für Detektoren und deren Anwendungsbereiche sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Verschiedene Detektoren und deren Einsatzgebiet [21]

Detektor	WLD	FID	TID	ECD	PID	HeD	FPD
Prinzip	Wärmeleitfähigkeit	Flammenionisation	Thermionisch	Elektroneneinfang	Photoionisation	Strahlungsionisation	Flammenemission
Detektierbar	alles	C-C; C-H	N; P	Cl, Br, NO ₂ , ...	alles	alles	S; P
Empfindlkt. Einheit	1000 mV ml/mg	0,01 A s/g	1 A s/g	<40 A s/g	<0,3 A s/g	<0,3 A s/g	0,1 A s/g
NWG [g/s]	1E-08	1E-11	1E-13	1E-14	1E-12	1E-12	1E-11
Linearität	1E+03	1E+07	1E+05	1E+04	1E+07	1E+04	1E+04
Messvol. [ml]	1	0,001	0,01	2	0,2	0,3	0,2
Trägergas	He	N ₂ u.a.	N ₂ u.a.	N ₂ u.a.	N ₂	He, reinst	N ₂

2.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine analytische Methode, welche die Massenselektion von Molekülen, Molekülfragmenten und Atomen zur Identifizierung nutzt. Dabei werden Ionen im Vakuum nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis (m/z) getrennt. Die Masse-Ladungstrennung ist spezifisch für jede einzelne Komponente.

Ein Massenspektrometer besteht aus einem Einlasssystem, einer Ionenquelle, Beschleunigungsplatten, einem Trennsystem (z.B. Quadrupol siehe Abbildung 7) und einer Verstärkung/Registrierung [7]. Ein Massenspektrometer kann mit verschiedenen chromatographischen Systemen, wie z.B. der GC oder HPLC, gekoppelt werden [15,7]. Als Einlasssystem kann daher auch ein chromatographisches Trennsystem dienen. In der Ionenquelle werden die Substanzen aus der gasförmigen Probe ionisiert und anschließend durch die Beschleunigungsplatten beschleunigt.

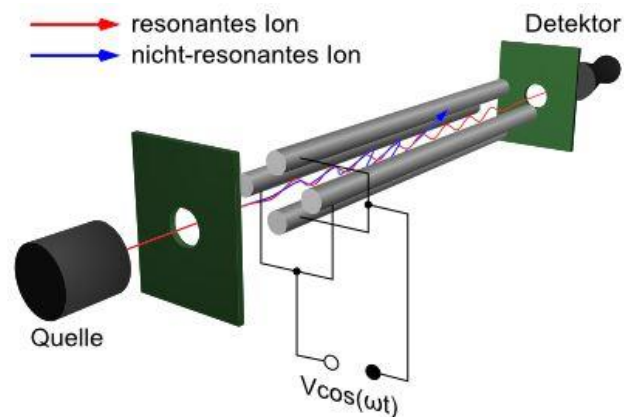


Abbildung 7: Aufbau eines Massenspektrometers mit Quadrupol [16]

Der Quadrupol (siehe 2.5.2) dient als Trennsystem für die Ionen. Mit dem sekundär Elektronenvervielfacher (SEV) als Detektor wird die Intensität der Ionen so verstärkt, dass diese als elektrisches Messsignal angezeigt werden können.

2.5.1 Ionenquelle

Die zu trennenden Ionen werden in einer Ionenquelle (siehe Abbildung 8) aus den neutralen Molekülen erzeugt. In der verwendeten Kopplungstechnik von GC und MS endet die GC Säule in der Ionenquelle und dient als Einlasssystem. Die benötigten Elektronen werden im Hochvakuum aus einem Glühdraht erzeugt, welcher meist aus Wolfram besteht. Anschließend werden sie im Spannungsfeld (meist 70 eV) der Ionenquelle beschleunigt.

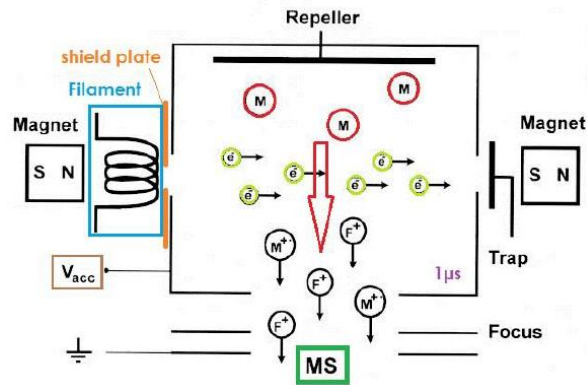


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Elektronenstoßionenquelle für das MS [17]

Durch die Kollision von Elektronen mit dem Analyten werden Elektronen rausgestoßen und es entstehen Radikalkationen, welche sofort in neutrale und ionisierte Bruchstücke zerfallen (siehe Abbildung 9). Die Ionen werden über Beschleunigungsplatten zum Quadrupol geschickt, wo sie nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) getrennt werden.

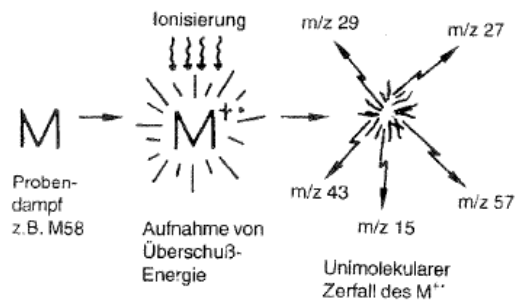


Abbildung 9: Erzeugung der Radikalkationen [18]

2.5.2 Quadrupol

Ein Quadrupol besteht aus vier parallel liegenden Metallstabelektroden (siehe Abbildung 10), bei denen jeweils zwei gleiche Pole gegenüberliegen.

Im Quadrupol können sich die Ionen bestimmter m/z je nach Stärke der anliegenden elektrischen Felder auf stabilen oder instabilen Flugbahnen bewegen [11]. Durch Variation der angelegten Spannung werden Ionen verschiedener Masse nacheinander auf stabile Flugbahnen gebracht und damit durch den Quadrupol gelassen. Sie werden also gefiltert – weshalb ein Quadrupol auch als Massenfilter bezeichnet werden kann.

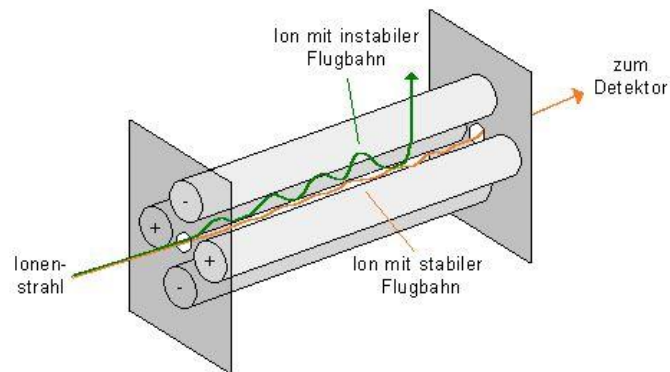


Abbildung 10: Skizze eines Quadrupolfilters [19]

Nach einigen Vereinfachungen lässt sich die Ionenbewegung für einen „Durchgang“ durch den Quadrupol durch das elektromagnetische Quadrupolfeld abschätzen als:

$$\frac{m}{z} = \frac{5,7 V}{\omega^2 r^2} \quad \text{Gl. 11}$$

Mit:

- m = Ionenmasse
- r = Quadrupolradius
- ω = Kreisfrequenz
- z = Ladungszahl

Die Auflösung eines Quadrupolmassenfilters ist demnach definiert durch:

$$\frac{\bar{m}}{\Delta m} = 0,05 \left(f_L \sqrt{\frac{m}{2 V_z}} \right)^2 \quad \text{Gl. 12}$$

Mit:

- f = angelegte Hochfrequenz
- L = Länge des Massenfilters
- V_z = Ionenenergie beim Eintritt in das Quadrupolfilter

Durch seine leichte Handhabung und den geringen Preis gehört der Quadrupol zu den wichtigsten Analysatoren in der massenspektrometrischen Praxis. Der Wartungsaufwand ist zwar gering, muss aber sehr sorgfältig durchgeführt werden, denn schon ein Fingerabdruck auf den Metallstäben kann durch den Fettfilm der Finger zu erheblichen Messfehlern führen. Dieser Analyser Typ findet besonders bei der Konstruktion von GC/MS- oder LC/MS-Geräten Anwendung. Einfache Versionen werden als massenselektive Detektoren angeboten [20].

2.6 Kalibrationstechniken

Für die Quantifizierung von Analyten wird eine geeignete Kalibration für das System benötigt. Es stehen dafür drei verschiedene Kalibrationstechniken zur Verfügung, die in verschiedenen analytischen Situationen zum Einsatz kommen. Dazu zählen die externe Kalibration, der interne Standard und die Standardaddition. Diese besitzen alle unterschiedlichen Vor- und Nachteile, die im Folgenden erläutert werden [21].

2.6.1 Externe Kalibration

Bei der externen Kalibration handelt es sich um eine Kalibrationsreihe von Standardlösungen. Hierbei werden aus dem für den Analyten erwarteten Konzentrationsbereich mindestens fünf verschiedene Analytkonzentrationen ausgewählt, welche äquidistant zueinander sind. Die Kalibrationslösungen werden gemessen und im Optimalfall ergibt sich eine lineare Kalibriergerade (Abbildung 11). Mit Hilfe der externen Kalibriergerade kann nun die Konzentration einer unbekanntes Probelösung bestimmt werden. Ein Vorteil ist, dass für eine Messreihe oder einen Messtag eine Kalibration ausreichend ist. Diese Kalibrationsmethode ist zwar sehr exakt, jedoch anfällig für Matrixeffekte oder problematisch bei komplexen Probenvorbereitungen. [21].

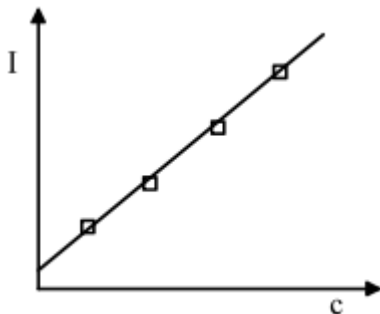


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Auftragung einer externen Kalibration mit einer Intensität gegenüber der Kalibrierkonzentrationen

2.6.2 Interner Standard

Beim internen Standard wird jeder Probe der Kalibrierreihe und der zu messenden Probe ein interner Standard als Referenz, in bekannter Menge und bekannter Konzentration, hinzugegeben. Für die Auswertung wird dann das Verhältnis der Intensitäten zwischen dem Analyten und dem internen Standard gegenüber der Konzentration aufgetragen. Wichtige Voraussetzung für den internen Standard ist, dass dieser inert gegenüber dem Analyten und anderen Komponenten in der Probe ist. Zudem, muss er ähnliche chemische und physikochemische Eigenschaften wie der Analyt haben. Wie in Abbildung 12 dargestellt, müssen beide Stoffe gut voneinander getrennt werden können.

Ein Nachteil dieser Kalibrierung ist der hohe Aufwand, da zu jeder Probe ein interner Standard hinzugefügt werden muss. Außerdem handelt es sich um eine 1-Punkt-Kalibrierung, welche nicht sehr genau ist. Vorteilhaft ist, dass Fehler bei einer komplexen Probenvorbereitung dadurch erkannt werden können, dass sich der bekannte interne Standard genauso wie der Analyt im Hinblick auf alle Schritte der Probenvorbereitung verhält. Aus dem gleichen Grund können auch Matrixeffekte reduziert werden [21]. Um den Nachteil mit der 1-Punkt-Kalibrierung zu kompensieren, kann diese Methode auch mit der externen Kalibrierung kombiniert werden. Dies wurde auch in der Arbeit durchgeführt und wird in Abschnitt 3.3.1 näher erläutert.

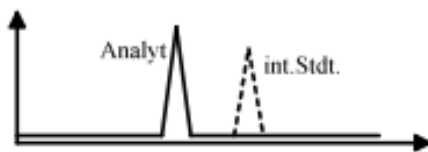


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Kalibrierung mittels internen Standards

2.6.3 Standardaddition

Bei der Standardaddition wird zu der Probe eine bekannte Menge eines Standards hinzugefügt. Optimal sind zwei Additionsschritte, da sich die Signalstärke, wie in Abbildung 13 dargestellt, erhöht. Weitere Additionen würden die Genauigkeit nicht erheblich verbessern. Für die Auswertung wird die verbindende Gerade der Signale und der Schnittpunkt mit der X-Achse verbunden und ergibt die Konzentration des Analyten in der Probe. Der Vorteil dieser Methode ist der Wegfall von Matrixeffekten. Nachteilig sind der hohe Aufwand aufgrund der vielen Messungen, die aufwändige Probenvorbereitung und eine fehlende Genauigkeit im Vergleich zur externen Kalibration [21].

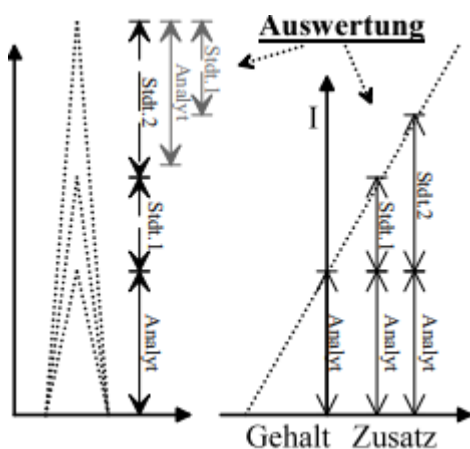


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Kalibrierung über eine Standardaddition

3 Methodenentwicklung

3.1 Versuchsplan

Im folgenden Abschnitt wird das Vorgehen bei der Methodenentwicklung für die Aerogelsynthese erläutert.

Begonnen wird mit der qualitativen Untersuchung von möglichen Edukten einer Aerogelsynthese (im folgenden Analyten genannt), um deren Trennbarkeit zu überprüfen, damit im nächsten Schritt die Reproduzierbarkeit der Trennung ermittelt werden kann. Hierfür wird eine fünffache Bestimmung durchgeführt. Zu den Analyten, Resorcin und 1,3,5-Trimethoxybenzol, wird dann Benzylalkohol, 3-Methoxyphenol und 1,3-Dimethoxybenzol hinzugefügt, um die Korrelation der Messerwerte zwischen diesen zu bestimmen. Die, zu den Analyten hinzugefügten, Stoffe sollen dann auf ihre Eignung als interner Standard für die Kalibration überprüft werden. Hierfür wird das Verhältnis der Peakflächen von Resorcin mit Benzylalkohol, Resorcin mit 3-Methoxyphenol und 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol bestimmt. Für die Kalibration können zwei verschiedene Füllmaterialien für den Liner – Glaswolle und Carbofritte – in Betracht gezogen werden. Nach der Entwicklung einer geeigneten Kalibration kann dann die Untersuchung der Aerogelsynthese folgen.

Entscheidend ist zunächst die Entwicklung einer geeigneten Probenvorbereitung, um messbare Proben für die GC-MS zu erhalten. Damit die Linearisierung des Konzentrationsverlaufs durchgeführt werden kann, wird zunächst eine Bestimmung des Konzentrationsverlaufs des Edukts durchgeführt. Diese ist Voraussetzung für die Bestimmung der Reaktionsordnung. Mithilfe der Linearisierung des Konzentrationsverlaufs, wird dann die Reaktionsordnung bestimmt. So kann über das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden.

3.2 Qualitative Untersuchungen

3.2.1 Untersuchung der Trennbarkeit der zur Verfügung stehenden Stoffe

Der erste Sachverhalt, der hinsichtlich der Methodenentwicklung geklärt werden musste, war die Ermittlung der chromatographischen Trennbarkeit aller, für die Untersuchung der Synthese, verfügbaren Stoffe. Hierfür wurde zunächst eine Kombination, von Benzylalkohol, 3-Methoxyphenol und Resorcin mittels fünffacher Bestimmung mit der GC-MS untersucht. Die gute Trennbarkeit kann dem Chromatogramm in Abbildung 14 entnommen werden. Die qualitative Analyse zeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Intensitäten von Resorcin nicht gegeben ist. Dies wird ab Abschnitt 3.2.2 genauer untersucht.

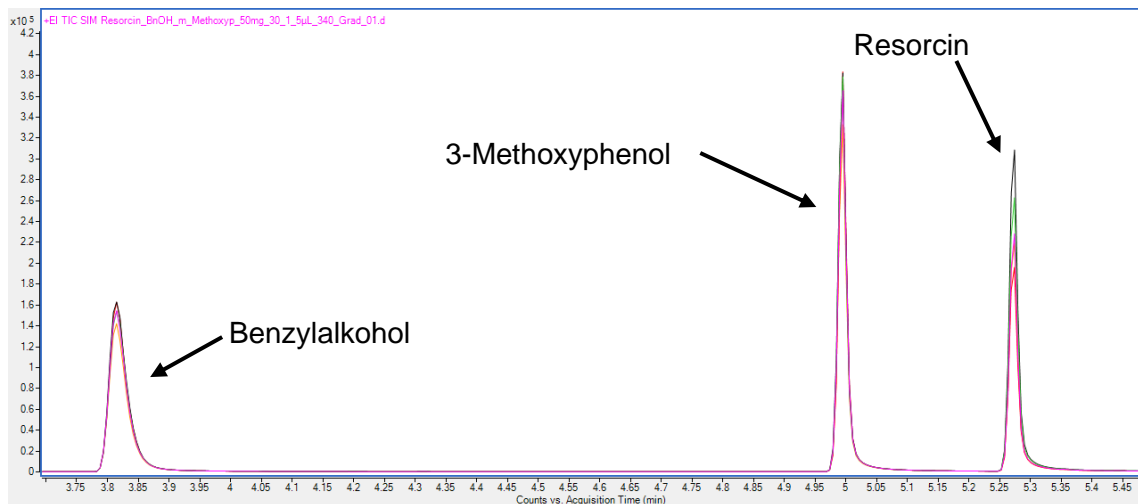


Abbildung 14: GC-MS Chromatogramm der Chemikalien und deren Retentionszeiten von Benzylalkohol (3,822 min), 3-Methoxyphenol (4,994 min) und Resorcin (5,276 min)

In Abbildung 15 befindet sich das Chromatogramm zur Kombination von 1,3-Dimethoxybenzol und 1,3,5-Trimethoxybenzol. Das Chromatogramm zeigt für 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol eine gute Trennbarkeit. Die Reproduzierbarkeit der Trennung ist jedoch wie bei Resorcin bei 1,3,5-Trimethoxybenzol über fünf Messungen nicht gegeben. Die Reproduzierbarkeit der Trennung wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

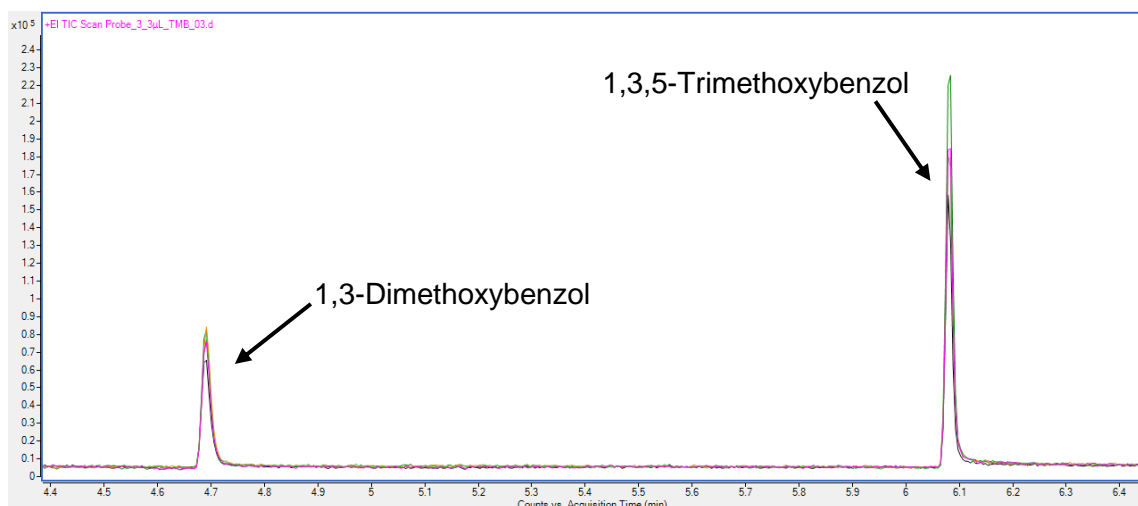


Abbildung 15: GC-MS Chromatogramm der Chemikalien und deren Retentionszeiten von 1,3-Dimethoxybenzol (4,701 min) und 1,3,5-Trimethoxybenzol (6,083 min)

3.2.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Trennung der möglichen Analyten

Da die Trennbarkeit für beide Analyten nachgewiesen werden konnte, wird nun die Reproduzierbarkeit dieser Trennungen untersucht.

In Abbildung 16 sind die Messwerte einer fünffachen Bestimmung graphisch mit den tabellierten Werten aus Tabelle 2 aufgetragen. Diese Messwerte zeigen eine deutliche Schwankung mit einem großen prozentualen Fehler von 31,3 %. Da es sich hierbei um einen sehr großen Fehler handelt, wurde sich dazu entschieden in Abschnitt 3.2.3 die Messwerte von Resorcin mit anderen Substanzen zu vergleichen, um eine mögliche Ursache für diesen Fehler zu finden.

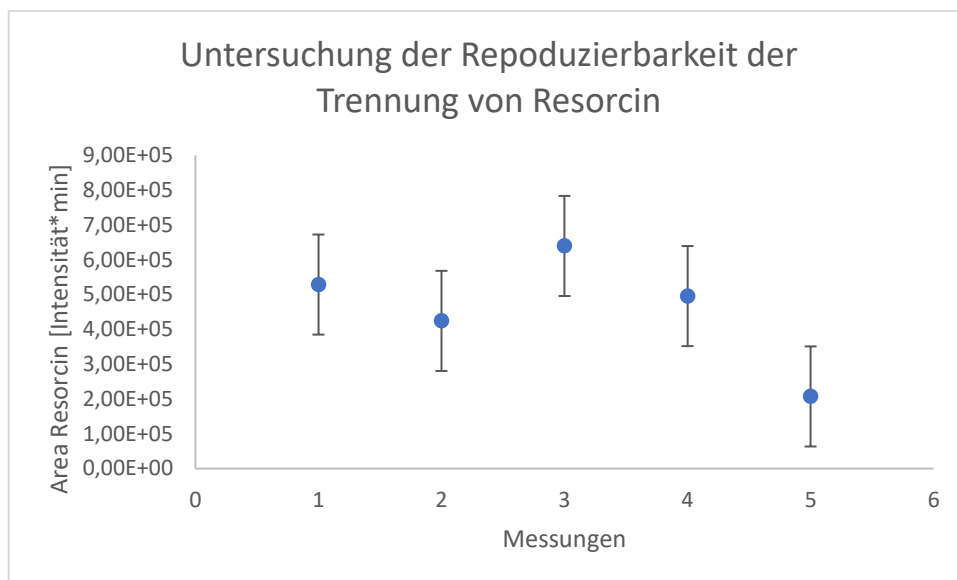


Abbildung 16: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Trennung von Resorcin über eine Messreihe mit $n = 5$

Tabelle 2: Messwerte der Reproduzierbarkeit der Trennbarkeit von Resorcin

Resorcin	Messwerte [Intensität*min]
Messung 1	528791
Messung 2	424364
Messung 3	639665
Messung 4	495656
Messung 5	207296
Mittelwert	459154
Stabw.	143811
%Stabw.	31,3 %

Abbildung 17 zeigt große Abweichungen der Messwerte von 1,3,5-Trimethoxybenzol über eine fünffache Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Trennung. Die prozentuale Standardabweichung bei der Bestimmung der Reproduzierbarkeit von 1,3,5-Trimethoxybenzol beträgt 38,8 %, diese wurde aus den in Tabelle 3 dargestellten Werten berechnet. Wie bei Resorcin war auch bei dieser Messung der Fehler zu hoch, weswegen 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol gemessen wurde. Die Ergebnisse hiervon werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

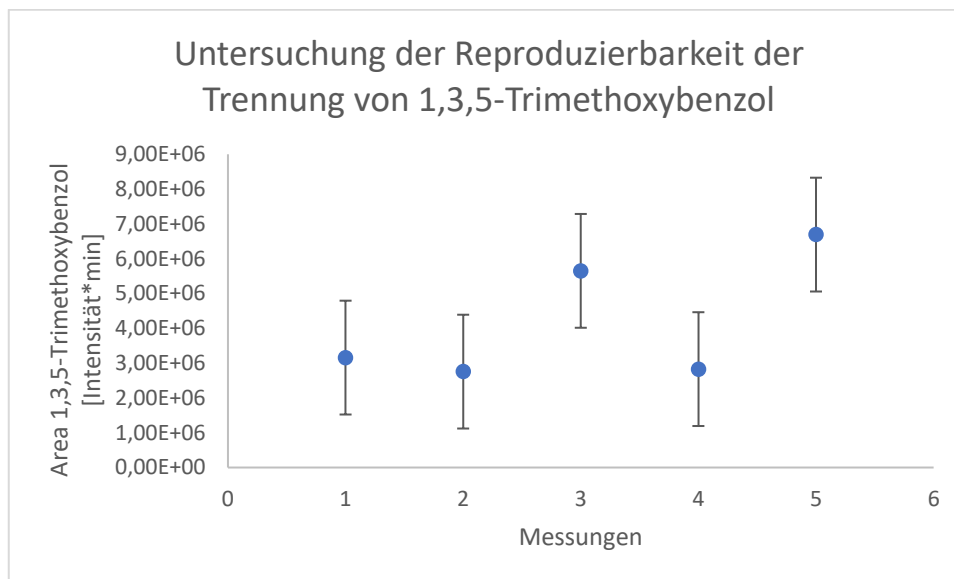


Abbildung 17: Untersuchung der Reproduzierbarkeit von 1,3,5-Trimethoxybenzol über eine Messreihe mit $n = 5$

Tabelle 3: Messwerte der Reproduzierbarkeit der Trennbarkeit von 1,3,5-Trimethoxybenzol

1,3,5-Trimethoxybenzol	Messwerte [Intensität*min]
Messung 1	3158493
Messung 2	2755528
Messung 3	5650561
Messung 4	2827488
Messung 5	6692186
Mittelwert	4216851
Stabw.	1635159
%Stabw.	38,8 %

3.2.3 Untersuchung der Korrelation der Messwerte der Analyten mit Benzylalkohol, 3-Methoxyphenol und 1,3-Dimethoxybenzol

Für die Untersuchung der starken Streuung der Messwerte, wurden mit den Analyten Resorcin und 1,3,5-Trimethoxybenzol, andere Stoffe mit vermessen. Hierbei wurde auf eine chemische Ähnlichkeit zum Analyten und das Nichtvorhandensein in der Probe geachtet. Zur Verfügung standen für Resorcin lediglich Benzylalkohol und 3-Methoxybenzol, welche für einen ersten Vergleich zwar ausreichten, jedoch aufgrund der unterschiedlichen Molekülbeschaffenheit nicht optimal waren.

Für 1,3,5-Trimethoxybenzol stand 1,3-Dimethoxybenzol als interner Standard zur Verfügung, welches sich als sehr gut passend für den Analyten erwies.

In Abbildung 18 wurden die Resultate der Messwerte aus Tabelle 4 von Resorcin mit dem Benzylalkohol gegenübergestellt. Die Messpunkte zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, weswegen die Schwankungen mit der hohen prozentualen Abweichung auf das Injektionssystem oder den Detektor zurückgeführt werden können.

Als nächstes wird in Abschnitt 3.2.4 das Verhältnis der Messpunkte von Resorcin zu Benzylalkohol gegenübergestellt, um zu überprüfen, ob dieses reproduzierbarer ist, als die Einzelmessungen.

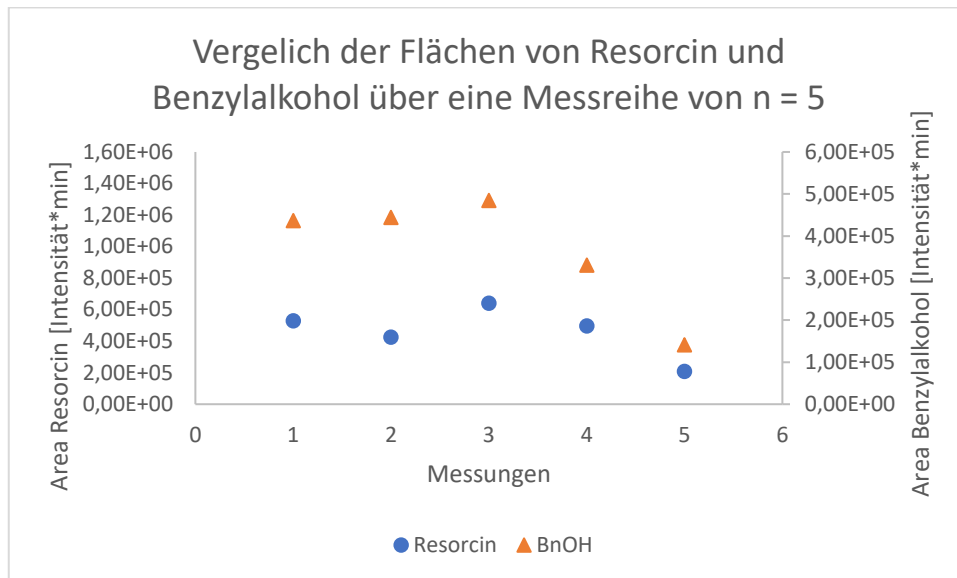


Abbildung 18: Untersuchung der Messschwankung von Resorcin mit Benzylalkohol zum Vergleich über eine Messreihe von $n = 5$

Tabelle 4: Messwerte von Resorcin und Benzylalkohol für die Untersuchung der Messschwankungen der Messwerte

Komponente	Resorcin	Benzylalkohol
	Messwerte [Intensität*min]	Messwerte [Intensität*min]
Messung 1	528791	436700
Messung 2	424364	444321
Messung 3	639665	484085
Messung 4	495656	330446
Messung 5	207296	141224
Mittelwert	459154	367355
Stabw.	143811	123981
%Stabw.	31,3 %	33,8 %

In Abbildung 19 wird gezeigt, dass sich die Messpunkte für 3-Methoxybenzol und Resorcin, wie auch bei Benzylalkohol und Resorcin, ähnlich verhalten. Bei Messpunkt vier und fünf konnte sogar ein korrelierendes Verhalten nachgewiesen werden. Daher kann angenommen werden, dass 3-Methoxyphenol eine gute Möglichkeit bietet die

Schwankungen und Fehler bei der Messung der Reproduzierbarkeit der Trennung zu verringern. Sollte sich diese Annahme in Abschnitt 3.2.4 bestätigen, so könnte 3-Methoxyphenol als interner Standard für die Kalibration von Resorcin genutzt werden. Tabelle 5 zeigt die ermittelten Messwerte.

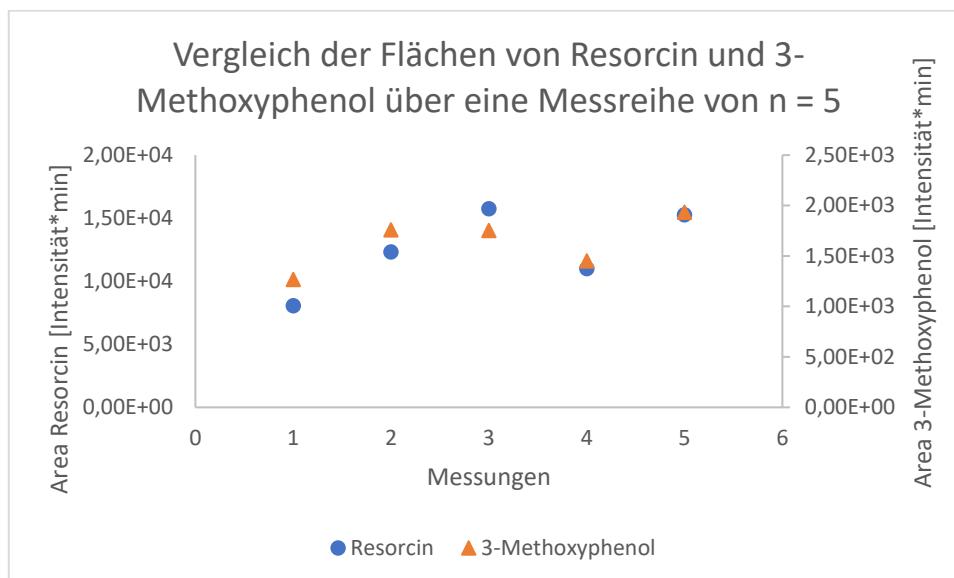


Abbildung 19: Untersuchung der Messschwankung der Peakfläche von Resorcin mit 3-Methoxyphenol über eine Messreihe von $n = 5$

Tabelle 5: Messwerte von Resorcin und 3-Methoxyphenol für die Untersuchung der Messschwankungen der Messwerte

Komponente	Resorcin	3-Methoxyphenol
	Messwerte [Intensität*min]	Messwerte [Intensität*min]
Messung 1	8053	1269
Messung 2	12332	1759
Messung 3	15747	1753
Messung 4	11011	1451
Messung 5	15285	1934
Mittelwert	12486	1633
Stabw.	2840	239
%Stabw.	22,7 %	14,7 %

Der Vergleich von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol (vgl. Abbildung 20) zeigt, dass sich beide Stoffe über fünf Messungen gleich verhalten. Die Messungen eins und zwei sind in diesem Fall sogar identisch. Aufgrund dieses Verhaltens in Verbindung der großen chemischen Ähnlichkeit, könnte das 1,3-Dimethoxybenzol als interner Standard für die Kalibrierung des 1,3,5-Trimethoxybenzols verwendet werden. Zusätzlich müsste hierfür die Untersuchung des Verhältnisses der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol zu 1,3-Dimethoxybenzol eine deutlich geringere prozentuale

Abweichung aufweisen, als die von der Einzelmessung des 1,3,5-Trimethoxybenzols, dies wird in Abschnitt 3.2.4 behandelt.

Die ermittelten Messwerte werden in Tabelle 6 dargestellt.

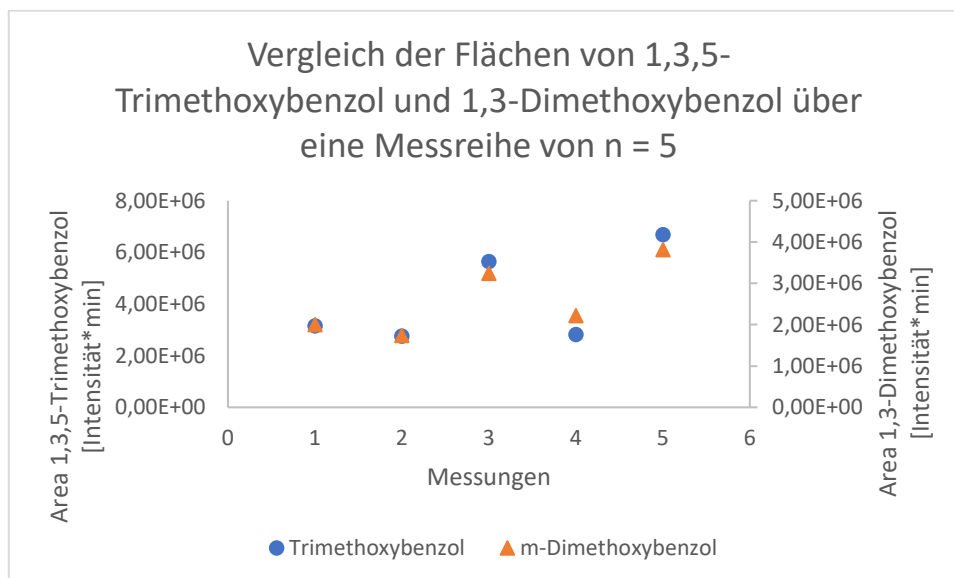


Abbildung 20: Untersuchung der Messschwankung von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol zum Vergleich über eine Messreihe von $n = 5$

Tabelle 6: Messwerte von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol für die Untersuchung der Messschwankungen der Messwerte

Komponente	1,3,5-Trimethoxybenzol	1,3-Dimethoxybenzol
	Messwerte [Intensität*min]	Messwerte [Intensität*min]
Messung 1	3158493	2007053
Messung 2	2755528	1742487
Messung 3	5650561	3243929
Messung 4	2827488	2220024
Messung 5	6692186	3814866
Mittelwert	4216851	2605672
Stabw.	1635159	790149
%Stabw.	38,8 %	30,3 %

3.2.4 Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse der Peakflächen für eine Kalibration

Für eine Kalibration mittels internen Standards wird eine geeignete Substanz benötigt. Sie muss chemisch inert gegenüber dem Analyten sein, zudem ähnliche chemische und physikochemische Eigenschaften wie der Analyt aufweisen, eine bekannte Konzentration haben, außerdem gut vom Analyten trennbar sein und nicht mit anderen Peaks bzw. Komponenten überlagern. Hierfür wurden im Folgenden die Analyten mit

möglichen Substanzen, welche als interner Standard verwendet werden könnten, untersucht.

In Abbildung 21 wird das Verhältnis zwischen Resorcin und Benzylalkohol graphisch dargestellt. Es kann nicht von einem signifikanten Unterschied der Werte ausgegangen werden, da sich die Fehlerbalken der Messpunkte überschneiden. Die prozentuale Abweichung ist deutlich auf 15,3 % gesunken, damit wäre eine Kalibrierung über den internen Standard möglich. Die für die graphische Auftragung verwendeten Messwerte befinden sich in Tabelle 7, hierfür wurden die Werte der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und Benzylalkohol verwendet.

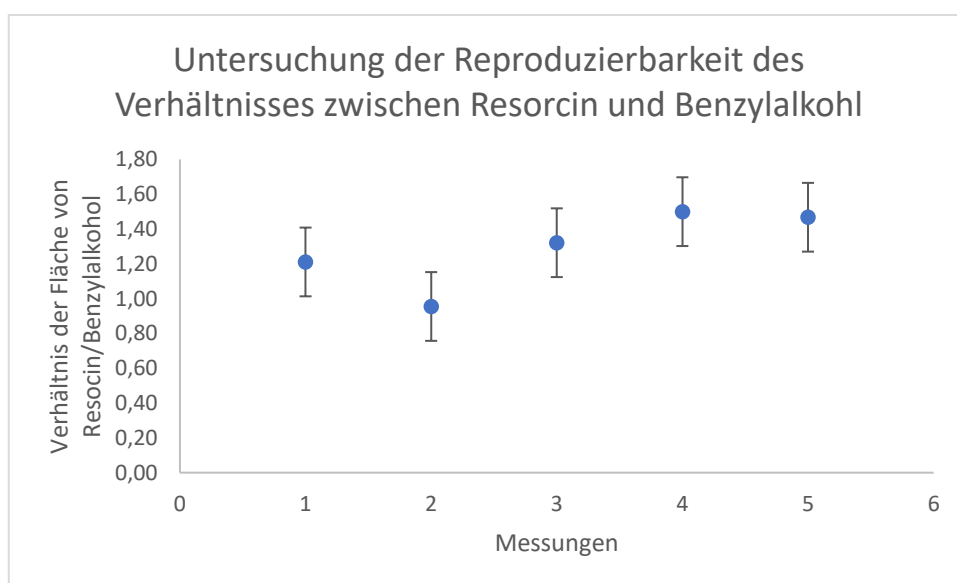


Abbildung 21: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse zwischen Resorcin und Benzylalkohol für eine mögliche Kalibrierung über eine Messreihe mit $n = 5$

Tabelle 7: Messwerte der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/Benzylalkohol

	Verhältnis der Peakfläche von Resorcin/Benzylalkohol
Messung 1	1,21
Messung 2	0,96
Messung 3	1,32
Messung 4	1,50
Messung 5	1,47
Mittelwert	1,29
Stabw.	0,20
%Stabw.	15,3 %

Durch Abbildung 22 wird deutlich, dass bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Resorcin und 3-Methoxyphenol die Abweichung stark verringert werden konnte.

Die prozentuale Standardabweichung bei der Bestimmung der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol beträgt 11,7 %. Diese Abweichung ist geringer als bei der Verhältnisuntersuchung von Resorcin zu Benzylalkohol, weswegen 3-Methoxyphenol für eine Kalibration von Resorcin eine bessere Wahl wäre als Benzylalkohol. In der Tabelle 8 sind die Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol von der fünffachen Bestimmung aufgelistet.

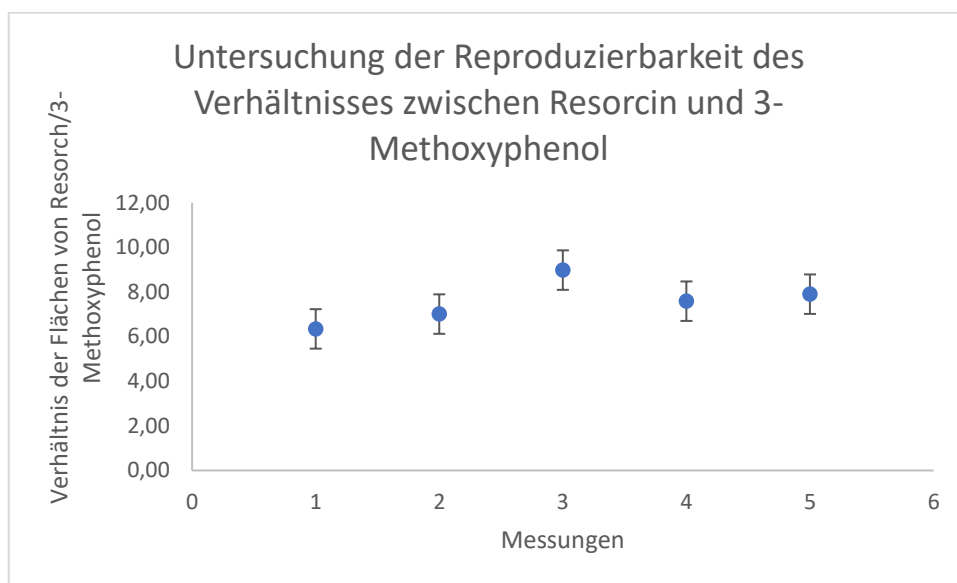


Abbildung 22: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse zwischen Resorcin und 3-Methoxyphenol für eine mögliche Kalibration über eine Messreihe mit $n = 5$

Tabelle 8: Messwerte der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/3-Methoxybenzol

	Verhältnis der Peakfläche von Resorcin/3-Methoxyphenol
Messung 1	6,35
Messung 2	7,01
Messung 3	8,98
Messung 4	7,59
Messung 5	7,90
Mittelwert	7,57
Stabw.	0,89
%Stabw.	11,7 %

Die graphische Auftragung des Verhältnisses der Peakflächen zwischen 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol zeigt in Abbildung 23 ebenfalls eine deutliche Verringerung der prozentualen Abweichung in Bezug auf die Einzelmessung

von 1,3,5-Trimethoxybenzol. Mit 10,9 % ist die Abweichung geringer als bei Resorcin mit Benzylalkohol und 3-Methoxyphenol. Dementsprechend ist die Kombination aus 1,3-Dimethoxybenzol als interner Standard und dem 1,3,5-Trimethoxybenzol als Analyt den anderen Kombinationen vorzuziehen. Die, für die graphische Darstellung verwendeten Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol, sind in Tabelle 9 dargestellt.

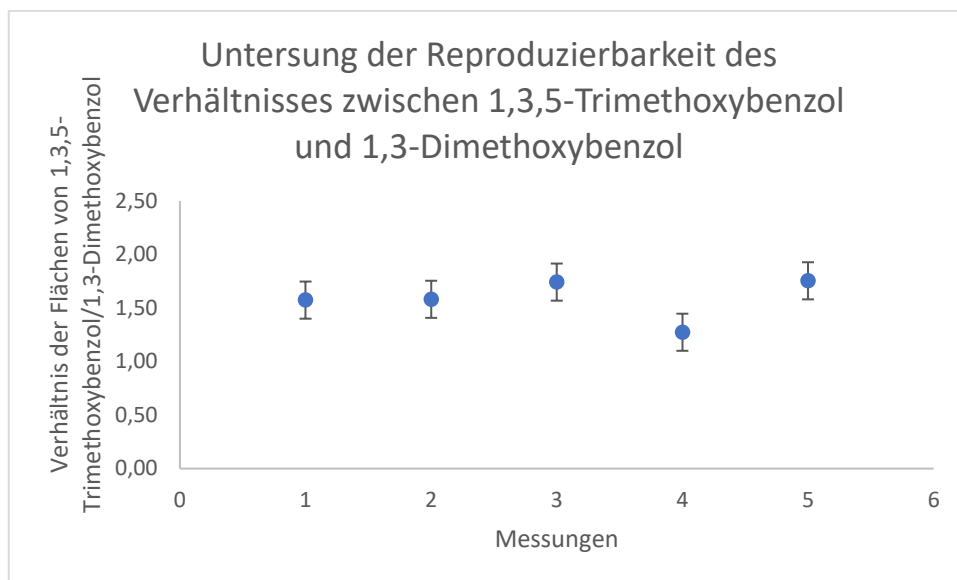


Abbildung 23: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse zwischen 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol für eine mögliche Kalibration über eine Messreihe mit $n = 5$

Tabelle 9: Messwerte der Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol/1,3-Dimethoxybenzol

	Verhältnis der Peakfläche von 1,3,5-Trimethoxybenzol/1,3- Dimethoxybenzol
Messung 1	1,57
Messung 2	1,58
Messung 3	1,74
Messung 4	1,27
Messung 5	1,75
Mittelwert	1,58
Stabw.	0,17
%Stabw.	10,9 %

Aufgrund der geringeren prozentualen Abweichung des Verhältnisses der Peakflächen von Resorcin zu 3-Methoxyphenol (mMetPh), als bei Resorcin und Benzylalkohol (BnOH) wurde sich für die Untersuchung der Kalibration für 3-Methoxybenzol als interner

Standard für Resorcin entschieden. Beim 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) wurde das 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) als interner Standard gewählt, da auch hier das Verhältnis der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol zu 1,3-Dimethoxybenzol am geringsten war. Die, für die Entscheidung relevanten, Abweichungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Verhältnisse von Analyten und internem Standard mit deren prozentualen Abweichungen

	Resorcin/BnOH	Resorcin/mMetPH	TMB/DMB
Mittelwert	1,29	7,57	1,58
Stabw.	0,20	0,89	0,17
%Stabw.	15,3%	11,7%	10,9%

3.3 Kalibration

3.3.1 Wahl der Kalibrationstechnik

Für eine optimale Quantifizierung ist eine geeignete Kalibrationstechnik entscheidend. Für diese Arbeit standen zwei Kalibrationstechniken zur Auswahl, zum einen die externe Kalibration, zum anderen die Kalibration über einen internen Standard.

Wie bereits in Abschnitt 2.6.1 dargestellt ist, ist die externe Kalibration zwar sehr genau, bereitet aber Schwierigkeiten bei einer komplexen Probenvorbereitung, weswegen dann der interne Standard zu Kalibration vorzuziehen wäre (vgl. Abschnitt 2.6.2). Aufgrund der dargestellten Vor- und Nachteile beider Kalibrationstechniken wurde sich dazu entschieden beide miteinander zu kombinieren. So konnte eine optimale Kalibration gewährleistet werden, die zeitgleich genau ist und die komplexe Probenvorbereitung hinsichtlich der fehlenden Genauigkeit ausgleicht. Daher wurde für beide Kalibrationen eine Kalibrierreihe mit äquidistanten Konzentrationen erstellt. Ergänzt wurde dies durch das hinzugeben eines internen Standards zu jeder Probe, sodass die Konzentration über das Verhältnis von internem Standard zum Analyten ermittelt werden konnte. Aus diesen Resultaten wurde dann die Kalibrierreihe erstellt.

3.3.2 Kalibration mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Kalibration von Resorcin

Für die Kalibration von Resorcin mit 3-Methoxybenzol als internen Standard konnte gezeigt werden, wie in Abbildung 24 zu sehen, dass keine gute Linearität vorliegt. Die Linearität ist deswegen von besonderer Wichtigkeit bei der Kalibration, da nicht viele Kalibrationspunkte für eine gute Interpolation benötigt werden. Im Vordergrund steht daher die Kalibration eines Analyten mit einer sehr guten Linearität der Kalibriergeraden. Dies wird von Resorcin mit 3-Methoxyphenol und der Glaswolle als Füllmaterial für den

Liner nicht erfüllt. Die Mittelwerte der fünffachen Bestimmung für die Kalibrierlösungen befinden sich in Tabelle 11.

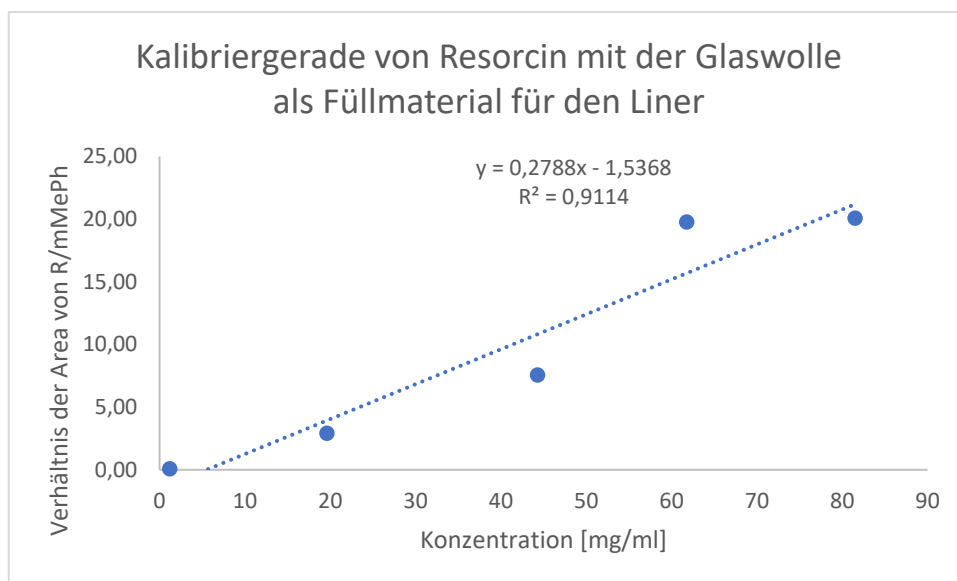


Abbildung 24: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol (mMePh) mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 11: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/3-Methoxyphenol		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
1,19	0,08	0,01	11,34 %
19,62	2,91	0,67	23,12 %
44,28	7,57	0,89	11,70 %
61,77	19,78	2,31	11,67 %
81,52	20,08	1,60	7,97 %

Im Datenanhang (2) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Kalibration von 1,3,5-Trimethoxybenzol

Im Vergleich zum Resorcin zeigt das 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol in Abbildung 25 eine deutlich bessere Linearität. Die Kalibriergerade zeigt, dass 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol aufgrund der Linearität für eine Kalibration deutlich besser geeignet ist, als die Kalibration von Resorcin mit Glaswolle als Füllmaterial für den Liner. Die ermittelten Mittelwerte aus einer fünffachen Bestimmung für die einzelnen Kalibrierlösungen befinden sich in Tabelle 12.

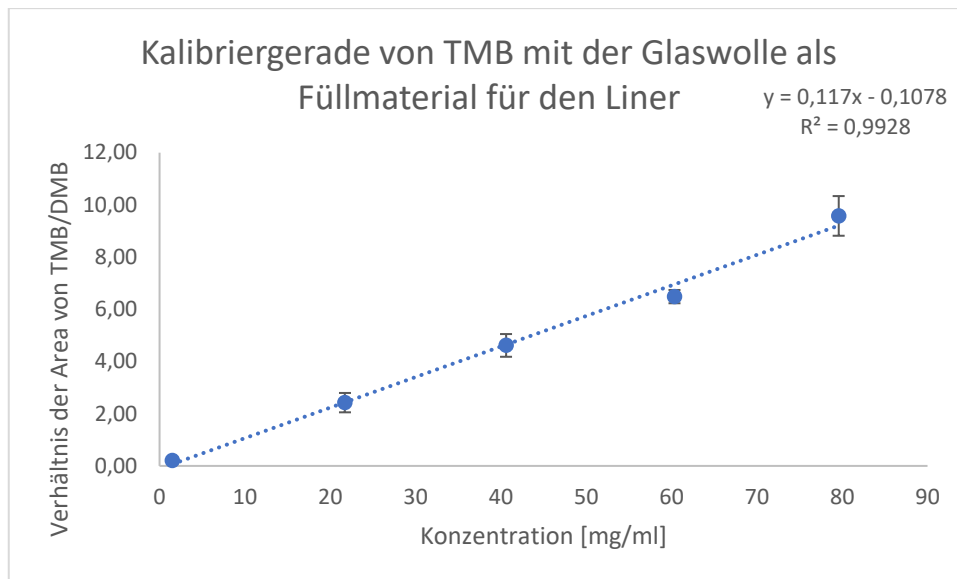


Abbildung 25: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) und 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 12: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/3-Methoxyphenol		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
1,49	0,20	0,06	30,42 %
21,73	2,42	0,37	15,30
40,60	4,62	0,44	9,43
60,35	6,49	0,25	3,93
79,58	9,58	0,76	7,94

Im Datenanhang (3) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

3.3.3 Kalibration mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Kalibration von Resorcin:

Die Carbofritte als ein anderes Füllmaterial für den Liner führte nicht zu einer Verbesserung der Kalibrationsfähigkeit von Resorcin mit 3-Methoxyphenol. Dies zeigt die Kalibriergerade in Abbildung 26, die eine deutlich schlechtere Linearität aufweist. Zudem zeigen auch die bestimmten Messwerte aus Tabelle 13 enorme prozentuale Standardabweichungen.

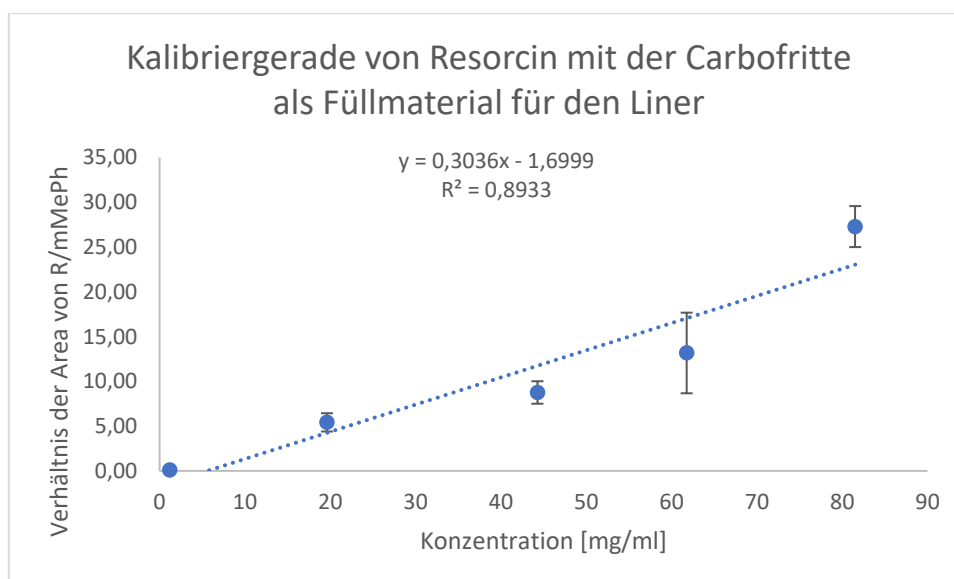


Abbildung 26: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol (mMePh) mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 13: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/3-Methoxyphenol		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
1,19	0,43	0,35	81,35 %
19,62	8,44	1,84	21,82 %
44,28	13,11	2,11	16,07 %
61,77	27,71	7,30	26,32 %
81,52	42,23	9,60	22,74 %

Im Datenanhang (2) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Kalibration von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB):

Die Kalibriergerade von TMB mit der Carbofritte als Füllmaterial des Liners (Abbildung 27) besitzt eine gute Linearität und geringere Fehler der einzelnen Messwerte, was ebenso auf die Glaswolle zutrifft. Ähnlich wie bei der Glaswolle liegt bei der höchsten Konzentration der Fehler bei 7,79 % (vgl. Tabelle 14). Anhand von Abbildung 25 und Abbildung 27 zeigt sich, dass die Kalibrierung von TMB mit beiden Füllmaterialien für den Liner möglich ist, aber bei Glaswolle minimal besser verläuft.

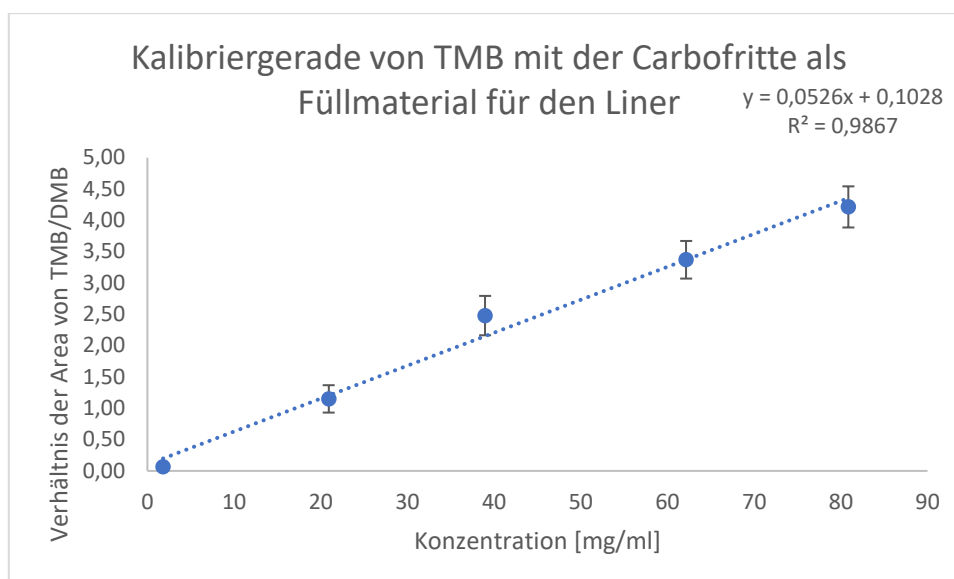


Abbildung 27: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) und 1,3-Dimethoxybenzol mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 14: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/3-Methoxyphenol		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
1,80	0,06	0,02	28,50 %
20,91	1,15	0,22	19,01 %
38,96	2,48	0,31	12,67 %
62,16	3,37	0,30	8,91 %
80,87	4,21	0,33	7,79 %

Im Datenanhang (3) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Die dargestellten Ergebnisse zeigten, dass sich TMB mit beiden untersuchten Füllmaterialien des Liners im Injektor kalibrieren lässt. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass DMB in Kombination mit TMB eine geeignete Stoffkombination für einen internen Standard ist.

Im direkten Vergleich der Kalibration von TMB mit der Kalibration von Resorcin und 3-Methoxyphenol konnte keine ähnliche Eignung von Resorcin für die Kalibration nachgewiesen werden.

Hinsichtlich des vorgegebenen Umfangs und dem zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnte nur eine Aerogelsynthese untersucht werden, weswegen sich aufgrund der ermittelten Erkenntnisse hinsichtlich der Kalibrierbarkeit für eine Synthese mit 1,3,5-

Trimethoxybenzol entschieden wurde. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch 1,3,5-Trimethoxybenzol betrachtet.

3.3.4 Optimierung des Injektionsvolumens

Die Optimierung des Injektionsvolumens ist an dieser Stelle der Arbeit, deswegen von besonderer Bedeutung, da sich durch falsche Injektionsvolumina ungenaue Messungen ergeben können. Wird bspw. ein zu geringes Volumen verwendet, so kann über die Spritze bereits ein erhöhter Fehler in das System gebracht werden. Bei der Verwendung eines zu großen Volumens hingegen, könnte die Säule überladen werden, was die Trennbarkeit der Stoffe negativ beeinflussen kann.

Aus diesem Grund wurden die Injektionsvolumina 1 μL , 2 μL , 3 μL , 4 μL und 5 μL untersucht, da diese die durch den Agilent Autosampler bei einer 10 μL Spritze vorgegeben sind. Für die Bestimmung des Injektionsvolumens wurde eine Lösung mit definierter Konzentration von 1,3,5-Trimethoxybenzol hergestellt und mit den unterschiedlichen Volumina vermessen. So konnte das optimale Injektionsvolumen bestimmt werden (vgl. Tabelle 15). Verwendet wurden als Füllmaterialien für den Liner die gut funktionierende Glaswolle und zum Vergleich die Carbofritte die weniger gut geeignet ist.

Tabelle 15: Vergleich der Ermittlung der Konzentration von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit verschiedenen Füllmaterialien im Liner

Injektionsvolumen	1 μL	2 μL	3 μL	4 μL	5 μL
1,3,5-Trimethoxybenzol mit der Glaswolle als Füllmaterial					
Soll-Konzentration	51,96	51,96	51,96	51,96	51,96
Ist-Konzentration	45,69	46,46	48,25	48,28	46,86
Differenz	-6,27	-5,50	-3,71	-3,68	-5,10
%Stabw.	12,20%	7,34%	6,07%	2,71%	2,72%
1,3,5-Trimethoxybenzol mit der Carbofritte als Füllmaterial					
Soll-Konzentration	51,38	51,38	51,38	51,38	51,38
Ist-Konzentration	32,49	29,58	36,16	32,57	41,98
Differenz	-18,89	-21,80	-15,22	-18,81	-9,40
%Stabw.	7,38%	8,50%	7,66%	6,07%	8,37%

Die Soll-Konzentration in Tabelle 15 ist die Konzentration, welche über die Einwaage berechnet wurde. Die Ist-Konzentration aus Tabelle 15, ist die mit der GC-MS gemessene Konzentration zur Ermittlung des optimalen Injektionsvolumens.

Die ermittelten Daten zeigen für das Injektionsvolumen im Zusammenhang mit den Füllmaterialien Glaswolle und Carbofritte wiederum, dass Glaswolle als Füllmaterial für den Liner zur Untersuchung von TMB geeigneter ist als die Carbofritte.

Die erhobenen prozentualen Abweichungen bewegen sich in einem niedrigen Bereich. Die bestimmten Konzentrationen unterscheiden sich bei den Verschiedenen Injektionsvolumina, wobei die größte Präzision bei der Glaswolle mit einem Injektionsvolumen von 4 μl nachgewiesen wurde. Trotz der geringeren prozentualen Abweichung bei 4 μL , wurde sich für 3 μl als Injektionsvolumen entschieden. Hintergrund für diese Entscheidung war der Anspruch, dass eine Überladung der Säule durch eine zu große Injektion verhindert werden sollte.

An dieser Stelle ist die Entwicklung der Kalibration abgeschlossen. Die prozentualen Abweichungen der Verhältnisse der Peakflächen von Analyten und internem Standard erwiesen sich bei Resorcin mit 3-Methoxyphenol als signifikant höher als bei 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol als internem Standard. Des Weiteren konnte für Resorcin für den linearen Zusammenhang der Messwerte der Kalibrationsreihe nur ein Bestimmtheitsmaß von 0,9114 bei der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner und 0,8933 bei der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner erreicht werden, was im Verhältnis zu TMB mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9928 bei der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner und 0,9867 bei der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner deutlich schlechter ist, sodass Resorcin für eine weitere Untersuchung ausgeschlossen wurde.

Diese Ergebnisse weisen außerdem für 1,3,5-Trimethoxybenzol das 1,3-Dimethoxybenzol als einen geeigneten internen Standard für eine Kalibration aus. Sodass sich für die Aerogelsynthese mit TMB als Edukt entschieden wurde. Für TMB wurde dann ein optimales Injektionsvolumen von 3 μl ermittelt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden nur Kalibrationslösungen vermessen, daher werden für die Konzentrationsbestimmung der Aerogelsynthese weiterhin beide Liner untersucht, damit überprüft werden kann, ob Matrixeffekte die Genauigkeit der Ergebnisse beeinflussen.

An diese Erkenntnisse schließt nun die Ermittlung des Konzentrationsverlauf von TMB bei 25, 35 und 60°C in Abschnitt 3.4 an. Durch die Linearisierung des Konzentrationsverlaufs kann die Reaktionsordnung bestimmt werden, um dann die Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen.

3.4 Aerogelsynthese und Probenvorbereitung

Für die Bestimmung der Kinetik der Aerogelsynthese mit 1,3,5-Trimethoxybenzol wurde die Reaktion bei 25, 35 und 60 °C untersucht. Zunächst wurde die zeitliche Abnahme von 1,3,5-Trimethoxybenzol als Edukt in der Aerogelsynthese untersucht, um die Geschwindigkeitskonstante k über die Linearisierung des Konzentrationsverlaufs von TMB zu bestimmen. In Abbildung 28 befindet sich die Reaktionsgleichung und in

Abbildung 29 wird der postulierte Reaktionsmechanismus der TMB Aerogelsynthese dargestellt.

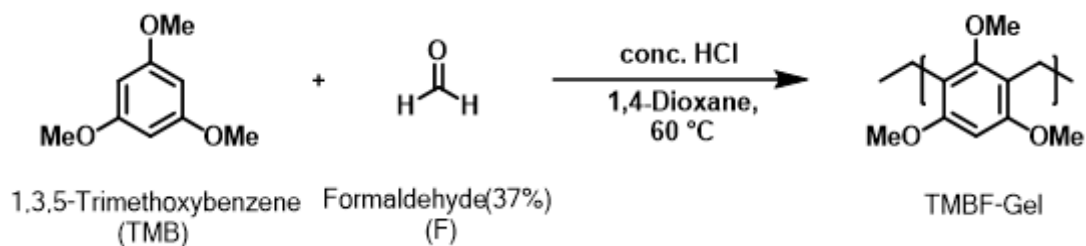


Abbildung 28: Reaktionsgleichung der 1,3,5-Trimethoxybenzol Aerogelsynthese

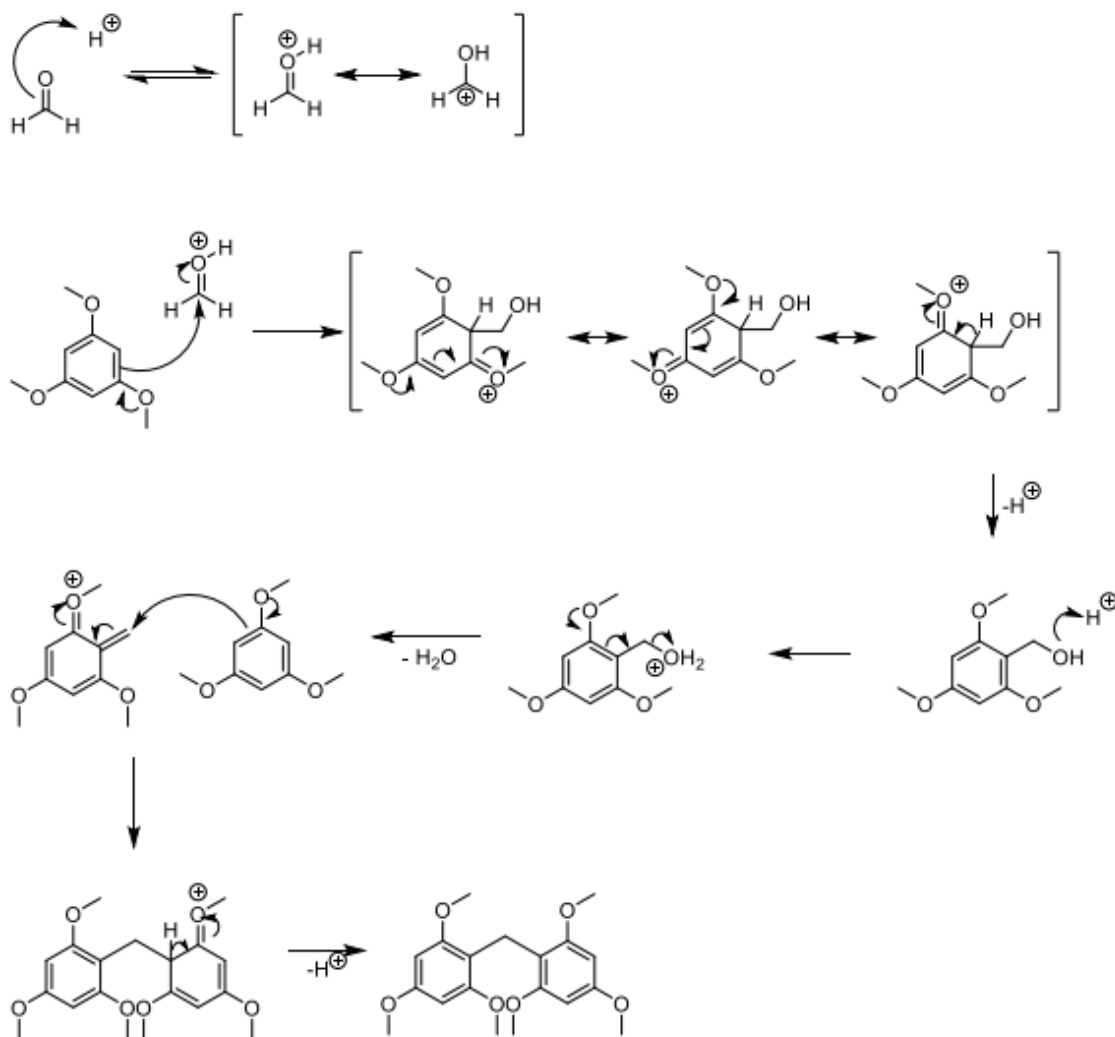


Abbildung 29: Postulierter Reaktionsmechanismus der 1,3,5-Trimethoxybenzol Aerogelsynthese

Die Aerogelsynthese findet in einem Kunststoffbecher mit Schraubdeckel statt (siehe Abbildung 30). Zunächst wird TMB in 20 ml Dioxan gelöst, danach wird Formaldehyd tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktion findet hier in einem vernachlässigbar geringen Bereich statt und wird erst durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure gestartet. Die

Untersuchung der Reaktion fand bei einer Umgebungstemperatur von 25, 35 und 60°C statt. Für die Erhaltung der Temperatur wurde ein Temperaturschrank verwendet. Der Zeitpunkt der ersten Probenahme ($t = 0$ min) fand nach der Hinzugabe der konzentrierten Salzsäure und dem Schütteln des Reaktionsgefäßes statt. Nach der ersten Probenahme wurde das Reaktionsgefäß direkt in den Temperaturschrank gestellt, danach wurde alle zwei Minuten aus dem Reaktionsgefäß eine Probe entnommen, wofür das Reaktionsgefäß für ca. 30 s aus dem Temperaturschrank entnommen wurde. Eine Temperaturbestimmung war, aufgrund der schnellen Abreaktion von TMB im Reaktionsgefäß, aus zeitlichen Gründen nicht möglich.

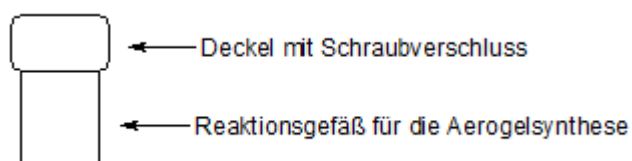


Abbildung 30: Skizze des Reaktionsgefäßes für die Aerogelsynthese

Für repräsentative Ergebnisse wurde für jede Temperatur die in Abschnitt 3.3.2 entwickelte Kalibration verwendet.

Das Rezept, welches für die kinetische Betrachtung der Aerogelsynthese verwendet wurde, wird Abschnitt 5.4 näher erläutert. Ausgangsstoffe für die Aerogelsynthese waren 1,3,5-Trimethoxybenzol und Formaldehyd, als Lösungsmittel kam 1,4-Dioxan zum Einsatz und als Katalysator wurde konzentrierte Salzsäure verwendet.

Probenvorbereitung

Damit eine Weiterreaktion der verwendeten Stoffe verhindert werden konnte, wurde zur Probenahme 1 ml Probe aus dem Reaktionsgefäß in eine basische Vorlage aus 1 molarer NaHCO_3 Lösung injiziert. Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert läuft die Reaktion nur im sauren Milieu ab, weswegen die Überführung der Probe in eine basische Lösung ein geeignetes Mittel war, um die Reaktion zu stoppen. Hierbei fand keine sichtbare Schaumbildung, durch entstehendes CO_2 , statt. Erst nach dem Schütteln des Reaktionsgemisches wurde eine Schaumbildung beobachtet. Daher wurde bei der Öffnung des Reaktionsgefäßes besonders vorsichtig vorgegangen, um das schlagartige Entweichen von CO_2 zu unterbinden, damit das entweichende CO_2 möglichst wenig Analyten mitreißt. Anschließend wurden 100 μL des internen Standards DMB zur Probe hinzugefügt und das Reaktionsgefäß geschüttelt. Da die basische Lösung wasserhaltig ist und die Analyse von wässrigen Lösungen in dem hier verwendeten Setup der GC-MS nicht möglich ist, mussten im Anschluss der Analyt und der interne Standard mit einem organischen Lösungsmittel aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Hierfür wurde drei Mal mit jeweils 300 μL Dichlormethan extrahiert. Die Verwendung von

Dichlormethan bot sich aufgrund seiner geringeren Flüchtigkeit, im Gegensatz zu bspw. Diethylether, an. Des Weiteren ist Dichlormethan schwerer als Wasser, wodurch die Entnahme einer organischen Phase erleichtert wird, da sich Dichlormethan im unteren Bereich des Reaktionsgefäßes sammelt. Zur organischen Phase wurden drei Spatelspitzen wasserfreies MgSO_4 hinzugegeben, um eventuelle Wasserspuren aus der Probe zu entfernen. Zum Schluss wurde die gesamte Probe über einen Spritzenfilter in ein GC-Vial überführt und mittels GC-MS vermessen.

3.5 Untersuchung der Kinetik der TMB Aerogelsynthese

3.5.1 Bestimmung der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25, 35 und 60 °C

Im folgenden Abschnitt wird die Aerogelsynthese mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) als Edukt bei unterschiedlichen Füllmaterialien für den Liner untersucht. Für den Liner kamen zunächst sowohl Glaswolle als auch eine Carbofritte als Füllmaterial in Frage. Die Resultate aus den Abschnitten 3.3.2, 3.3.3 und 3.3.4 zeigten für die Glaswolle als Füllmaterial für den Liner eine bessere Linearität der Kalibrierung, eine geringere prozentuale Abweichung der Peakflächenverhältnisse vom Analyten zum internen Standard und das genauere Wiederfinden der Eingangskonzentration, im Vergleich zur Carbofritte als Füllmaterial für den Liner. Es handelte sich hierbei jedoch um eine Kalibration mit dem Lösungsmittel Dichlormethan als Matrix. Daher wird die Carbofritte als Füllmaterial für den Liner als Vergleichsmaterial im weiteren Verlauf dazu verwendet, um Matrixeffekte bei der Messung der Aerogelsynthese mit Glaswolle als Füllmaterial für den Liner zu untersuchen. Ziel dieses Untersuchungsschritts ist es, festzustellen, ob Matrixeffekte auf die Füllmaterialien vorliegen. So kann überprüft werden, ob sich die Glaswolle als Füllmaterial für den Liner weiterhin als das geeignete Füllmaterial erweist.

Das Rezept für die Synthese und deren Durchführung wird noch einmal genau in Abschnitt 5.4 beschrieben. Die Synthese wurde bei 25, 35 und 60°C durchgeführt. Untersucht wurde die Konzentrationsabnahme von TMB über die Zeit.

Aerogelsynthese bei 25°C

Zunächst wird die Aerogelsynthese mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner beschrieben. Abbildung 31 zeigt die Kalibriergerade von TMB für die Synthese bei 25°C. Diese zeigt eine gute Linearität, weshalb die Konzentration der genommenen Proben über die Geradengleichung $y = m \cdot x + b$ bestimmt werden konnte. In Tabelle 16 befinden sich die Mittelwerte der Bestimmung der Konzentrationen der Kalibrierlösungen.

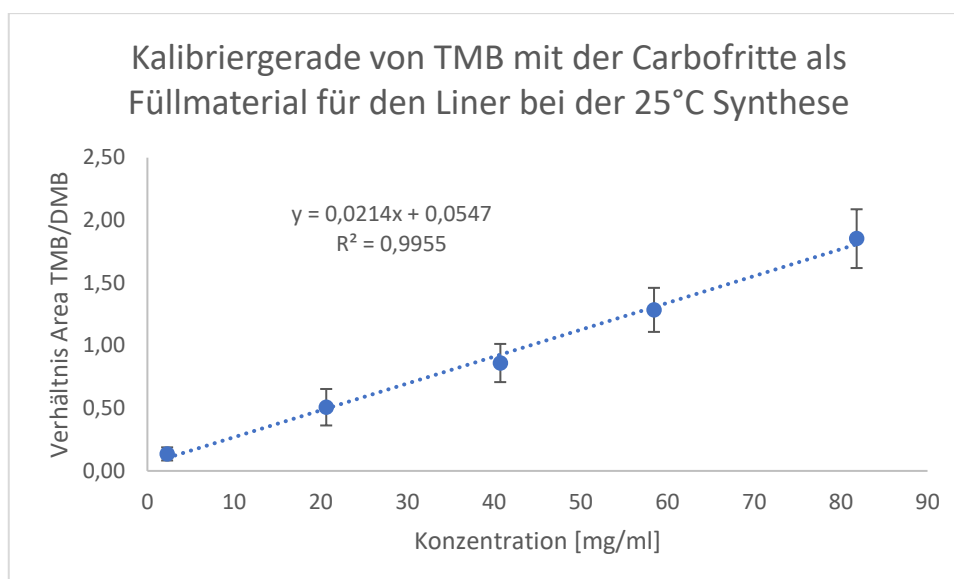


Abbildung 31: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 25°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 16: Messwerte der Kalibrierung für die Aerogelsynthese bei 25°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von TMB/DMB		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
2,28	0,14	0,05	38,68 %
20,63	0,51	0,15	26,62 %
40,71	0,86	0,15	17,69 %
58,44	1,29	0,18	13,67 %
81,82	1,85	0,23	12,65 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Abbildung 32 zeigt die kontinuierliche Abnahme von TMB bei der zeitlichen Betrachtung der Aerogelsynthese. Als auffällig erweist sich, dass die ermittelte Anfangskonzentration von TMB deutlich über dem theoretisch berechneten Wert liegt. Dieser lag bei der Einwaage von 1,53 g TMB in 20 ml 1,4-Dioxan bei einer Konzentration von 76,5 mg/ml. Die bei der Carbofritte ermittelte Anfangskonzentration ist mit 170,75 mg/ml 2,23fach so groß. Es fällt weiterhin auf, dass der zweite Messwert bei 2 min kleiner ist als die nachfolgenden Messwerte bei 4 und 6 min Reaktionsdauer.

In Tabelle 17 befinden sich die Werte zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs.

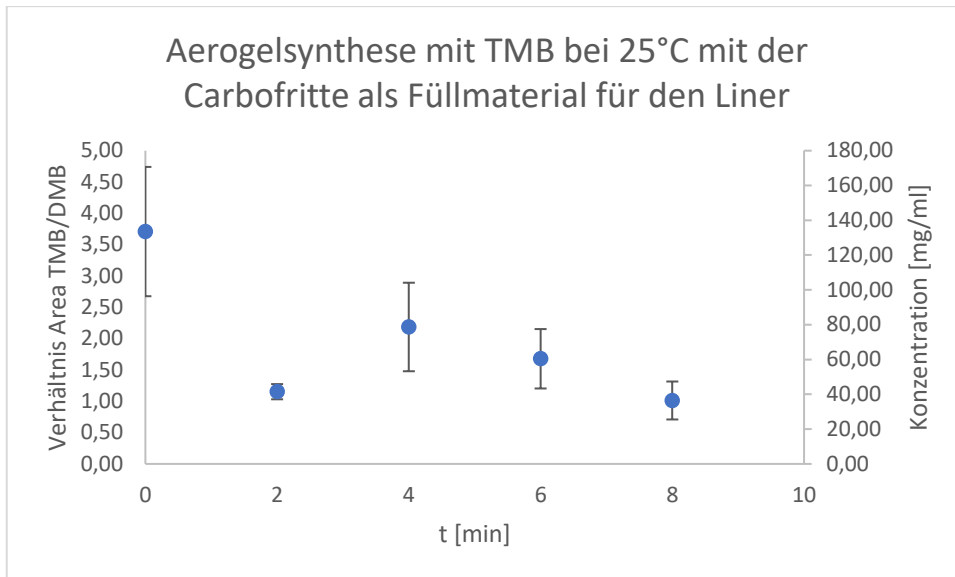


Abbildung 32: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 17: Messwerte der Aerogelsynthese bei 25°C zu verschiedenen Zeiten mit der Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Zeit [min]	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
0	3,71	1,03	27,83 %
2	1,15	0,12	10,52 %
4	2,19	0,71	32,33 %
6	1,68	0,47	28,25 %
8	1,01	0,30	29,92 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

In Abbildung 33 befindet sich die Kalibriergerade für die Synthese bei 25°C, gemessen mit der Glaswolle als Füllmaterial im Liner. Die Linearität dieser Messung ist zwar für diese Messung ausreichend, aber nicht so gut wie die Kalibriergrade mit der Carbofritte. In Tabelle 18 befinden sich die Mittelwerte der Bestimmung der Konzentrationen der Kalibrierlösungen.

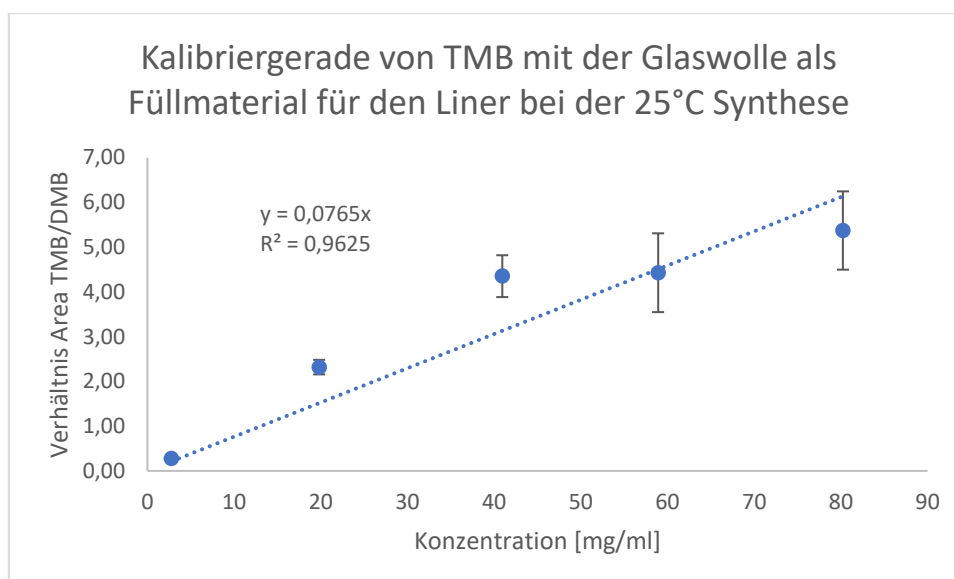


Abbildung 33: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 25°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 18: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 25°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von TMB/DMB		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
2,74	0,28	0,05	16,07 %
19,81	2,32	0,16	7,01 %
40,94	4,35	0,47	10,75 %
58,92	4,43	0,88	19,87 %
80,25	5,37	0,87	16,28 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Die Abbildung 34 zeigt die Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25°C. Zum einen liegt hier die berechnete Anfangskonzentration im Unterschied zur Carbofritte mit 64,8 mg/ml in der Nähe, der theoretisch berechneten Konzentration von 76,5 mg/ml. Zum anderen zeigt die Abnahme der Konzentration von TMB hier einen durchgehenden Verlauf ohne den in Abbildung 32 beobachteten Einbruch der Konzentration beim Messwert 2 min bei der Carbofritte. In Tabelle 19 befinden sich die Werte zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs.

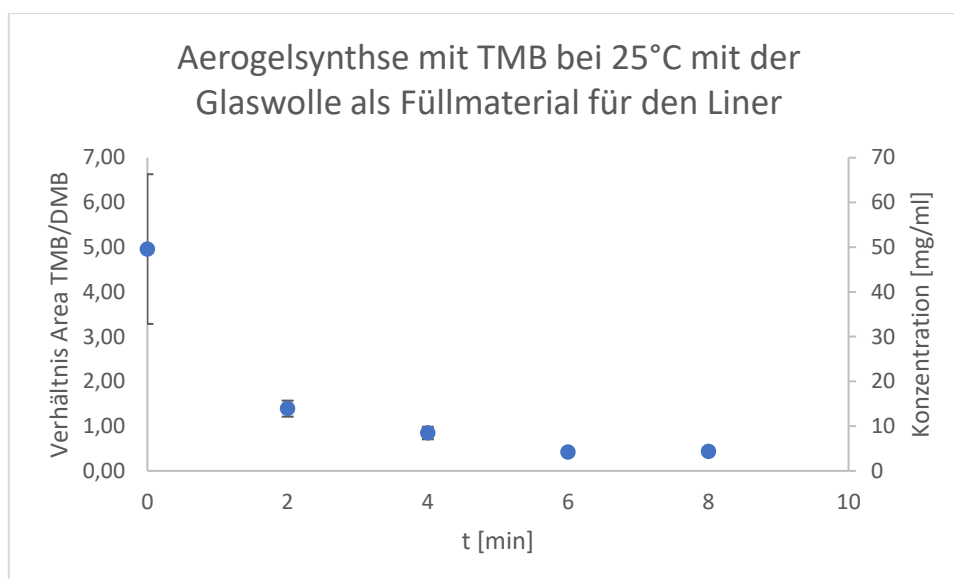


Abbildung 34: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 19: Messwerte der Aerogelsynthese bei 25°C zu verschiedenen Zeiten mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Zeit [min]	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
0	4,96	1,67	33,73 %
2	1,39	0,18	12,87 %
4	0,85	0,14	16,55 %
6	0,42	0,06	13,35 %
8	0,44	0,09	19,93 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Aerogelsynthese bei 35°C

Abbildung 35 zeigt die Kalibriergerade für TMB für die Aerogelsynthese bei 35°C mit dem Carbofritte als Füllmaterial für den Liner.

In Tabelle 20 befinden sich die Mittelwerte der Bestimmung der Konzentrationen der Kalibrierlösungen.

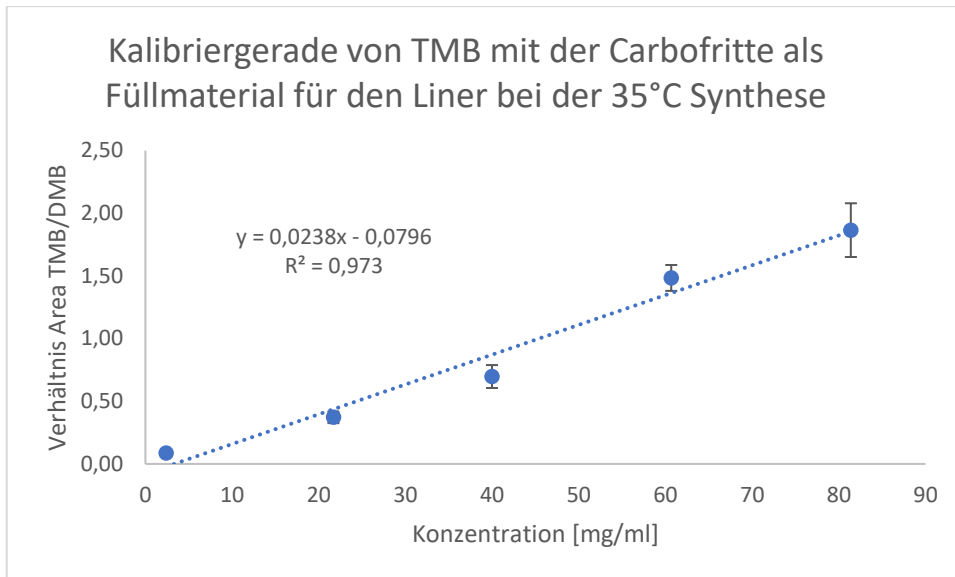


Abbildung 35: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 35°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 20: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 35°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von TMB/DMB		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
2,38	0,09	0,02	26,03 %
21,69	0,37	0,05	12,39 %
39,99	0,70	0,09	13,10 %
60,67	1,48	0,10	6,97 %
81,39	1,87	0,21	11,49 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Die dargestellte 35°C Synthese in Abbildung 36 weist genau wie die Synthese bei 25°C eine höhere ermittelte Anfangskonzentration von TMB auf. In diesem Fall liegt sie bei 177,8 mg/ml, wo durch sie 2,32-fach größer als der theoretische Wert von 76,5 mg/ml ist. Trotz der relativ guten Kalibriergeraden, kann darauf geschlossen werden, dass die Carbofritte für das Reaktionsgemisch nicht optimal geeignet ist. Der stärkere Konzentrationsabfall von TMB in den ersten 2 min, zeigt dass die Reaktion bei 35°C schneller abläuft als bei 25°C.

In Tabelle 21 befinden sich die Werte zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs von TMB.

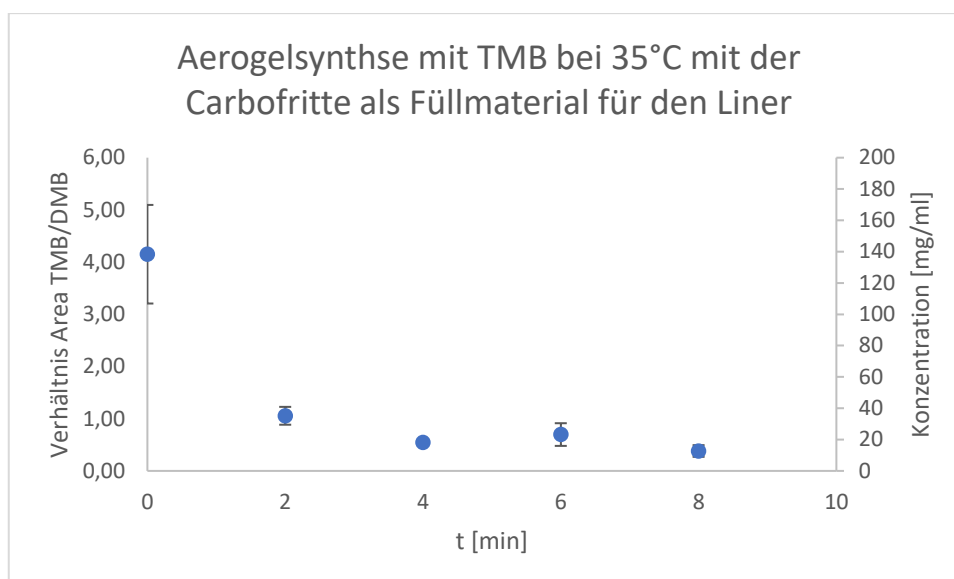


Abbildung 36: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 35°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 21: Messwerte der Aerogelsynthese bei 35°C zu verschiedenen Zeiten mit Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Zeit [min]	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
0	4,15	0,94	22,75 %
2	1,06	0,17	16,19 %
4	0,54	0,03	6,15 %
6	0,70	0,22	31,19 %
8	0,38	0,11	29,35 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

In Abbildung 37 ist die Kalibriergerade für TMB für die Synthese bei 35°C unter Verwendung der Glaswolle als Füllmaterial für den Liners bei der GC/MS dargestellt.

In Tabelle 22 befinden sich die Mittelwerte der Bestimmung der Konzentrationen der Kalibrierlösungen.

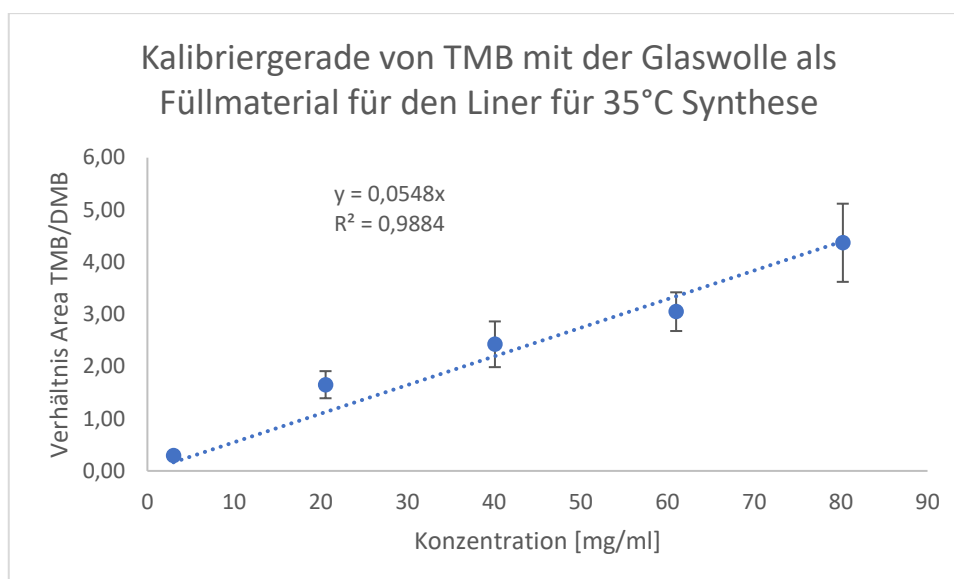


Abbildung 37: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 35°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 22: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 35°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von TMB/DMB		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
3,00	0,29	0,05	18,26 %
20,55	1,65	0,26	15,71 %
40,08	2,43	0,44	18,06 %
61,01	3,05	0,37	12,16 %
80,22	4,37	0,75	17,13 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Wie auch bei der Messung mit der Glaswolle bei 25°C ist die ermittelte Anfangskonzentration von TMB mit 84,36 mg/ml zwar höher als die theoretische Anfangskonzentration von 76,5 mg/ml. Eine mögliche Erklärung könnten die prozentualen Standardabweichungen bei der höchsten Kalibrierlösung von 17,1 % und dem Fehler der Probe von 10,9 % sein.

Der zeitliche Verlauf der TMB-Konzentration bei der Aerogelsynthese in Abbildung 38 bei 35°C und mit Glaswolle als Füllmaterial zeigt einen kontinuierlichen Abfall. Auch die Konzentration von TMB sinkt in den ersten vier Minuten schneller als in den folgenden. In Tabelle 23 befinden sich die Werte für den Konzentrationsverlauf von TMB.

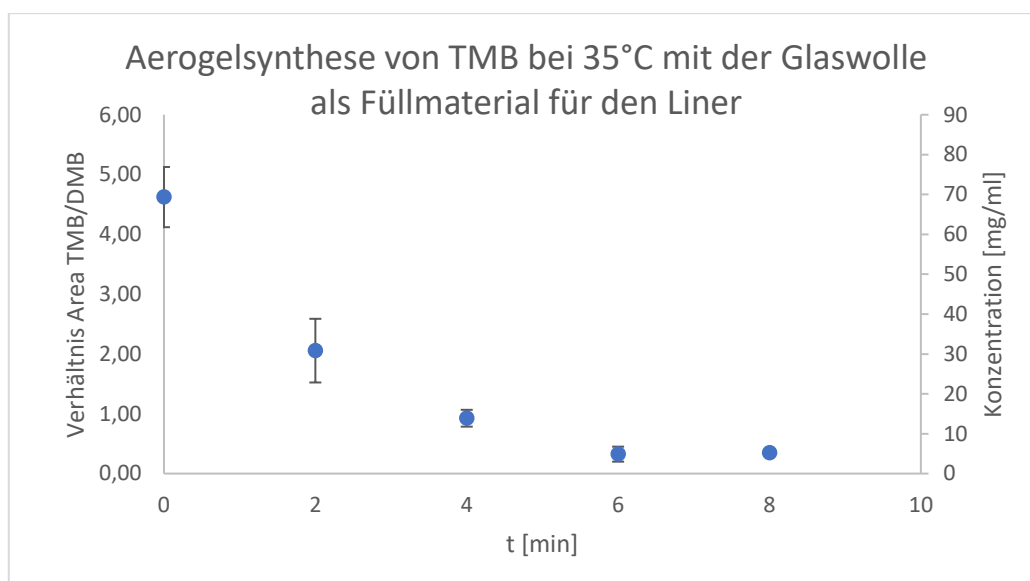


Abbildung 38: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 35°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 23: Messwerte der Aerogelsynthese bei 35°C zu verschiedenen Zeiten mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Zeit [min]	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
0	4,62	0,50	10,89 %
2	2,06	0,53	25,90 %
4	0,93	0,14	15,17 %
6	0,32	0,13	38,64 %
8	0,35	0,04	11,97 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Aerogelsynthese bei 60°C

Die Kalibriergerade von TMB in Abbildung 39 zeigt eine gute Linearität, wodurch deutlich wird, dass die Carbofritte für eine Kalibration bei 60°C gut geeignet ist.

In Tabelle 24 befinden sich die Mittelwerte der Bestimmung der Konzentrationen der Kalibrierlösungen.

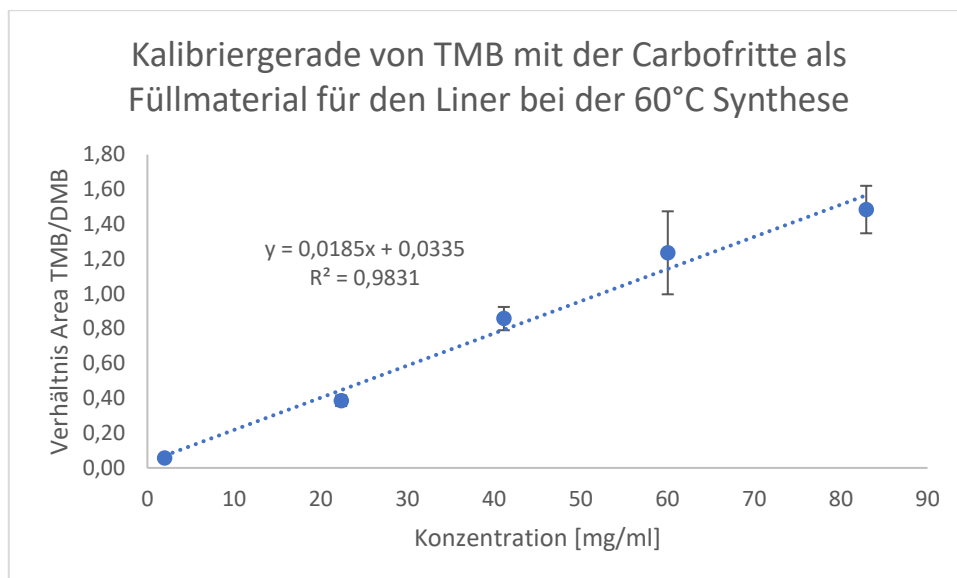


Abbildung 39: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 60°C mit dem Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 24: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 60°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von TMB/DMB		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
1,99	0,06	0,01	16,37 %
22,35	0,39	0,03	7,82 %
41,12	0,86	0,07	7,80 %
60,03	1,24	0,24	19,24 %
82,93	1,48	0,14	9,19 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Die ermittelte Anfangskonzentration ist bei 60°C mit 96,67 mg/ml geringer, als bei 25 °C und 35 °C. In Abbildung 40 wird gezeigt, dass das TMB, bei der Carbofritte, nach 10 min komplett verbraucht und dementsprechend die Reaktion abgeschlossen ist.

In Tabelle 25 befinden sich die Werte für die Bestimmung des Konzentrationsverlaufs von TMB.

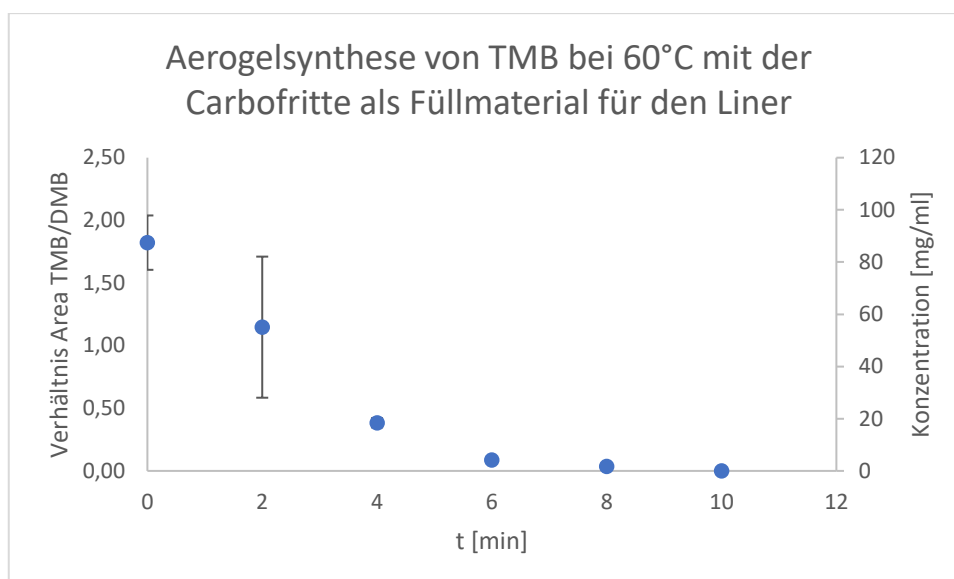


Abbildung 40: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 60°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 25: Messwerte der Aerogelsynthese bei 60°C zu verschiedenen Zeiten mit Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Zeit [min]	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
0	1,82	0,22	11,91 %
2	1,15	0,56	49,09 %
4	0,38	0,04	9,66 %
6	0,09	0,02	19,45 %
8	0,04	0,01	26,83 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Über die Kalibriergerade von TMB mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner in Abbildung 41 wurde die Konzentration von TMB für die Aerogelsynthese bei 60°C berechnet. In Tabelle 26 befinden sich die Mittelwerte der Bestimmung der Konzentrationen der Kalibrierlösungen.

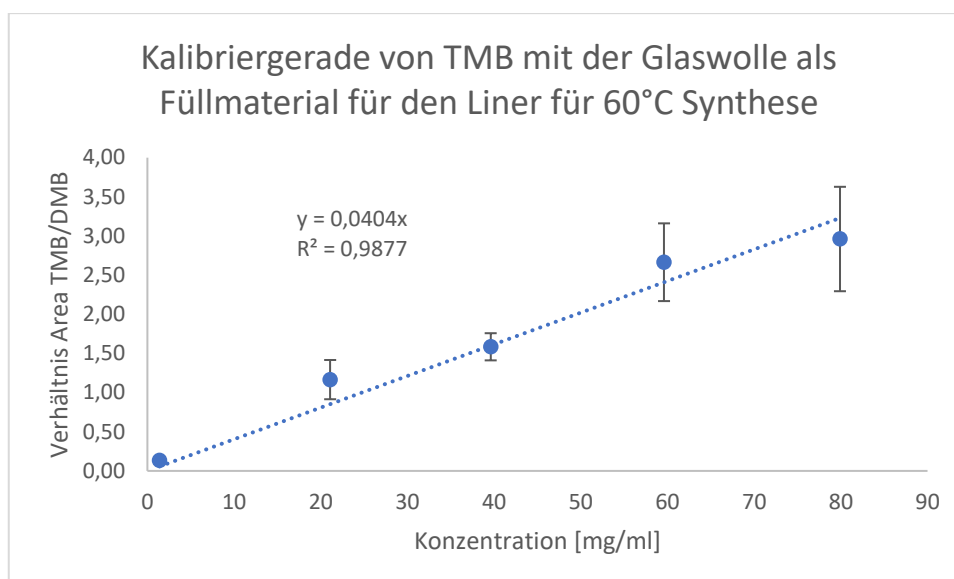


Abbildung 41: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 60°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 26: Messwerte der Kalibrierung für die Aerogelsynthese bei 60°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB

Kalibrierlösungen [mg/ml]	Verhältnisse der Peakflächen von TMB/DMB		
	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
1,39	0,14	0,01	5,68 %
21,09	1,17	0,25	21,49 %
39,60	1,58	0,17	10,94 %
59,60	2,66	0,50	18,63 %
79,90	2,96	0,67	22,51 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Beide Liner wurden zudem hinsichtlich ihrer individuellen Nachweisgrenze untersucht. Die Nachweisgrenze gibt an, bei welcher Konzentration im Analysensystem kein Analyt mehr nachgewiesen werden kann. Es ist so möglich den empfindlicheren und dementsprechend vertrauenswürdigeren Liner zu bestimmen.

Im Vergleich zur Carbofritte können mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner deutlich geringere Konzentrationen bestimmt werden. Mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner lassen sich noch nach 16 min geringe Mengen an TMB detektieren (Abbildung 42). Dies war bei der Verwendung der Carbofritte als Füllmaterial bereits nach 10 min nicht mehr möglich. Die höhere Nachweisgrenze bei der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner weist ihn als den vertrauenswürdigeren Liner für die Aerogelsynthese aus. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Anreicherung des Analyten in der Glaswolle sein, die sehr gut wieder thermisch desorbiert werden kann.

In Tabelle 27 befinden sich die Werte zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs von TMB.

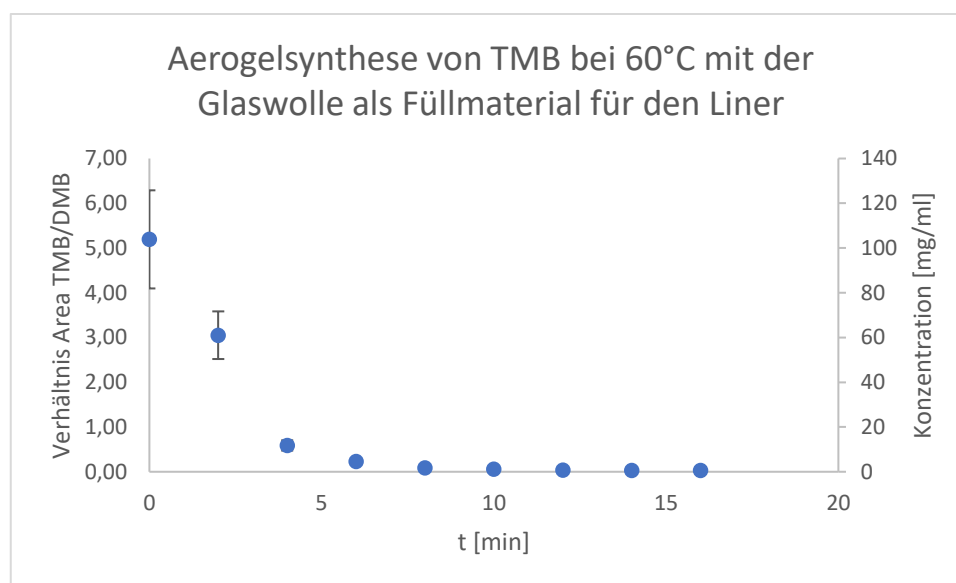


Abbildung 42: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 60°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Tabelle 27: Messwerte der Aerogelsynthese bei 60°C zu verschiedenen Zeiten mit der Glaswolle als Füllmaterial den Liner

Zeit [min]	Mittelwert	Stabw.	%Stabw.
0	5,19	1,10	21,11 %
2	3,05	0,53	17,44 %
4	0,59	0,11	19,54 %
6	0,23	0,04	15,55 %
8	0,09	0,01	6,18 %

Im Datenanhang (4) befinden sich die Werte für die Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung

Bei zusammenfassender Betrachtung aller bis hierhin erhobenen Daten erweist sich für die Aerogelsynthese die Glaswolle als Füllmaterial für den Liner als am besten geeignet. Zum einen wird diese Schlussfolgerung durch die Kalibration in Abschnitt 3.3.2 gestützt, zum anderen durch die Bestimmung des Konzentrationsverlaufs der Aerogelsynthese in Abschnitt 3.5.1. Die Messungen mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner weisen ihn weiterhin als ungeeignet für die Aerogelsynthese mittels TMB aus. Weiterhin konnten keine Matrixeffekte auf die beiden Liner nachgewiesen werden.

Aufgrund der dargelegten Erkenntnisse wurden im weiteren Verlauf der Untersuchung nur noch die Daten, die mithilfe der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner ermittelt wurden, verwendet.

3.5.2 Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeit der Aerogelsynthese bei 25, 35 und 60°C

Für die Bestimmung der Reaktionskinetik der Aerogelsynthese werden ausschließlich die Messergebnisse mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner betrachtet. Wie bereits in Abschnitt 3.5.1 dargestellt wurde, konnten für die Glaswolle als Füllmaterial für den Liner keine Matrixeffekte nachgewiesen werden, sodass sie sich weiterhin als geeigneteres Füllmaterial erweist.

Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben ist für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit Voraussetzung, dass die Reaktionsordnung ermittelt wird. Dies erlaubt dann die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit. Nach den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen entspricht die untersuchte Aerogelsynthese zwar nicht der Reaktion erster Ordnung oder Reaktion pseudo erster Ordnung, dennoch folgt die Synthese den beschriebenen Gesetzmäßigkeiten der Reaktion erster Ordnung. Dementsprechend fand die Untersuchung nach den Kriterien der Reaktion erster Ordnung für TMB statt, da nur die Abnahme von TMB gemessen wurde. Hierbei wird der $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit aufgetragen. Ergibt sich aus der Auftragung ein linearer Zusammenhang, so folgt die Reaktion dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion erster Ordnung. Die Auswertung der Reaktionsordnung wurde mit den Ergebnissen der Glaswolle als Füllmaterial für den Liners durchgeführt.

Abbildung 43 zeigt die Auftragung von $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit für die Aerogelsynthese bei 25°C. Der daraus resultierende linearere Zusammenhang lässt die Annahme des Geschwindigkeitsgesetzes der Reaktion erster Ordnung zu. Die Steigung im Graphen entspricht der Geschwindigkeitskonstante k , und beträgt für 25°C $0,394 \text{ min}^{-1}$. Aufgrund von Wert 2, der aus dem linearen Zusammenhang rausfällt, kann man nicht von optimaler Linearität sprechen.

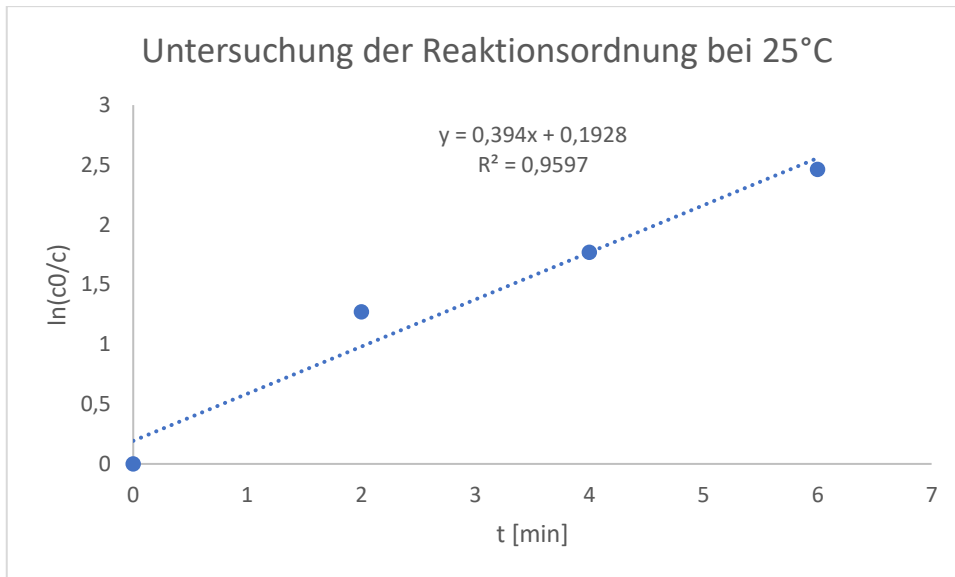


Abbildung 43: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion erster Ordnung bei 25°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k

Aufgrund der nicht optimalen Linearität bei der Untersuchung nach der Reaktion der ersten Ordnung, wurde in Abbildung 44 eine Auftragung mit $1/c$ gegen t für die Untersuchung der Reaktion zweiter Ordnung durchgeführt. Die Erwartung einer besseren Linearität konnte nicht bestätigt werden, im Gegenteil, die Linearität erwies sich als schlechter. Das Maß der Linearität wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 bestimmt. Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung für die Gesetzmäßigkeiten der Reaktion erster Ordnung beträgt das R^2 0,9597 (siehe Abbildung 43), wobei bei der Untersuchung nach Reaktion zweiter Ordnung beträgt das R^2 0,9451 (siehe Abbildung 44). Je näher dieser Wert an 1 liegt, desto höher ist die Linearität.

Aufgrund dieser Sachlage kann für die Reaktion bei 25°C keine eindeutige Zuordnung zu einer ganzzahligen Reaktionsordnung getätigt werden. Am wahrscheinlichsten scheint aber, dass die Reaktion bei 25°C zu langsam abläuft, um die Reaktionsordnung gut bestimmen zu können.

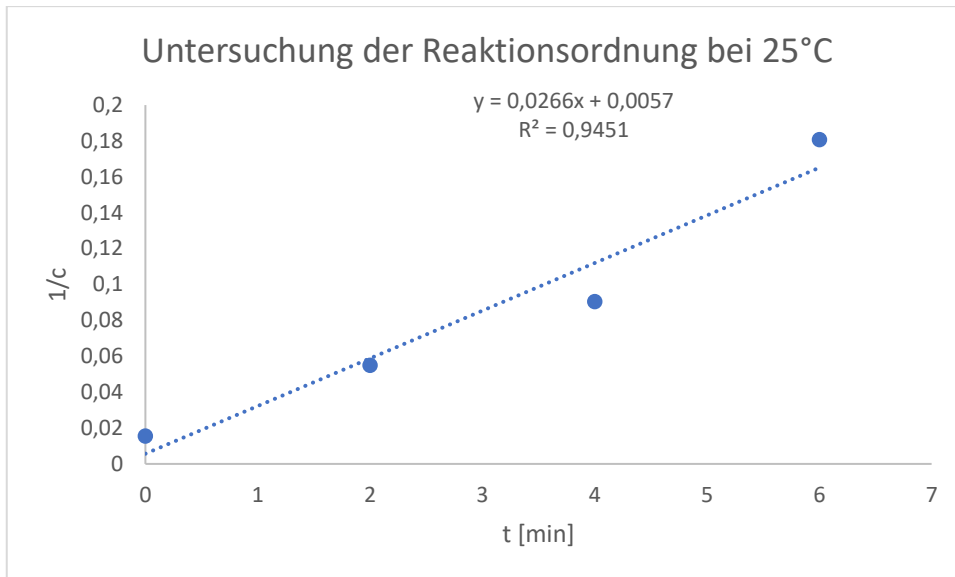


Abbildung 44: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion zweiter Ordnung bei 25°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k

Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstante (vgl. Gl. 3) lässt sich mit dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit über die ersten sechs Minuten ist in Abbildung 45 dargestellt. Diese zeigt einen schnellen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 2 min.

Tabelle 28 zeigt die berechneten Geschwindigkeiten von den gemessenen Konzentrationen bei 25°C. Es wird insbesondere bei Messpunkt 1 deutlich, dass bei dieser Temperatur der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration nicht optimal korreliert, weswegen sich diese Temperatur nicht dazu eignet die Reaktionsordnung zu bestimmen.

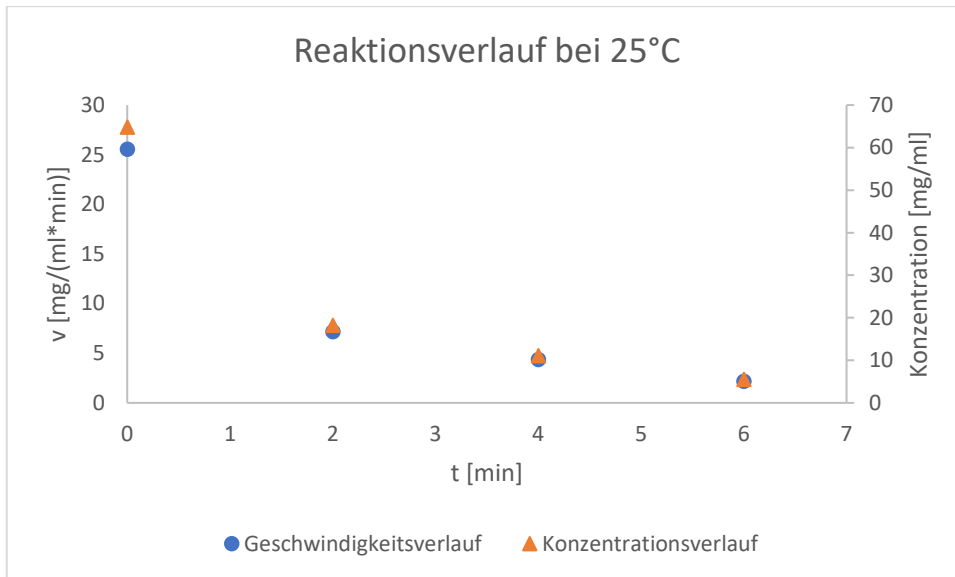


Abbildung 45: Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 25°C über die ersten 6 Minuten

Tabelle 28: Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen über die Zeit bei 25°C

Zeit t [min]	Konzentration c [mg/ml]	Reaktionsgeschwindigkeit v [mg/(ml*min)]
0	64,81	25,53
2	18,19	7,17
4	11,06	4,36
6	5,53	2,18

Die Reaktion bei 35°C folgt, wie in Abbildung 46 gezeigt, ebenfalls den Gesetzmäßigkeiten der Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante k liegt bei 35°C bei $0,4382 \text{ min}^{-1}$ und wird zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet. Bei 35°C zeigt die Linearisierung des Konzentrationsverlaufs eine deutlich bessere Linearität als bei 25°C, wodurch man eindeutig auf die Gesetzmäßigkeiten der Reaktion erster Ordnung schließen kann. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass bei 35°C die Reaktion eine optimale Geschwindigkeit besitzt, um die Reaktionsordnung zu bestimmen.

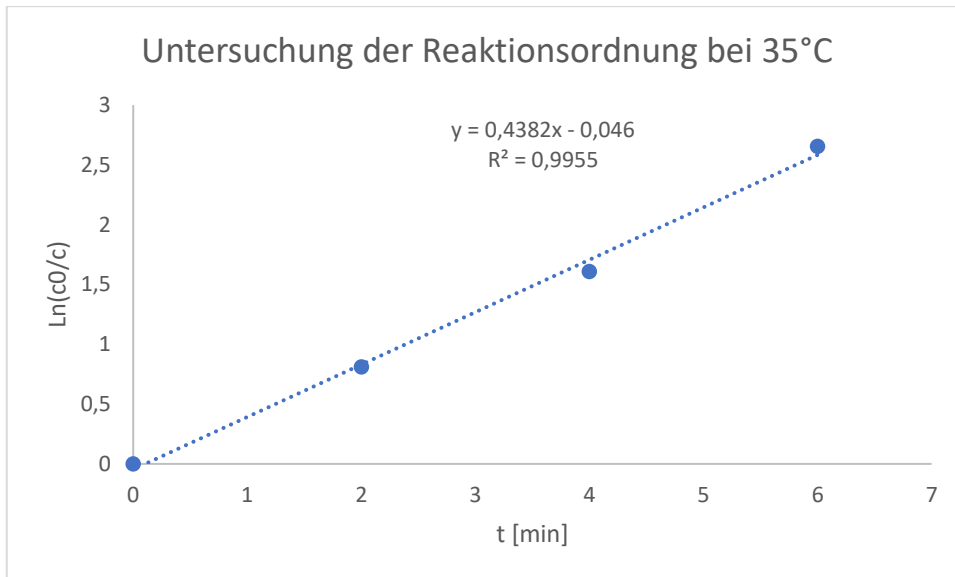


Abbildung 46: Untersuchung der Reaktionsordnung bei 35°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion bei 35°C wird über Gl. 3 berechnet und ist in Abbildung 47 graphisch dargestellt. Hierbei ist gut zu erkennen, dass bei höherer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten Minuten nicht so stark absinkt wie bei 25°C.

Tabelle 29 zeigt die berechneten Geschwindigkeiten von den gemessenen Konzentrationen bei 35°C. Es wird deutlich, dass bei dieser Temperatur der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration optimal korrelieren, weswegen sich diese Temperatur besonders für eine Bestimmung der Reaktionsordnung eignet.

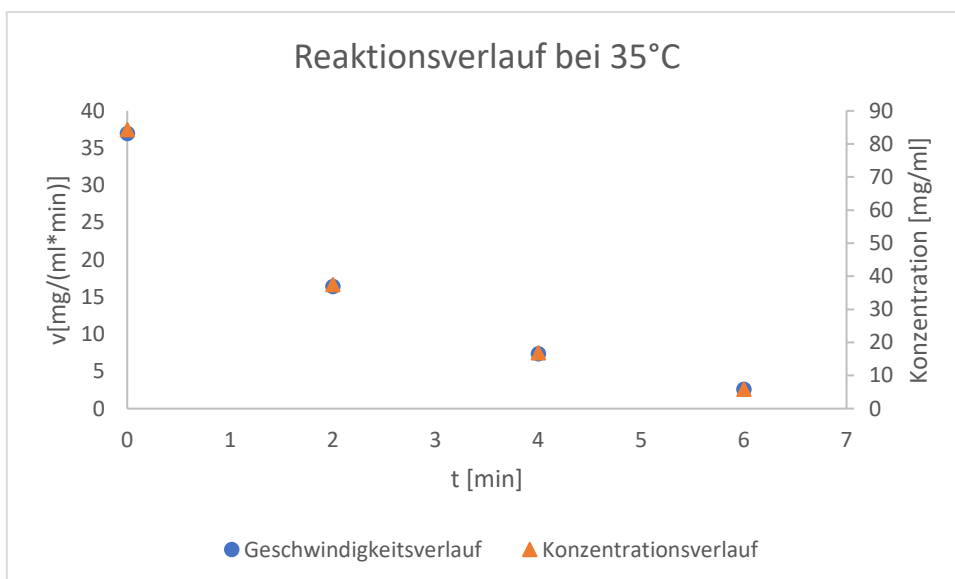


Abbildung 47: Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 35°C über die ersten 6 Minuten

Tabelle 29: Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen über die Zeit bei 35°C

Zeit t [min]	Konzentration c [mg/ml]	Reaktionsgeschwindigkeit v [mg/(ml*min)]
0	84,36	36,97
2	37,51	16,44
4	16,89	7,40
6	5,93	2,60

Die Reaktion bei 60°C besitzt nach Auftragung von $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit ebenfalls einen linearen Zusammenhang. Wie in Abbildung 48 zu sehen ist, ist die Auswertung nicht so gut möglich wie bei 25°C und 35°C, was an der deutlich erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit liegt. Der ermittelte Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei 60°C liegt bei $0,5482 \text{ min}^{-1}$.

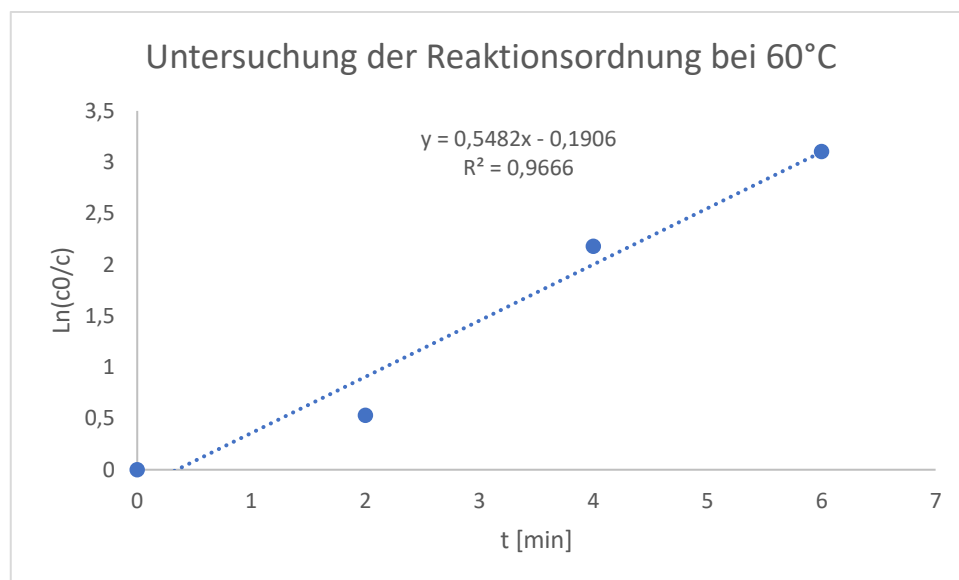


Abbildung 48: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion erster Ordnung bei 60°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k

Da die graphische Auftragung für die Reaktion erster Ordnung keine eindeutige Gerade ergeben hat, wurde in Abbildung 49 mit der Auftragung $1/c$ gegen t auf Reaktion zweiter Ordnung getestet. Auf Grundlage dieser Untersuchung kann gezeigt werden, dass die Linearität der Reaktion zweiter Ordnung nicht gegeben ist. Wahrscheinlich ist daher, dass es sich in diesem Fall auch um eine Reaktion erster Ordnung handelt, wobei die Reaktion für eine genaue Bestimmung der Reaktionsordnung zu schnell verläuft.

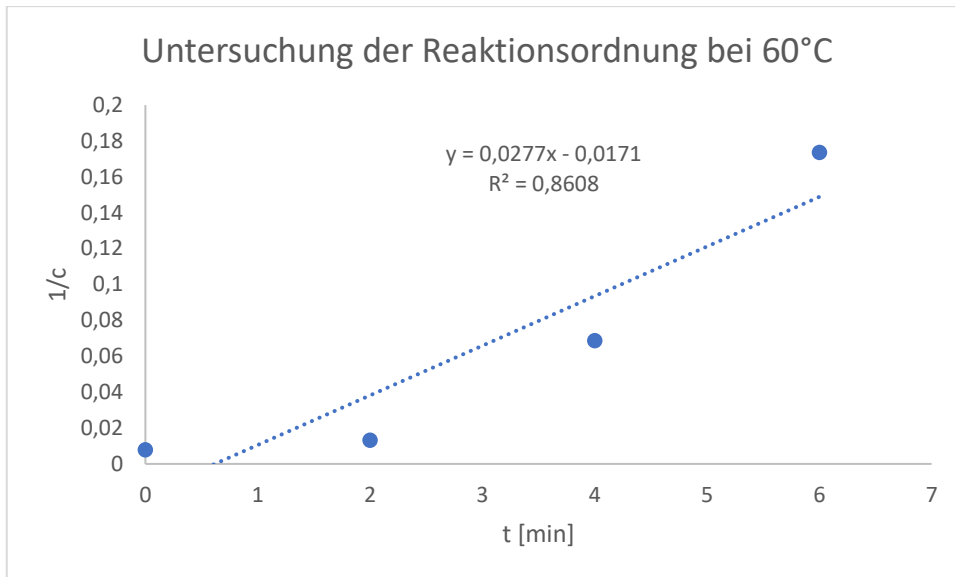


Abbildung 49: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion zweiter Ordnung bei 60°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k

Abbildung 50 zeigt die über die Gl. 3 berechnete Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten sechs Minuten der Reaktion. Es wird deutlich, dass ein kausaler Zusammenhang zwischen der Höhe der Temperatur und der Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht. Die Messungen bestätigen die Erwartung, dass die Aerogelsynthese bei 60°C am schnellsten abläuft.

Tabelle 30 zeigt die berechneten Geschwindigkeiten von den gemessenen Konzentrationen bei 60°C. Es wird insbesondere bei Messpunkt 1 und 2 deutlich, dass bei dieser Temperatur der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration nicht optimal korreliert, weswegen sich diese Temperatur nicht dazu eignet die Reaktionsordnung zu bestimmen.

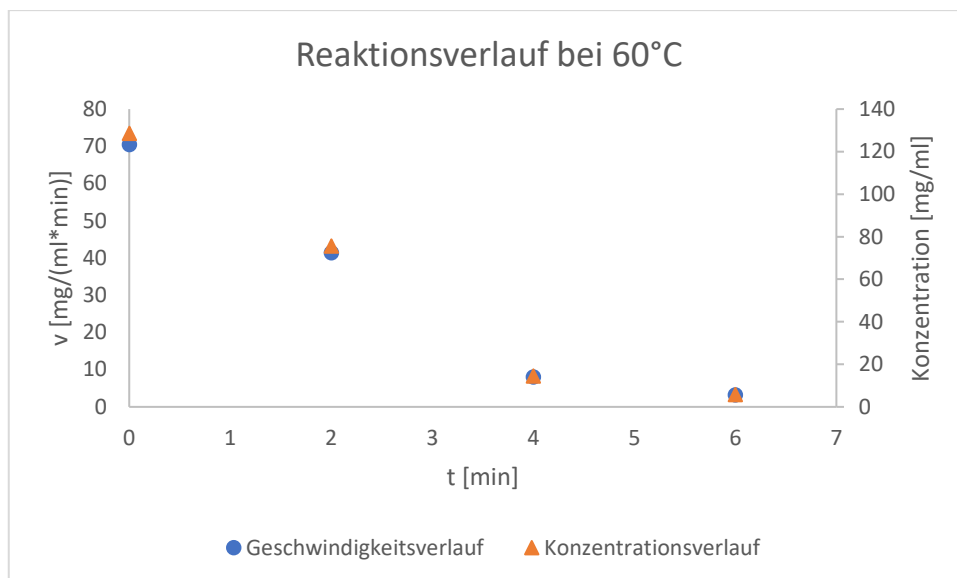


Abbildung 50: Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 60°C über die ersten 6 Minuten

Tabelle 30: Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen über die Zeit bei 60°C

Zeit t [min]	Konzentration c [mg/ml]	Reaktionsgeschwindigkeit v [mg/(ml*min)]
0	128,54	70,47
2	75,54	41,41
4	14,55	7,98
6	5,76	3,16

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 25°C und 35°C im Mittel um den Faktor 1,66 erhöht. Die Erhöhung zwischen 35°C und 60°C hat den Faktor 1,68. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 25°C und 60°C ist um den Faktor 2,95 erhöht, also verläuft die Reaktion bei 60°C ca. 3-mal schneller als bei 25°C.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Fazit

Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) Aerogelsynthese mittels GC-MS bezogen auf das TMB als Edukt gemessen werden konnte.

Zu Beginn der Untersuchung wurde gezeigt, dass alle zur Verfügung stehenden Substanzen qualitativ gut trennbar waren, eine Reproduzierbarkeit der Trennung jedoch nicht gegeben war. Daher wurde für die Messung der Kalibrationsfähigkeit eine Kombination aus internem Standard und Analyt entwickelt. Resorcin erwies sich hierbei als nicht kalibrierbar. Für 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol als internem Standard konnte eine sehr gute Kalibration entwickelt werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem Injektionsvolumen von 3 μ l die Bestimmung der Soll-Konzentration gut vollzogen werden kann.

Im nächsten Schritt der Methodenentwicklung wurden zwei Füllmaterialien des Liners für GC-MS gegenübergestellt. Durch einen Vergleich der Konzentrationen von TMB bei 60°C wurde deutlich, dass die Glaswolle als Füllmaterial für den Liner vertrauenswürdiger war, als die Carbofritte. Grund hierfür war, dass nach 10 min mit der Carbofritte kein TMB mehr nachgewiesen werden konnte, wohingegen über die Glaswolle auch nach 16 min TMB in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte. In Tabelle 31 sind die Konzentrationsabnahmen von TMB bei 25, 35 und 60°C zusammengefasst dargestellt. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass im gleichen Zeitraum mit steigender Temperatur auch die Abnahme der Konzentration von TMB steigt. Hieraus kann eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur geschlossen werden.

Tabelle 31: Zusammenfassende Tabelle der Abnahme der Konzentration von TMB bei 25°C, 35° und 60°C, mit dem Glaswolle als Füllmaterial für den Liner

Abnahme von TMB nach 8 min gemessen mit Glaswolle als Füllmaterial für den Liner		
Liner		
25°C	35°C	60°C
$c_0 = 64,81 \text{ mg/ml}$	$c_0 = 84,36 \text{ mg/ml}$	$c_0 = 128,54 \text{ mg/ml}$
$c_{8 \text{ min}} = 5,73 \text{ mg/ml}$	$c_{8 \text{ min}} = 6,34 \text{ mg/ml}$	$c_{8 \text{ min}} = 2,17 \text{ mg/ml}$
Abnahme = 91,16%	Abnahme = 92,48%	Abnahme = 98,31%

Die entwickelte Methode für die GC-MS erlaubte eine Bestimmung der Konzentration von TMB über die Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Über die erfolgreiche Konzentrationsbestimmung konnte dann die Reaktionsordnung bestimmt werden, die wiederum für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung war. Im

Hinblick auf die Reaktionsordnung konnte festgestellt werden, dass die Reaktion bei 35°C die optimale Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt, um eine Reaktion nach den Gesetzmäßigkeiten der Reaktion erster Ordnung nachzuweisen. Dabei ergab sich, dass die Reaktionsbedingungen weder der Reaktion erster Ordnung noch Reaktion pseudo erster Ordnung entsprachen. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass ein kausaler Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht: Die Reaktion bei 60°C ist um das Dreifache schneller als die Reaktion bei 25°C. Als ein weiterer Nachweis für den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur diene die vergleichende Kenngröße Halbwertszeit $t_{1/2}$. Sie beschreibt die Zeit die eine Reaktion benötigt, um von der Anfangskonzentration auf die Hälfte der Anfangskonzentration zu sinken. Wie Tabelle 32 zeigt, sinkt die Halbwertszeit mit Erhöhung der Temperatur, sodass auch hier geschlussfolgert werden kann, dass ein kausaler Zusammenhang zwischen steigender Reaktionsgeschwindigkeit und steigender Temperatur besteht.

Tabelle 32: Zusammenfassung der Halbwertszeiten bei Umgebungstemperaturen von 25, 35 und 60°C

Umgebungstemperatur	25°C	35°C	60°C
Halbwertszeit [min]	1,76	1,58	1,26

4.2 Ausblick

In dieser Arbeit konnte keine Kalibration für Resorcin entwickelt werden, weswegen sich im weiteren Verlauf der Untersuchung von Aerogelsynthesen mit GC-MS auch andere Liner und Füllmaterialien in Betracht gezogen werden sollten. Auch im Hinblick auf den internen Standard für Resorcin gibt es Optimierungsbedarf. Eine Möglichkeit wäre die Verwendung von deuterisiertem Resorcin, aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit und des höheren Molekulargewichts. Insbesondere das Molekulargewicht könnte bei der Detektion durch GC-MS vorteilhaft sein, da eine Trennung über die unterschiedliche Masse möglich wäre.

Im Hinblick auf die Reaktionsordnung wurde in dieser Untersuchung bestätigt, dass die Annahme der Gesetzmäßigkeit der Reaktion erster Ordnung zutrifft, obwohl die Parameter nicht der Reaktion erster Ordnung oder pseudo erster Ordnung entsprechen. Für eine präzisere Bestimmung der Reaktionsordnung sollte eine GC-MS Methode für die Bestimmung von Formaldehyd entwickelt werden, da die Bestimmung von zwei Stoffen genauer nach der Reaktion zweiter oder pseudo erster Ordnung untersucht werden kann.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Chemikalien

5.1.1 Verwendete Geräte

Tabelle 33: Verwendete Materialien und deren Hersteller

Materialien	Hersteller	Sitz
Gaschromatograph 7890B	Agilent Technologies	Ratingen (D)
Massenspektrometer 5977A MSD	Agilent Technologies	Ratingen (D)
1,5 µL Vial + Deckel mit Septum	VWR	Langenfeld (D)
10 µL Spritze (flüssig)	Agilent	Ratingen (D)
G4513-80203	Technologies	
5 µL Spritze (flüssig)	Agilent	Ratingen (D)
G4513-80206	Technologies	
Split Liner	Agilent	Ratingen (D)
5190-3165	Technologies	
Spritzenfilter	Carl Roth	Karlsruhe (D)
Porengröße 0,45 µm, Nylon, Ø = 15 mm	GmbH + Co.KG	
Einwegspritze 20 ml	Henke-Sass, Wolf GmbH	Tuttlingen (D)
Einwegspritzen 5 ml	Braun	Melsungen (D)
Pasteurpipetten	VWR International bvba	Leuven (B)
Kanülen (Kurz)	Braun	Melsungen
Kanülen (Lang)	Braun	Melsungen
Analysenwaage ±0,1 mg	Mettler Toledo	
Präzisionswaage ±0,01 g	VWR Science Education	
300 µL Kolbenhubpipette	Eppendorf AG	Hamburg
1000 µL Kolbenhubpipette	Thermo	
2 mL Eppendorf tubes	Eppendorf AG	Hamburg

5.1.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 34: Verwendete Chemikalien

Chemikalien	CAS-Nr.	Hersteller	Molare Masse [g/mol]	Siedepunkt [°C]
Resorcin	108-46-3	Sigma-Aldrich 32839 Steinheim	110,11	281,4
Benzylalkohol	100-51-6	Merck KGaA 64271 Darmstadt	108,14	205
1,3-Dimethoxybenzol	151-10-0	Alfa Aesar 76870 Kandel	138,17	217
Formaldehyd (23,5%)	50-00-0	Carl Roth 76231 Karlsruhe	30,03	97
Acetonitril	75-05-8	Merck KGaA 64271 Darmstadt	41,05	82
1,3,5-Trimethoxybenzol	108-67-8	Acros Organic 2440 Geel (B)	120,19	165
Formaldehyd (37%)	50-00-0	Merck KGaA 64271 Darmstadt	30,03	97
Konzentrierte Salzsäure (37%)	7647-01-0	Acros Organic 2440 Geel (B)	36,46	>100
Magnesiumsulfat, wasserfrei (MgSO₄)	7487-88-9	VWR Science Education	120,37	
Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃)	144-55-8	VWR Science Education	84,01	
Dichlormethan	75-09-2	Acros Organic 2440 Geel (B)	84,93	40

5.2 Qualitative Untersuchungen

Für die Untersuchung der Trennbarkeit der zur Verfügung stehenden Stoffe aus Abschnitt 3.2.1 wurde eine Lösung mit Resorcin, Benzylalkohol und 3-Methoxyphenol, die Konzentration der Stoffe betrug 50 mg/ml, erstellt. Dieses Stoffgemisch wurde

anschließend in ein GC-Vial überführt und mit der GC-MS über einen Autosampler gemessen. Die Parameter der GC-MS für diese Messungen befinden sich in der Tabelle 35. Analog wurde eine Lösung mit 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol erstellt und vermessen. Für die Lösungen mit Resorcin wurde die Inlettemperatur auf 340°C gesetzt und für die Lösungen mit 1,3,5-Trimethoxybenzol auf 310°C. Der Grund hierfür sind die Unterschiedlichen Siedepunkte der Stoffe.

Für die Untersuchungen des Abschnittes 3.2.2 wurde jeweils eine Lösung von Resorcin mit einer Konzentration von 50 mg/ml und eine Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit einer Konzentration von 50 mg/ml angesetzt und mit den Parametern aus Tabelle 35 mit der GC-MS vermessen.

Für die Messungen der Abschnitte 3.2.3 und 3.2.4 wurden folgende Lösungen mit folgenden Stoffkombinationen, mit einer Konzentration von 50 mg/ml, angesetzt: Resorcin mit Benzylalkohol, Resorcin mit 3-Methoxybenzol und 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol.

Diese wurden anschließend mit den GC-MS Parametern aus Tabelle 35 gemessen.

Tabelle 35: GC-MS Parameter für die qualitativen Untersuchungen

Parameter	Einstellungen
Injektionsvolumen	3 µL
Column	HP-5ms UI (Agilent)
Inlet mode	Split
Inlet Temp. [°C]	310 (TMB) – 340 (Resorcin)
Inlet Pressure [psi]	11,052
Septum purge [ml/min]	3
Split flow [ml/min]	23,999
Splitverhältnis	20:1
Trägergas	He
Rampe 1 [°C]/Haltezeit [min]	70 °C/1 min
Heizrata	25 °C
Rampe 2/Haltezeit	260 °C/0 min
Transfer line [°C]	250
Solvent delay [min]	2,5
Source [°C]	230
Quad. [°C]	150
Acquisition mode:	Scan
Scan mass [m/z]	50 - 400

Run time [min]	8:60
-----------------------	------

5.3 Kalibration

Für die Entwicklung der Kalibration aus den Abschnitten 3.3.2, 3.3.3 wurden jeweils fünf Kalibrationslösungen für Resorcin und 1,3,5-Trimethoxybenzol in einem Kalibrationsbereich von 1 mg/ml – 80 mg/ml mit äquidistanten Zwischenschritten angesetzt. Zu den Kalibrationslösungen für Resorcin wurde einmal allen fünf Lösungen 100 µL Benzylalkohol als interner Standard hinzugefügt. In einer zweiten Messreihe wurde zu den Kalibrierlösungen für Resorcin bei allen fünf Lösungen 100 µL 3-Methoxyphenol als interner Standard hinzugefügt. Für die Kalibrierungen von 1,3,5-Trimethoxybenzol wurden zu diesen fünf Kalibrierlösungen ebenfalls jeweils 100 µL 1,3-Dimethoxybenzol hinzugefügt.

Alle Kalibrierlösungen wurden mit den Parametern aus Tabelle 36 mit der GC-MS gemessen.

Tabelle 36: GC-MS Parameter für die Entwicklung der Kalibration für die Aerogelsynthese

Parameter	Einstellungen
Injektionsvolumen	3 µL
Column	HP-5ms
Inlet mode	Split
Inlet Temp. [°C]	310 (TMB) – 340 (Resorcin)
Inlet Pressure [psi]	11,052
Septum purge [ml/min]	3
Split flow [ml/min]	23,999
Splitverhältnis	20:1
Trägergas	He
Rampe 1 [°C]/Haltezeit [min]	70 / 1
Heizrate	25 °C
Rampe 2 [°C]/Haltezeit [min]	260 / 0
Transfer line [°C]	250
Solvent delay [min]	2,5
Source [°C]	230
Quad. [°C]	150
Acquisition mode:	Scan
Scan mass [m/z]	50 – 400

Run time [min]	8:60
-----------------------	------

Für die Optimierung des Injektionsvolumens aus Abschnitt 3.3.4 wurde für beide und Carbofritte als Füllmaterialien für den Liner eine eigene Stammlösung angesetzt. Bei der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner lag die Konzentration bei 51,96 mg/ml und bei der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner bei 51,31 mg/ml. Nachdem das Vial in den Autosampler gestellt wurde, wurde bei den Injektionsvolumina 1 µL, 2 µL, 3 µL, 4 µL und 5 µL eine zehnfache Bestimmung durchgeführt. In Tabelle 37 sind die genauen Parameter für die Messung aufgelistet.

Tabelle 37: GC-MS Parameter für den Vergleich der Injektionsvolumina

Parameter	Einstellungen
Injektionsvolumen	1 – 5 µL
Column	HP-5ms
Inlet mode	Split
Inlet Temp. [°C]	310
Inlet Pressure [psi]	11,052
Septum purge [ml/min]	3
Split flow [ml/min]	23,999
Splitverhältnis	20:1
Trärgas	He
Rampe 1 [°C]/Haltezeit [min]	70 / 1
Heizrate [°C/min]	25
Rampe 2 [°C]/Haltezeit [min]	260 / 0
Transfer line [°C]	250
Solvent delay [min]	2,5
Source [°C]	230
Quad. [°C]	150
Acquisition mode:	Scan
Scan mass [m/z]	50 - 400
Run time [min]	8:60

5.4 Aerogelsynthese und Probenvorbereitung

Es wurden 1,57 g 1,3,5-Trimethoxybenzol in einen 125 ml PE-Becher mit Schraubverschluss abgewogen. Mit einer 25 ml Einwegspritze und einer langen Kanüle wurden 20 ml 1,4-Dioxan in den PE-Becher überführt, verschlossen und im Anschluss wurde damit das 1,3,5-Trimethoxybenzol gelöst. Nach dem das 1,3,5-Trimethoxybenzol gelöst war, wurde mittels einer Pasteurpipette tropfenweise 0,94 g 37%iges

Formaldehyd abgewogen. Zum Starten der Reaktion wurden 387 μL HCl injiziert, geschüttelt und direkt die erste Probe entnommen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in den Temperaturschrank bei 25°C gestellt und alle zwei Minuten wurden bis zu einer Gesamtzeit von 8 Minuten Proben entnommen. Analog wurden diese Schritte auch für die Messungen bei 35 und 60°C im Temperaturschrank durchgeführt.

Für die Probenvorbereitung wurden die einzelnen Proben in eine 0,5 ml Vorlage 1 molarer NaHCO_3 – Lösung, zum Stoppen der Reaktion, überführt. Im Anschluss wurden direkt 100 μL 1,3-Dimethoxybenzol als interner Standard hinzugefügt und geschüttelt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde drei Mal je 300 μl Dichlormethan hinzugefügt, um die Analyten und den internen Standard zu extrahieren und die organische Phase wurde in ein neues Eppendorf-Vial überführt. Nach der Extraktion wurden drei Spatelspitzen MgSO_4 zur Trocknung der Lösung hinzugegeben. Zum Schluss wurde die getrocknete und extrahierte Lösung über ein Spritzenfilter in ein GC-Vial überführt, welches dann in den Autosampler für die Messung mittels GC-MS überführt wurde. Die Parameter für die GC Messung befinden sich in Tabelle 40. Analog wurde die Probenvorbereitung für alle Proben der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Die verwendeten Substanzen sind in Tabelle 38 aufgelistet.

Tabelle 38: Aerogelsynthese mit TMB
Komponenten

Komponenten	Menge
1,3,5-Trimethoxybenzol	1,57 g
1,4-Dioxan	20 ml
Formaldehyd (37%)	0,94 g
Konzentrierte HCl (37%)	387 μL

Für die Probenvorbereitung wurden die in Tabelle 39 aufgelisteten Substanzen verwendet.

Tabelle 39: Komponenten für die Probenvorbereitung und deren Mengen
Komponenten

Komponenten	Menge
1,3-Dimethoxybenzol	100 μl je Probe
NaHCO_3 mit $c = 1 \text{ mol/L}$	0,5 ml je Probe
Dichlormethan	300 μL je Probe und Extraktionsschritt
Wasserfreies MgSO_4	3 Spatelspitzen je Probe

Tabelle 40: Parameter für die GC-MS Messungen der Aerogelsyntheseproben

Parameter	Einstellungen
Injektionsvolumen	3 µL
Column	HP-5ms
Inlet mode	Split
Inlet Temp. [°C]	310
Inlet Pressure [psi]	11,052
Septum purge [ml/min]	3
Split flow [ml/min]	23,999
Splitverhältnis	20:1
Trägergas	He
Rampe 1 [°C]/Haltezeit [min]	70 / 1
Heizrate	25 °C
Rampe 2 [°C]/Haltezeit [min]	260 / 0
Transfer line [°C]	250
Solvent delay [min]	2,5
Source [°C]	230
Quad. [°C]	150
Acquisition mode:	Scan
Scan mass [m/z]	50 – 400
Run time [min]	8:60

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es eine GC-MS Methode für die kinetische Betrachtung der 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) Aerogelsynthese zu entwickeln, um den Konzentrationsverlauf von TMB während der Aerogelsynthese bestimmen zu können.

Zu Beginn der Arbeit wurden qualitative Untersuchungen durchgeführt, um die Trennbarkeit der Analyten zu bestätigen. Bei der Untersuchung der Quantifizierung wurde festgestellt, dass die Trennung der Analyten nicht reproduzierbar war. So mussten zu den Analyten weitere Substanzen hinzugefügt werden, die als interner Standard verwendet wurden, wodurch eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit der Trennung des Analyten nachgewiesen werden konnte. Für die Kalibration wurde dann eine Kombination aus internem Standard und Analyt verwendet. Für Resorcin konnte keine gute Kalibration ermittelt werden. 1,3,5-Trimethoxybenzol hingegen, kann mit 1,3-Dimethoxybenzol als interner Standard kalibriert werden.

Die Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese wurde bei 25, 35 und 60°C, unter den in Tabelle 40 aufgeführten Parametern, bestimmt. Beim Vergleich der verschiedenen Füllmaterialien für den Liner der GC-MS wurde festgestellt, dass die Glaswolle für TMB mit der Matrix der Aerogelsynthese weiterhin besser geeignet war als die Carbofritte. Dies bestätigt weiterhin die Entscheidung für die Glaswolle als Füllmaterial für den Liner. Aus diesem Grund wurde die Bestimmung der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeit über die Messungen mit der Glaswolle, als Füllmaterial für den Liner, vorgenommen. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte bei 35°C am zuverlässigsten bestimmt werden, wobei ein kausaler Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte.

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verschiedene Detektoren und deren Einsatzgebiet [21].....	19
Tabelle 2: Messwerte der Reproduzierbarkeit der Trennbarkeit von Resorcin.....	27
Tabelle 3: Messwerte der Reproduzierbarkeit der Trennbarkeit von 1,3,5-Trimethoxybenzol.....	28
Tabelle 4: Messwerte von Resorcin und Benzylalkohol für die Untersuchung der Messschwankungen der Messwerte.....	29
Tabelle 5: Messwerte von Resorcin und 3-Methoxyphenol für die Untersuchung der Messschwankungen der Messwerte.....	30
Tabelle 6: Messwerte von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol für die Untersuchung der Messschwankungen der Messwerte.....	31
Tabelle 7: Messwerte der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/Benzylalkohol.....	32
Tabelle 8: Messwerte der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin/3-Methoxybenzol.....	33
Tabelle 9: Messwerte der Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol/1,3-Dimethoxybenzol.....	34
Tabelle 10: Zusammenfassung der Verhältnisse von Analyten und internem Standard mit deren prozentualen Abweichungen.....	35
Tabelle 11: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol.....	36
Tabelle 12: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol.....	37
Tabelle 13: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol.....	38
Tabelle 14: Messwerte für die Kalibration über die Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol.....	39
Tabelle 15: Vergleich der Ermittlung der Konzentration von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit verschiedenen Füllmaterialien im Liner.....	40
Tabelle 16: Messwerte der Kalibrierung für die Aerogelsynthese bei 25°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB.....	45
Tabelle 17: Messwerte der Aerogelsynthese bei 25°C zu verschiedenen Zeiten mit der Carbofritte als Füllmaterial des Liners.....	46
Tabelle 18: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 25°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB.....	47
Tabelle 19: Messwerte der Aerogelsynthese bei 25°C zu verschiedenen Zeiten mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners.....	48

Tabelle 20: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 35°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB.....	49
Tabelle 21: Messwerte der Aerogelsynthese bei 35°C zu verschiedenen Zeiten mit Carbofritte als Füllmaterial des Liners	50
Tabelle 22: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 35°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB.....	51
Tabelle 23: Messwerte der Aerogelsynthese bei 35°C zu verschiedenen Zeiten mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners	52
Tabelle 24: Messwerte der Kalibration für die Aerogelsynthese bei 60°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB.....	53
Tabelle 25: Messwerte der Aerogelsynthese bei 60°C zu verschiedenen Zeiten mit Carbofritte als Füllmaterial des Liners	54
Tabelle 26: Messwerte der Kalibrierung für die Aerogelsynthese bei 60°C über das Verhältnis der Peakflächen von TMB/DMB.....	55
Tabelle 27: Messwerte der Aerogelsynthese bei 60°C zu verschiedenen Zeiten mit der Glaswolle als Füllmaterial den Liner	56
Tabelle 28: Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen über die Zeit bei 25°C	60
Tabelle 29: Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen über die Zeit bei 35°C	62
Tabelle 30: Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Konzentrationen über die Zeit bei 60°C	64
Tabelle 31: Zusammenfassende Tabelle der Abnahme der Konzentration von TMB bei 25°C, 35° und 60°C, mit dem Glaswolle als Füllmaterial für den Liner.....	65
Tabelle 32: Zusammenfassung der Halbwertszeiten bei Umgebungstemperaturen von 25, 35 und 60°C	66
Tabelle 33: Verwendete Materialien und deren Hersteller	67
Tabelle 34: Verwendete Chemikalien	68
Tabelle 35: GC-MS Parameter für die qualitativen Untersuchungen.....	69
Tabelle 36: GC-MS Parameter für die Entwicklung der Kalibration für die Aerogelsynthese	70
Tabelle 37: GC-MS Parameter für den Vergleich der Injektionsvolumina	71
Tabelle 38: Aerogelsynthese mit TMB.....	72
Tabelle 39: Komponenten für die Probenvorbereitung und deren Mengen	72
Tabelle 40: Parameter für die GC-MS Messungen der Aerogelsyntheseproben.....	73

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Linearisierung für die Überprüfung der Reaktion erster Ordnung mit der Auftragung von $\ln(c_0/c)$ gegen t	12
Abbildung 2: Linearisierung für die Überprüfung der Reaktion zweiter Ordnung mit der Auftragung von $1/c$ gegen t	13
Abbildung 3: Skizze Gaschromatograph [].....	14
Abbildung 4: Schematische Darstellung von einem Injektionssystem Abkürzungen: EB: heizbarer Einspritzblock, TG: Trägergaszuführung, SP: Splitausgang, SS: Septumspülung, GV: Glasverdampfungsrohr („glass liner“), GW: Glaswolle, KS: Kapillarsäule.....	15
Abbildung 5: Aufbau der Rxi-624Sil MS – Säule []. Der Aufbau ist ähnlich zu der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte HP-5ms UI Säule.	16
Abbildung 6: Van-Deemter-Plot [].....	18
Abbildung 7: Aufbau eines Massenspektrometers mit Quadrupol [].....	20
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Elektronenstoßionenquelle für das MS []	21
Abbildung 9: Erzeugung der Radikalkationen [].....	21
Abbildung 10: Skizze eines Quadrupolfilters [].....	22
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Auftragung einer externen Kalibration mit einer Intensität gegenüber der Kalibrierkonzentrationen.....	23
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Kalibration mittels internen Standards	24
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Kalibration über eine Standardaddition	24
Abbildung 14: GC-MS Chromatogramm der Chemikalien und deren Retentionszeiten von Benzylalkohol (3,822 min), 3-Methoxyphenol (4,994 min) und Resorcin (5,276 min)	26
Abbildung 15: GC-MS Chromatogramm der Chemikalien und deren Retentionszeiten von 1,3-Dimethoxybenzol (4,701 min) und 1,3,5-Trimethoxybenzol (6,083 min).....	26
Abbildung 16: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Trennung von Resorcin über eine Messreihe mit $n = 5$	27
Abbildung 17: Untersuchung der Reproduzierbarkeit von 1,3,5-Trimethoxybenzol über eine Messreihe mit $n = 5$	28
Abbildung 18: Untersuchung der Messschwankung von Resorcin mit Benzylalkohol zum Vergleich über eine Messreihe von $n = 5$	29
Abbildung 19: Untersuchung der Messschwankung der Peakfläche von Resorcin mit 3-Methoxyphenol über eine Messreihe von $n = 5$	30
Abbildung 20: Untersuchung der Messschwankung von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol zum Vergleich über eine Messreihe von $n = 5$	31

Abbildung 21: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse zwischen Resorcin und Benzylalkohol für eine mögliche Kalibration über eine Messreihe mit $n = 5$	32
Abbildung 22: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse zwischen Resorcin und 3-Methoxyphenol für eine mögliche Kalibration über eine Messreihe mit $n = 5$	33
Abbildung 23: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse zwischen 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol für eine mögliche Kalibration über eine Messreihe mit $n = 5$	34
Abbildung 24: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol (mMePh) mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner.....	36
Abbildung 25: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) und 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner.....	37
Abbildung 26: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von Resorcin und 3-Methoxyphenol (mMePh) mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner.....	38
Abbildung 27: Kalibriergerade der Verhältnisse der Peakflächen von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) und 1,3-Dimethoxybenzol mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner.....	39
Abbildung 28: Reaktionsgleichung der 1,3,5-Trimethoxybenzol Aerogelsynthese	42
Abbildung 29: Postulierter Reaktionsmechanismus der 1,3,5-Trimethoxybenzol Aerogelsynthese	42
Abbildung 30: Skizze des Reaktionsgefäßes für die Aerogelsynthese.....	43
Abbildung 31: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 25°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner.....	45
Abbildung 32: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner	46
Abbildung 33: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 25°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner.....	47
Abbildung 34: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 25°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner	48
Abbildung 35: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 35°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner.....	49
Abbildung 36: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 35°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner	50
Abbildung 37: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 35°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner.....	51
Abbildung 38: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 35°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner	52

Abbildung 39: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 60°C mit dem Carbofritte als Füllmaterial für den Liner.....	53
Abbildung 40: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 60°C mit der Carbofritte als Füllmaterial für den Liner	54
Abbildung 41: Kalibriergerade für die Aerogelsynthese bei 60°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner.....	55
Abbildung 42: Zeitliche Abnahme der Konzentration von TMB während der Aerogelsynthese bei 60°C mit der Glaswolle als Füllmaterial für den Liner	56
Abbildung 43: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion erster Ordnung bei 25°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k	58
Abbildung 44: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion zweiter Ordnung bei 25°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k	59
Abbildung 45: Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 25°C über die ersten 6 Minuten.....	60
Abbildung 46: Untersuchung der Reaktionsordnung bei 35°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k	61
Abbildung 47: Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 35°C über die ersten 6 Minuten.....	61
Abbildung 48: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion erster Ordnung bei 60°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k	62
Abbildung 49: Untersuchung der Reaktionsordnung mit der graphischen Auftragung für die Reaktion zweiter Ordnung bei 60°C zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k	63
Abbildung 50: Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 60°C über die ersten 6 Minuten.....	64

9 Datenanhang

(1) Massenspektren der identifizierten Komponenten

Retentionszeit [min]	Komponente	Massenspektrum
3,336	Benzylalkohol (BnOH)	<p>Mass spectrum of Benzylalkohol (BnOH) showing a base peak at m/z 79 and a molecular ion peak at m/z 108. The x-axis ranges from 30 to 110. The chemical structure of BnOH is shown as a benzene ring with a -CH₂OH group.</p>
4,687	1,3-Dimethoxybenzol (DMB)	<p>Mass spectrum of 1,3-Dimethoxybenzol (DMB) showing a base peak at m/z 138 and a molecular ion peak at m/z 109. The x-axis ranges from 30 to 390. The chemical structure of DMB is shown as a benzene ring with two methoxy groups at the 1 and 3 positions.</p>
5,850	Resorcin	<p>Mass spectrum of Resorcin showing a base peak at m/z 110 and a molecular ion peak at m/z 82. The x-axis ranges from 20 to 280. The chemical structure of Resorcin is shown as a benzene ring with two hydroxyl groups at the 1 and 3 positions.</p>
6,079	1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB)	<p>Mass spectrum of 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) showing a base peak at m/z 168 and a molecular ion peak at m/z 139. The x-axis ranges from 20 to 260. The chemical structure of TMB is shown as a benzene ring with three methoxy groups at the 1, 3, and 5 positions.</p>
4,994	3-Methoxyphenol	<p>Mass spectrum of 3-Methoxyphenol showing a base peak at m/z 124 and a molecular ion peak at m/z 94. The x-axis ranges from 10 to 130. The chemical structure of 3-Methoxyphenol is shown as a benzene ring with a hydroxyl group at the 1 position and a methoxy group at the 3 position.</p>

- (2) Messwerte der Kalibration von Resorcin mit 3-Methoxyphenol (MP) als interner Standard
Glaswolle als Füllmaterial des Liners:

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 1,19 mg/ml							
	3-Methoxyphenol (mMetPh)			Resorcin			Verhältnis R/MP Area
	Retentions- zeit	Height	Area	Retentions- zeit	Height	Area	
Messung 1	4.994	37666	41994	5.274	2877	3637	0,09
Messung 2	4.994	32788	37226	5.274	2233	2914	0,08
Messung 3	4.994	34029	37932	5.274	2432	3135	0,08
Messung 4	4.993	45075	50438	5.273	2585	3121	0,06
Messung 5	4.994	27763	30752	5.274	1612	2223	0,07

Injektionsvolumen 4 µL Split 20:1 Kali 2 19,62 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			Verhältnis R/MP Area
	Retentions- zeit	Height	Area	Retentions- zeit	Height	Area	
Messung 1	4.994	5416	6224	5.274	11588	12674	2,04
Messung 2	4.994	16727	18774	5.274	55805	57202	3,05
Messung 3	4.994	11467	13351	5.274	54667	54505	4,08
Messung 4	4.994	21404	23848	5.274	66950	67296	2,82
Messung 5	4.994	15517	17389	5.274	44120	44955	2,59

Injektionsvolumen 4 µL Split 20:1 Kali 3 44,28 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			Verhältnis R/MP Area
	Retentions- zeit	Height	Area	Retentions- zeit	Height	Area	
Messung 1	4.993	1040	1269	5.273	7000	8053	6,35
Messung 2	4.994	1482	1759	5.274	11046	12332	7,01
Messung 3	4.994	1481	1753	5.274	14813	15747	8,98
Messung 4	4.994	1219	1451	5.274	9684	11011	7,59
Messung 5	4.994	1634	1934	5.274	14360	15285	7,90

Injektionsvolumen 4 µL Split 20:1 Kali 4 61,77 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			Verhältnis R/MP Area
	Retentions- zeit	Height	Area	Retentions- zeit	Height	Area	
Messung 1	4.994	1154	1383	5.274	30654	31220	22,57
Messung 2	4.994	2505	3019	5.274	65678	63474	21,02
Messung 3	4.994	3229	4092	5.274	91368	86866	21,23
Messung 4	4.994	2074	2493	5.274	41244	42322	16,98
Messung 5	4.994	3321	3994	5.274	71048	68196	17,07

Injektionsvolumen 4 µL Split 20:1 Kali 5 81,52 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis R/MP Area
Messung 1	4.994	786	952	5.274	18052	18841	19,79
Messung 2	4.994	609	733	5.274	15174	16774	22,88
Messung 3	4.994	535	659	5.274	12353	13478	20,45
Messung 4	4.994	448	532	5.274	8574	9628	18,10
Messung 5	4.994	579	700	5.274	12390	13431	19,19

Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 1,19 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis R/MP Area
Messung 1	4.994	3473	4359	5.274	202	290	0,07
Messung 2	4.994	3014	3647	5.274	150	233	0,06
Messung 3	4.994	2581	3114	5.274	216	332	0,11
Messung 4	4.994	3414	4120	5.274	263	361	0,09
Messung 5	4.994	1719	2148	5.274	177	299	0,14

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 19,62 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis R/MP Area
Messung 1	4.994	6175	7332	5.274	25305	25813	3,52
Messung 2	4.994	5781	6920	5.274	39026	37570	5,43
Messung 3	4.994	8643	10407	5.274	59349	57878	5,56
Messung 4	4.994	10206	12417	5.274	81179	77752	6,26
Messung 5	4.994	10420	12327	5.274	81037	78290	6,35

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 44,28 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis R/MP Area
Messung 1	4.994	5415	6442	5.274	69795	67660	10,50
Messung 2	4.994	1899	2255	5.274	20893	21906	9,71
Messung 3	4.994	619	736	5.274	4223	5073	6,89
Messung 4	4.994	1413	1667	5.274	12180	13532	8,12
Messung 5	4.994	1027	1227	5.274	9142	10540	8,59

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 61,77 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis R/MP Area
Messung 1	4.997	11321	13464	5.274	274290	263271	19,55
Messung 2	4.997	28889	32422	5.277	550489	567829	17,51
Messung 3	4.998	78229	83037	5.281	717176	807750	9,73
Messung 4	4.994	103697	113523	5.281	812781	929559	8,19
Messung 5	4.997	74926	78843	5.281	765648	859591	10,90

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 81,52 mg/ml							
	3-Methoxyphenol			Resorcin			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis R/MP Area
Messung 1	4.994	1337	1573	5.274	37837	37574	23,89
Messung 2	4.994	1467	1780	5.274	53106	53423	30,01
Messung 3	4.994	1012	1213	5.274	30080	31045	25,59
Messung 4	4.994	1189	1422	5.274	38981	39336	27,66
Messung 5	4.994	1601	1881	5.274	57666	55200	29,35

- (3) Messwerte der Kalibration von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit 1,3-Dimethoxybenzol als interner Standard

Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 1,49 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	4790	7137	6.079	4761	4215	0,59
Messung 2							#DIV/0!
Messung 3	4.710	12451	34083	6.083	6262	7689	0,23
Messung 4	4.701	54056	156626	6.088	18445	41843	0,27
Messung 5	4.696	24596	59183	6.083	7873	7082	0,12
Mittelwert		23973	64257		10860	18871	0,20
Stabw.		18749	56416		5404	16245	0,06
%Stabw.		78,21	87,80		49,76	86,08	30,42

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 21,73 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	91740	253812	6.083	700425	655403	2,58
Messung 2	4.701	30592	80956	6.083	187506	211954	2,62
Messung 3	4.705	248242	655282	6.083	2128045	1775449	2,71
Messung 4	4.701	720089	1602569	6.083	3353958	2863575	1,79
Messung 5	4.701	1257720	2707302	6.084	5265711	4460549	1,65
Mittelwert		469677	1059984		2327129	1993386	2,42
Stabw.		462252	977778		1841381	1539826	0,37
%Stabw.		98,42	92,24		79,13	77,25	15,30

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 40,60 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	1212763	2626284	6.083	11688664	10338966	3,94
Messung 2	4.701	731486	1663065	6.083	9077871	8029680	4,83
Messung 3	4.705	549797	1295674	6.083	7526400	6738431	5,20
Messung 4	4.701	816689	1862516	6.083	10044442	8886070	4,77
Messung 5	4.701	1104134	2371423	6.083	11466536	10300804	4,34
Mittelwert		882974	1963792		9960783	8858790	4,62
Stabw.		243319	480028		1546972	1375094	0,44
%Stabw.		27,56	24,44		15,53	15,52	9,43

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 60,35 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	987616	2228339	6.083	15410858	13888536	6,23
Messung 2	4.701	740031	1638691	6.083	13187184	11365841	6,94
Messung 3	4.701	656618	1507762	6.083	10685063	9427315	6,25
Messung 4	4.700	888283	1981277	6.083	14352648	12815689	6,47
Messung 5	4.701	677321	1621555	6.083	11846773	10599733	6,54
Mittelwert		789974	1795525		13096505	11619423	6,49
Stabw.		127825	268142		1692290	1580464	0,25
%Stabw.		16,18	14,93		12,92	13,60	3,93

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 79,58 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	657254	1509662	6.083	14721435	13462093	8,92
Messung 2	4.701	433685	1054666	6.083	10828542	9665572	9,16
Messung 3	4.701	192622	487366	6.083	6322343	5328822	10,93
Messung 4	4.701	116411	309259	6.083	3159601	2779138	8,99
Messung 5	4.701	139404	381908	6.083	4340539	3774998	9,88
Mittelwert		307875	748572		7874492	7002125	9,58
Stabw.		207951	462303		4306628	3996825	0,76
%Stabw.		67,54	61,76		54,69	57,08	7,94

Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 1,80 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	182622	228082	6.083	18485	19155	0,08
Messung 2	4.692	189677	236184	6.079	20760	17944	0,08
Messung 3							
Messung 4	4.691	1011893	1157682	6.078	39814	41518	0,04
Messung 5	4.691	135220	178087	6.083	9831	10903	0,06
Mittelwert		379853	450009		24822,50	26210,50	0,06
Stabw.		365509	409181		14991,50	15307,50	0,02
%Stabw.		96,22	90,93		60,39	58,40	28,50

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 20,91 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.696	8152	10538	6.083	14302	13807	1,31
Messung 2	4.696	5543	6051	6.083	6712	5703	0,94
Messung 3	4.691	4790	6781	6.083	6533	7764	1,14
Messung 4	4.696	7947	8388	6.083	13202	12289	1,47
Messung 5	4.691	5119	6217	6.083	5027	5496	0,88
Mittelwert		6310	7595		9155	9012	1,15
Stabw.		1442	1687		3815	3423	0,22
%Stabw.		22,84	22,22		41,67	37,99	19,01

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 38,96 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.696	3723	3317	6.083	17700	17089	5,15
Messung 2	4.691	20226	25303	6.083	54207	51437	2,03
Messung 3	4.696	16108	20919	6.083	56968	55371	2,65
Messung 4	4.696	18799	25989	6.083	60800	61462	2,36
Messung 5	4.696	8204	10149	6.083	28279	29149	2,87
Mittelwert		13412	17135		43591	42902	2,48
Stabw.		6383	8935		17278	16901	0,31
%Stabw.		47,59	52,14		39,64	39,40	12,67

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 62,16 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	35868	51712	6.083	183545	179006	3,46
Messung 2	4.691	20010	28030	6.083	100842	101183	3,61
Messung 3	4.691	25870	32593	6.083	114598	121296	3,72
Messung 4	4.691	28324	38971	6.083	117840	122700	3,15
Messung 5	4.691	35618	44916	6.079	131361	130681	2,91
Mittelwert		29138	39244		129637	130973	3,37
Stabw.		6032	8458		28648	25911	0,30
%Stabw.		20,70	21,55		22,10	19,78	8,91

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 80,87 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	37084	45462	6.079	186379	202897	4,46
Messung 2	4.691	57753	69119	6.083	274063	271126	3,92
Messung 3	4.691	54336	63758	6.083	294620	298550	4,68
Messung 4	4.691	53483	65077	6.083	278191	273501	4,20
Messung 5	4.692	50614	63000	6.083	226417	239346	3,80
Mittelwert		50654	61283		251934	257084	4,21
Stabw.		7157	8187		39874	32976	0,33
%Stabw.		14,13	13,36		15,83	12,83	7,79

(4) Messwerte der Aerogelsynthese und dessen Kalibration

Kalibration für Aerogelsynthese bei 25°C mit der Carbobfritte als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 2,28 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	47781	58056	6.079	4761	4215	0,07
Messung 2							#DIV/0!
Messung 3	4.691	32124	39287	6.079	3846	6518	0,17
Messung 4	4.691	28693	32026	6.079	2037	3170	0,10
Messung 5	4.692	36181	46130	6.079	9668	9440	0,20
Mittelwert		36195	43875		5078	5836	0,14
Stabw.		7195	9587		2826	2408	0,05
%Stabw.		19,88	21,85		55,64	41,26	38,68

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 20,63 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	102811	129027	6.079	93785	92441	0,72
Messung 2	4.691	97084	145406	6.079	74313	78943	0,54
Messung 3	4.691	120211	158222	6.079	67705	72795	0,46
Messung 4	4.691	125486	193965	6.079	71358	60876	0,31
Messung 5	4.692	89241	110963	6.079	59066	156816	1,41
Mittelwert		106967	147517		73245	92374	0,51
Stabw.		13766	28123		11475	33789	0,15
%Stabw.		12,87	19,06		15,67	36,58	28,62

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 40,71 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	157794	210277	6.079	194749	200599	0,95
Messung 2	4.691	62672	82481	6.079	55651	49455	0,60
Messung 3	4.691	194624	249238	6.079	223285	228483	0,92
Messung 4	4.691	48873	62097	6.079	47783	53018	0,85
Messung 5	4.691	41920	52198	6.079	50661	50831	0,97
Mittelwert		101177	131258		114426	116477	0,86
Stabw.		62718	81947		77800	80561	0,15
%Stabw.		61,99	62,43		67,99	69,16	17,69

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 58,44 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	57846	71345	6.079	105477	108034	1,51
Messung 2	4.691	101987	127547	6.079	182466	182061	1,43
Messung 3	4.687	54423	67920	6.079	85785	84250	1,24
Messung 4	4.692	89642	120097	6.079	120898	120940	1,01
Messung 5	4.692	47580	61487	6.079	78096	76064	1,24
Mittelwert		70296	89679		114544	114270	1,29
Stabw.		21455	28155		37126	37523	0,18
%Stabw.		30,52	31,40		32,41	32,84	13,67

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 81,82 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.692	96525	117682	6.079	271700	265333	2,25
Messung 2	4.691	45936	56009	6.078	102051	99726	1,78
Messung 3	4.691	66273	83536	6.079	160722	154305	1,85
Messung 4	4.687	68172	85797	6.079	149304	145131	1,69
Messung 5	4.691	38400	47052	6.079	84282	79415	1,69
Mittelwert		63061	78015		153612	148782	1,85
Stabw.		20286	24930		65542	64570	0,23
%Stabw.		32,17	31,96		42,67	43,40	12,65

Aerogelsynthese bei 25°C mit der Carbobfritte als Füllmaterial des Liners

Probe 1 t = 0 min 3mal extrahiert							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.687	43505	49269	6.079	144631	131879	2,68
Messung 2	4.691	47484	56214	6.083	472012	436812	7,77
Messung 3	4.691	49297	59055	6.079	275556	279957	4,74
Mittelwert		46762	54846		297400	282883	3,71
Stabw.		2419	4111		134542	124506	1,03
%Stabw.		5,17	7,49		45,24	44,01	27,83

Probe 2 t = 2 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	30970	37454	6.079	43497	39529	1,06
Messung 2	4.691	48163	53353	6.079	63922	57560	1,08
Messung 3	4.692	55522	67820	6.079	96315	89758	1,32
Mittelwert		44885	52876		67911	62282	1,15
Stabw.		10288	12401		21747	20776	0,12
%Stabw.		22,92	23,45		32,02	33,36	10,52

Probe 3 t = 4 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	46060	54644	6.079	85958	76053	1,39
Messung 2	4.691	106285	129273	6.083	268655	265920	2,06
Messung 3	4.692	126922	190286	6.079	509631	591459	3,11
Mittelwert		93089	124734		288081	311144	2,19
Stabw.		34305	55469		173508	212830	0,71
%Stabw.		36,85	44,47		60,23	68,40	32,33

Probe 4 t = 6 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.692	110966	144092	6.079	145623	153828	1,07
Messung 2	4.691	135337	182223	6.079	310784	317824	1,74
Messung 3	4.692	161619	219498	6.079	492760	487990	2,22
Mittelwert		135974	181938		316389	319881	1,68
Stabw.		20684	30785		141773	136429	0,47
%Stabw.		15,21	16,92		44,81	42,65	28,25

Kalibration für Aerogelsynthese bei 25°C mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 2,74 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol (DMB)			Trimethoxybenzol (TMB)			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	279190	900376	6.088	172530	207057	0,23
Messung 2	4.701	330254	1030788	6.088	204885	251769	0,24
Messung 3	4.701	363164	1120226	6.088	305508	365112	0,33
Messung 4	4.705	345064	1071587	6.088	223995	277547	0,26
Messung 5	4.705	404730	1229539	6.088	349426	420058	0,34
Mittelwert		344480	1070503		292976,33	354239,00	0,28
Stabw.		41097	107969		51968,04	58685,68	0,05
%Stabw.		11,93	10,09		17,74	16,57	16,07

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 19,81 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	535056	1660723	6.083	3245829	3469239	2,09
Messung 2	4.705	361458	1060060	6.083	2345588	2643123	2,49
Messung 3	4.705	534413	1622015	6.083	3438613	3615339	2,23
Messung 4	4.701	661517	1950533	6.083	4655212	4905612	2,52
Messung 5	4.701	955356	2766747	6.083	5820969	6282344	2,27
Mittelwert		609560	1812016		3901242	4183131	2,32
Stabw.		197498	557696		1209750	1275330	0,16
%Stabw.		32,40	30,78		31,01	30,49	7,01

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 40,94 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	356122	1070145	6.083	4214482	4506001	4,21
Messung 2	4.705	327110	977152	6.083	3391207	3754732	3,84
Messung 3	4.701	309723	968398	6.083	4534025	4915633	5,08
Messung 4	4.705	590118	1776234	6.083	7500639	8337973	4,69
Messung 5	4.701	352264	1046719	6.083	3900223	4119895	3,94
Mittelwert		387067	1167730		4708115	5126847	4,35
Stabw.		102932	306756		1446313	1651547	0,47
%Stabw.		26,59	26,27		30,72	32,21	10,75

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 58,92 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	408180	1252703	6.083	6341176	7001834	5,59
Messung 2	4.705	440671	1369434	6.088	6271967	6784883	4,95
Messung 3	4.705	494727	1534925	6.083	6663004	7359402	4,79
Messung 4	4.705	572613	1717881	6.083	5799347	5992399	3,49
Messung 5	4.705	518871	1535221	6.083	4678155	5095001	3,32
Mittelwert		487012	1482033		5950730	6446704	4,43
Stabw.		57903	159073		693591	811054	0,88
%Stabw.		11,89	10,73		11,66	12,58	19,87

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 80,25 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	379395	1197522	6.083	5055046	5531638	4,62
Messung 2	4.705	400971	1259484	6.083	5783279	6347927	5,04
Messung 3	4.701	799756	2461322	6.083	14556251	16580377	6,74
Messung 4	4.705	417042	1266178	6.083	5178223	5624940	4,44
Messung 5	4.705	322336	1043185	6.083	5749197	6282910	6,02
Mittelwert		463900	1445538		7264399	8073558	5,37
Stabw.		170960	514199		3657705	4266316	0,87
%Stabw.		36,85	35,57		50,35	52,84	16,28

Aerogelsynthese bei 25°C mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 1							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.706	620549	1826600	6.083	5968402	6481042	3,55
Messung 2	4.705	397594	1296887	6.083	8464390	9286142	7,16
Messung 3	4.705	485172	1500104	6.083	4953716	5269125	3,51
Messung 4	4.701	845385	2565957	6.088	15491493	17550709	6,84
Messung 5	4.701	684228	2052099	6.083	7174899	7648415	3,73
Mittelwert		606586	1848329		9206703	10156083	4,96
Stabw.		155992	443246		4535589	5318247	1,67
%Stabw.		25,72	23,98		49,26	52,37	33,73

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 3							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	303350	1014111	6.088	1232148	1411087	1,39
Messung 2	4.705	368770	1165291	6.088	1481604	1693436	1,45
Messung 3	4.705	135834	448884	6.088	487724	622314	1,39
Messung 4	4.710	230185	767556	6.088	1070355	1260347	1,64
Messung 5	4.705	189225	629978	6.088	560010	683666	1,09
Mittelwert		245473	805164		966368	1134170	1,39
Stabw.		82426	257833		385006	417213	0,18
%Stabw.		33,58	32,02		39,84	36,79	12,87

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 5							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	555802	1798618	6.088	1097846	1253056	0,70
Messung 2	4.705	692158	2116271	6.088	1571028	1747647	0,83
Messung 3	4.706	312585	1022868	6.088	622784	753064	0,74
Messung 4	4.705	370178	1241635	6.088	948586	1089412	0,88
Messung 5	4.710	259769	884588	6.088	800406	969229	1,10
Mittelwert		438098	1412796		1008130	1162482	0,85
Stabw.		161597	469910		322518	334942	0,14
%Stabw.		36,89	33,26		31,99	28,81	16,55

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 7							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	609374	1935572	6.088	661398	792743	0,41
Messung 2	4.705	610576	1973417	6.088	498215	659609	0,33
Messung 3	4.706	789703	2471233	6.088	1098725	1220727	0,49
Messung 4	4.710	391981	1325681	6.088	488359	627578	0,47
Messung 5	4.706	368018	1232072	6.088	363287	499030	0,41
Mittelwert		553930	1787595		621997	759937	0,42
Stabw.		156629	457331		256489	248620	0,06
%Stabw.		28,28	25,58		41,24	32,72	13,35

Kalibration für Aerogelsynthese bei 35°C mit Carbobfritte als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 2,38 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1							#DIV/0!
Messung 2	4.687	39151	58494	6.079	42238	62688	1,07
Messung 3	4.687	108905	165311	6.079	12233	18173	0,11
Messung 4	4.691	142959	249571	6.079	20334	22341	0,09
Messung 5	4.691	22341	432518	6.079	26244	24279	0,06
Mittelwert		78339	226474		25262	31870	0,09
Stabw.		49451	136881		10991	17929	0,02
%Stabw.		63,12	60,44		43,51	56,26	26,03

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 21,69 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.691	100403	142891	6.078	59337	58125	0,41
Messung 2	4.692	186599	284940	6.079	95292	101408	0,36
Messung 3	4.691	217797	333561	6.079	131192	136411	0,41
Messung 4	4.691	84832	118597	6.079	33845	34140	0,29
Messung 5	4.691	210769	314430	6.079	120118	125242	0,40
Mittelwert		160080	238884		87957	91065	0,37
Stabw.		56263	89973		36619	39133	0,05
%Stabw.		35,15	37,66		41,63	42,97	12,39

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 39,99 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.691	93204	121852	6.079	82996	79507	0,65
Messung 2	4.692	123025	170933	6.079	130848	125414	0,73
Messung 3	4.691	156276	211385	6.078	175229	174228	0,82
Messung 4	4.692	79124	111768	6.079	66817	59886	0,54
Messung 5	4.691	116107	149537	6.079	96086	86617	0,58
Mittelwert		113547	153095		110395	105130	0,70
Stabw.		26537	35812		38669	40577	0,09
%Stabw.		23,37	23,39		35,03	38,60	13,10

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 60,67 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	55450	77812	6.079	105792	109059	1,40
Messung 2	4.691	91340	126326	6.079	157518	167724	1,33
Messung 3	4.691	113334	154603	6.079	217480	238923	1,55
Messung 4	4.692	117438	153767	6.079	236402	247352	1,61
Messung 5	4.687	85218	112975	6.079	168559	173762	1,54
Mittelwert		92556	125097		177150	187364	1,48
Stabw.		22285	28555		46235	50910	0,10
%Stabw.		24,08	22,83		26,10	27,17	6,97

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 81,39 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	60470	76572	6.079	132137	128007	1,67
Messung 2	4.691	52443	62859	6.079	114166	105868	1,68
Messung 3	4.691	75907	95784	6.079	268947	275729	2,88
Messung 4	4.691	66854	78822	6.079	188387	173396	2,20
Messung 5	4.691	45377	53805	6.079	106400	102612	1,91
Mittelwert		60210	73568		162007	157122	1,87
Stabw.		10686	14391		60672	64465	0,21
%Stabw.		17,75	19,56		37,45	41,03	11,49

Aerogelsynthese bei 35°C mit Carbobfritte als Füllmaterial des Liners

Probe 1 t = 0 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	87266	112039	6.078	356929	359261	3,21
Messung 2	4.691	70288	88414	6.079	369334	362758	4,10
Messung 3	4.691	71473	90110	6.083	485259	459127	5,10
Mittelwert		76342	96854		403841	393715	4,15
Stabw.		7739	10759		57794	46275	0,94
%Stabw.		10,14	11,11		14,31	11,75	22,75

Probe 2 t = 2 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	85091	103503	6.079	142869	126984	1,23
Messung 2	4.691	64479	80132	6.079	75790	70910	0,88
Messung 3	4.691	68242	83251	6.079	135711	129520	1,56
Mittelwert		72604	88962		118123	109138	1,06
Stabw.		8962	10361		30076	27051	0,17
%Stabw.		12,34	11,65		25,46	24,79	16,19

Probe 3 t = 4 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	101176	127754	6.079	72628	69657	0,55
Messung 2	4.691	86466	111005	6.079	68306	64980	0,59
Messung 3	4.691	99406	122668	6.079	66541	61797	0,50
Mittelwert		95683	120476		69158	65478	0,54
Stabw.		6557	7011		2557	3228	0,03
%Stabw.		6,85	5,82		3,70	4,93	6,12

Kalibration für Aerogelsynthese bei 35°C mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 3,00 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	503203	1688873	6.088	300209	401958	0,24
Messung 2	4.705	441323	1500726	6.088	262758	374480	0,25
Messung 3	4.706	635409	2064089	6.088	424654	556984	0,27
Messung 4	4.705	630020	2051439	6.088	519752	650812	0,32
Messung 5	4.705	852153	2661914	6.088	866617	1020081	0,38
Mittelwert		612422	1993408		603674	742626	0,29
Stabw.		141076	397678		189939	199895	0,05
%Stabw.		23,04	19,95		31,46	26,92	18,26

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 20,55 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	338337	1219244	6.088	1234425	1383159	1,13
Messung 2	4.705	460415	1514184	6.088	2105759	2643123	1,75
Messung 3	4.705	632493	2024390	6.088	3399978	3646874	1,80
Messung 4	4.705	656052	2050805	6.088	3432516	3622874	1,77
Messung 5	4.705	583449	1930501	6.083	3136628	3491837	1,81
Mittelwert		534149	1747825		2661861	2957573	1,65
Stabw.		118947	327305		861505	869581	0,26
%Stabw.		22,27	18,73		32,36	29,40	15,71

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 40,08 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	627976	1992485	6.088	4249718	4590786	2,30
Messung 2	4.705	726368	2204677	6.088	6301273	6972646	3,16
Messung 3	4.705	582391	1800908	6.083	4111417	4547042	2,52
Messung 4	4.705	498088	1702597	6.088	2885820	3078227	1,81
Messung 5	4.705	612023	1947913	6.088	4127637	4533825	2,33
Mittelwert		609369	1929716		4335173	4744505	2,43
Stabw.		73693	172075		1101509	1252845	0,44
%Stabw.		12,09	8,92		25,41	26,41	18,06

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 61,01 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	593212	1929021	6.088	5454134	5885252	3,05
Messung 2	4.705	458862	1424075	6.083	4429644	4967072	3,49
Messung 3	4.705	474917	1585414	6.083	4379582	5029560	3,17
Messung 4	4.705	505475	1712519	6.083	4860350	5433786	3,17
Messung 5	4.705	479794	1576513	6.088	3405478	3732513	2,37
Mittelwert		502452	1645508		4505838	5009637	3,05
Stabw.		47787	168686		671935	718312	0,37
%Stabw.		9,51	10,25		14,91	14,34	12,16

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 80,22 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.705	419139	1310301	6.088	3777631	4300961	3,28
Messung 2	4.705	622034	2007010	6.088	7915524	8693559	4,33
Messung 3	4.705	586238	1893608	6.083	9603306	10653224	5,63
Messung 4	4.705	520984	1724067	6.083	7135464	7637645	4,43
Messung 5	4.705	408589	1275115	6.083	4905406	5328527	4,18
Mittelwert		511397	1642020		6667466	7322783	4,37
Stabw.		86040	299300		2090542	2288164	0,75
%Stabw.		16,82	18,23		31,35	31,25	17,13

Aerogelsynthese bei 35°C mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 1							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.705	691539	2219610	6.083	8279412	9229907	4,16
Messung 2	4.705	896718	2794866	6.083	13920379	15495340	5,54
Messung 3	4.705	827750	2470386	6.083	10282068	11237426	4,55
Messung 4	4.701	825129	2655065	6.088	10097104	11107451	4,18
Messung 5	4.706	909608	2847179	6.084	12207674	13326948	4,68
Mittelwert		830149	2597421		10862282	11890608	4,62
Stabw.		77445	229593		954328	1017031	0,50
%Stabw.		9,33	8,84		8,79	8,55	10,89

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 3							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.705	1070515	3274614	6.083	3942673	4385528	1,34
Messung 2	4.701	1184867	3597429	6.088	8221358	9130522	2,54
Messung 3	4.701	1051151	3365743	6.083	5683963	6401531	1,90
Messung 4	4.701	1099489	3318277	6.088	5144554	5686141	1,71
Messung 5	4.705	1175077	3623868	6.083	9276515	10089422	2,78
Mittelwert		1116220	3435986		6453813	7138629	2,06
Stabw.		54368	145735		1985171	2140440	0,53
%Stabw.		4,87	4,24		30,76	29,98	25,90

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 5							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.701	958692	3066446	6.088	2703918	3013526	0,98
Messung 2	4.705	1046566	3239888	6.088	2110774	2390434	0,74
Messung 3	4.705	1069671	3200272	6.088	3298223	3709379	1,16
Messung 4	4.701	1042428	3185785	6.088	2381927	2753324	0,86
Messung 5	4.705	1109384	3357740	6.088	2687525	2966443	0,88
Mittelwert		1045348	3210026		2636473	2966621	0,93
Stabw.		49420	93818		396540	431596	0,14
%Stabw.		4,73	2,92		15,04	14,55	15,17

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 7							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.705	752493	2355781	6.088	309268	448074	0,19
Messung 2	4.705	1040123	3277471	6.088	743267	948825	0,29
Messung 3	4.701	1200553	3663870	6.088	1229107	1459096	0,40
Messung 4	4.701	1217876	3716639	6.088	1703076	1971056	0,53
Messung 5	4.706	331722	1164799	6.088	159489	251826	0,22
Mittelwert		908553	2835712		828841	1015775	0,32
Stabw.		333270	967400		574423	635528	0,13
%Stabw.		36,68	34,11		69,30	62,57	38,64

Kalibration für Aerogelsynthese bei 60°C mit Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 1,99 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.687	202714	227069	6.079	15964	15319	0,07
Messung 2	4.687	523742	561797	6.079	32269	31992	0,06
Messung 3	4.687	453946	505435	6.079	35894	33097	0,07
Messung 4	4.687	508581	560557	6.079	29216	23885	0,04
Messung 5	4.687	447193	517297	6.079	30031	26146	0,05
Mittelwert		427235	474431		28675	26088	0,06
Stabw.		116148	125728		6764	6400	0,01
%Stabw.		27,19	26,50		23,59	24,53	16,37

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 22,35 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.687	236959	280637	6.079	116218	101555	0,36
Messung 2	4.687	225006	275811	6.079	111502	96037	0,35
Messung 3	4.687	222891	268612	6.079	122944	109270	0,41
Messung 4	4.687	246194	289188	6.079	148463	124800	0,43
Messung 5	4.687	228138	265477	6.079	110441	101024	0,38
Mittelwert		231838	275945		121914	106537	0,39
Stabw.		8634	8494		13989	10064	0,03
%Stabw.		3,72	3,08		11,47	9,45	7,82

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 41,12 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.687	162552	199312	6.079	166553	150306	0,75
Messung 2	4.687	170863	205952	6.079	198646	176553	0,86
Messung 3	4.686	165500	205718	6.078	210577	193164	0,94
Messung 4	4.687	182213	205789	6.079	185364	171846	0,84
Messung 5	4.687	178759	210312	6.079	199706	185470	0,88
Mittelwert		171977	205417		192169	175468	0,86
Stabw.		7521	3514		15100	14564	0,07
%Stabw.		4,37	1,71		7,86	8,30	7,80

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 60,03 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.687	127560	149250	6.079	179058	164515	1,10
Messung 2	4.687	127416	151734	6.079	248724	236306	1,56
Messung 3	4.687	137471	154001	6.079	242007	228722	1,49
Messung 4	4.687	93922	104287	6.079	121796	111763	1,07
Messung 5	4.687	80362	91365	6.079	95930	88062	0,96
Mittelwert		113346	130127		177503	165874	1,24
Stabw.		22124	26731		61633	59825	0,24
%Stabw.		19,52	20,54		34,72	36,07	19,29

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 82,93 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.687	84123	96529	6.079	150652	134378	1,39
Messung 2	4.686	76647	87922	6.078	138159	120450	1,37
Messung 3	4.687	46162	51055	6.079	72150	67054	1,31
Messung 4	4.687	79997	92556	6.079	177476	158579	1,71
Messung 5	4.687	69397	79814	6.078	125278	116789	1,46
Mittelwert		71265	81575		132743	119450	1,48
Stabw.		13448	16242		34866	30024	0,14
%Stabw.		18,87	19,91		26,27	25,14	9,19

Aerogelsynthese bei 60°C mit Carbofritte als Füllmaterial des Liners

Probe 2 t = 0 min mit internen Standard							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.691	143128	183518	6.079	71594	63524	0,35
Messung 2	4.691	206614	259816	6.079	78562	67718	0,26
Messung 3	4.692	440897	558025	6.079	154549	138384	0,25
Mittelwert		263546	333786		101568	89875	0,28
Stabw.		128056	161591		37571	34344	0,04
%Stabw.		48,59	48,41		36,99	38,21	15,30

Probe 3 t = 2 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.692	517189	688961	6.079	33115	28817	0,04
Messung 2	4.692	361672	492863	6.079	23249	20496	0,04
Messung 3	4.691	451015	618021	6.079	25964	24565	0,04
Mittelwert		443292	599948		27443	24626	0,04
Stabw.		63724	81070		4161	3397	0,00
%Stabw.		14,38	13,51		15,16	13,80	2,26

Probe 4 t = 4 min							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.692	527514	704427	6.079	18860	17717	0,03
Messung 2	4.691	592906	776482	6.079	29710	25703	0,03
Messung 3	4.692	793434	1037497	6.079	40094	38733	0,04
Mittelwert		637951	839469		29555	27384	0,03
Stabw.		113138	143084		8669	8662	0,01
%Stabw.		17,73	17,04		29,33	31,63	15,85

Kalibration für Aerogelsynthese bei 60°C mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 1 1,39 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol (DiMetBe)			Trimethoxybenzol (TriMetBe)			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	1225695	3748729	6.083	356643	492135	0,13
Messung 2	4.701	987555	3069107	6.088	315869	449300	0,15
Messung 3	4.705	877193	2701212	6.088	263463	385104	0,14
Messung 4	4.705	932431	2898464	6.083	273253	378387	0,13
Messung 5	4.701	1616552	4969194	6.084	484111	627493	0,13
Mittelwert		1127885	3477341		340276	463661	0,14
Stabw.		271700	825034		101785	115879	0,01
%Stabw.		24,09	23,73		29,91	24,99	5,68

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 2 21,09 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.701	1336891	4245356	6.083	5767202	6731679	1,59
Messung 2	4.705	1022456	3101040	6.083	2704861	3151392	1,02
Messung 3	4.701	820580	2518459	6.083	1811592	2095577	0,83
Messung 4	4.701	1568530	4783314	6.083	4942604	5871313	1,23
Messung 5	4.701	1723048	5267802	6.083	5243432	6148000	1,17
Mittelwert		1294301	3983194		4093938	4799592	1,17
Stabw.		334410	1027889		1547903	1829099	0,25
%Stabw.		25,84	25,81		37,81	38,11	21,49

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 3 39,60 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.701	668886	2007053	6.088	2771515	3158493	1,57
Messung 2	4.706	565501	1742487	6.084	2340605	2755528	1,58
Messung 3	4.705	1048455	3243929	6.083	4949007	5650561	1,74
Messung 4	4.700	712919	2220024	6.088	2516660	2827488	1,27
Messung 5	4.701	1248351	3814866	6.083	5872154	6692186	1,75
Mittelwert		848822	2605672		3689988	4216851	1,58
Stabw.		257136	790149		1441395	1635159	0,17
%Stabw.		30,29	30,32		39,06	38,78	10,94

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 4 59,60 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.700	999249	3113145	6.083	7881225	9311588	2,99
Messung 2	4.705	897593	2735745	6.088	7837754	8932784	3,27
Messung 3	4.701	500102	1531636	6.088	2392492	2746968	1,79
Messung 4	4.705	1084083	3250649	6.083	7286323	8423273	2,59
Messung 5	4.701	1060046	3338512	6.088	7722205	8960082	2,68
Mittelwert		908215	2793937		6624000	7674939	2,66
Stabw.		213981	663902		2126227	2480213	0,50
%Stabw.		23,56	23,76		32,10	32,32	18,63

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Kali 5 79,90 mg/ml							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			Verhältnis TMB/DMB Area
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	
Messung 1	4.705	272775	831444	6.088	1580012	1856663	2,23
Messung 2	4.705	594459	1733295	6.083	5296952	5903092	3,41
Messung 3	4.705	493123	1453423	6.088	3422546	3831922	2,64
Messung 4	4.705	948085	2865457	6.088	9925476	11580677	4,04
Messung 5	4.705	607484	1893173	6.088	4092167	4713642	2,49
Mittelwert		583185	1755358		4863431	5577199	2,96
Stabw.		218328	662809		2802288	3279697	0,67
%Stabw.		37,44	37,76		57,62	58,81	22,51

Aerogelsynthese bei 60°C mit Glaswolle als Füllmaterial des Liners

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 1							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	1120511	3516691	6.088	21423861	24498241	6,97
Messung 2	4.701	824798	2524878	6.083	11045509	13147833	5,21
Messung 3	4.705	314102	963256	6.088	2966250	3372580	3,50
Messung 4	4.705	320899	1004723	6.088	4577844	5168267	5,14
Messung 5	4.705	419052	1272309	6.088	5812678	6548654	5,15
Mittelwert		599872	1856371		4452257	5029834	5,19
Stabw.		320575	1006742		1165438	1300316	1,10
%Stabw.		53,44	54,23		26,18	25,85	21,11

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 2							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	994221	3065217	6.088	9522286	11008513	3,59
Messung 2	4.705	905229	2879711	6.088	7579304	8616412	2,99
Messung 3	4.706	814828	2474302	6.088	4452055	5146629	2,08
Messung 4	4.705	859941	2647844	6.088	7898269	9178234	3,47
Messung 5	4.701	868324	2731514	6.088	7499450	8547679	3,13
Mittelwert		888509	2759718		7390273	8499493	3,05
Stabw.		60178	201247		1642213	1898081	0,53
%Stabw.		6,77	7,29		22,22	22,33	17,44

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 3							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	758680	2400082	6.088	1559817	1823900	0,76
Messung 2	4.705	760518	2417731	6.088	1398128	1582394	0,65
Messung 3	4.705	678548	2162624	6.088	939292	1118230	0,52
Messung 4	4.705	740760	2377211	6.088	842381	1008072	0,42
Messung 5	4.705	429309	1289053	6.088	596936	751620	0,58
Mittelwert		673563	2129340		1067311	1256843	0,59
Stabw.		125703	430140		357837	390868	0,11
%Stabw.		18,66	20,20		33,53	31,10	19,54

Injektionsvolumen 3 µL Split 20:1 Probe 4							
	m-Dimethoxybenzol			Trimethoxybenzol			
	Retentionszeit	Height	Area	Retentionszeit	Height	Area	Verhältnis TMB/DMB Area
Messung 1	4.705	813110	2605754	6.088	430959	554076	0,21
Messung 2	4.705	813440	2596759	6.088	496402	619879	0,24
Messung 3	4.701	946650	2970756	6.088	721923	893135	0,30
Messung 4	4.705	708329	2341592	6.088	379148	474327	0,20
Messung 5	4.705	982742	3010307	6.088	486163	628111	0,21
Mittelwert		852854	2705034		502919	633906	0,23
Stabw.		99689	251980		117289	140903	0,04
%Stabw.		11,69	9,32		23,32	22,23	15,55

10 Literatur

- [1] Aerogel (chemie.de) aufgesucht 27.10.21
- [2] Aergels – A Practical Workshop; Lorenz Ratke; September 2018
- [3] Sol-Gel Verfahren
- [4] Peter W. Atkins und Julio de Paula
Physikalische Chemie 5. Auflage
Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013
ISBN: 978-3-527-33247-2
Seite: 217
- [5] RGT-Regel (chemie.de) abgerufen am 16.09.21
- [6] Heinz Hug
Instrumentelle Analytik Theorie und Praxis 1. Auflage
Verlag Europa Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG. Haan-Gruiten
Seite : 422
- [7] Matthias Otto
Analytische Chemie 4. Auflage
Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011
ISBN: 978-3-527-32881-9
Seite: 387 – 391, 394
- [8] Georg Schwedt
Taschenatlas der Analytik 2. Auflage
Stuttgart; New York; Georg Thieme Verlag, 1996
ISBN: 3-13-759302-6
Seite: 164 – 166
- [9] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gaschromatographie#/media/File:Gaschromatograph.svg> (06.08.2018)
- [10] Bruno Kolb
Gaschromatographie in Bildern 2. Auflage
Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003
ISBN: 978-3-527-30687-9
Seite: 41, 173
- [11] Douglas A Skoog & James J. Leary
Instrumentelle Analytik 4. Auflage
Saunders College Publishing, Orlando, Florida, 1992
ISBN: 3-540-60450-2
Seite: 652 – 656, 660 – 662
- [12] [19091S-433UI-KEY | Agilent](#) abgerufen am 22.09.21

-
- [13] <https://www.restekgmbh.de/produkte/saeulen/rxir-624sil-ms> (12.04.2018)
- [14] www.peakscientific.de/wasserstoff-und-vor-ort-gasgeneratoren (12.04.2018)
- [15] Karl Cammann
Instrumentelle Analytische Chemie 1. Auflage 2001, Nachdruck 2010
Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg 2001
ISBN: 978-3-8274-2739-7
Seite: 3 – 42
- [16] <http://lp.uni-goettingen.de/get/text/5338> (12.04.2018)
- [17] www.tera.chem.ut.ee/~jpenchuck/documents/kursused/Mass-spec/2.htm.
(12.04.18)
- [18] Margit Geißler Analytische Qualitätssicherung 2
[Vorlesungsskript] Mass Spectrometry. Rheinbach, S.11
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
- [19] www.icp-ms.de/tech/quad.html (07.08.2018)
- [20] www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/masse/ms_massenanalysator_quadrap.vlu.html (12.04.2018)
- [21] SIA Skript Schram WS20/21