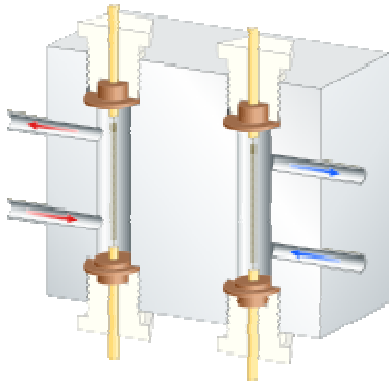


**Berechnungsmethode zur Bestimmung der Kalibrierfaktoren  
von Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor**

<b>1. Einführung</b>	<b>2</b>
<b>2. Definition Kalibrierfaktor</b>	<b>3</b>
<b>3. Theoretische Bestimmung des Kalibrierfaktors</b>	<b>4</b>
<b>4. Vergleich Theorie Experiment</b>	<b>5</b>
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>6</b>
<b>Anhang</b>	<b>7</b>

## Einführung

Prinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD (oder englisch TCD)



Ein Widerstandsheizdraht, Filament genannt, gibt Wärme durch Wärmeleitung an den umgebenden Detektorblock ab, der auf niedrigerer konstanter Temperatur gehalten wird. Verringert sich die Wärmeleitfähigkeit des umströmenden Gases, erhöht sich die Temperatur des Filamentes und damit sein Widerstand.

In einer Wheatstoneschen Messbrücke werden nun die Widerstände von 2 Messzellen mit denen zweier Referenzzellen, durch die nur reines Träger- bzw. Referenzgas strömt, verglichen.

Die Spannungsdifferenz ist proportional zur aktuellen Mol-Konzentration der Komponente  $i$  im Trägergasstrom in der Heizzone des WLD :

$$\Delta U(t) = K_{\text{Detektor}} \cdot K_{R,i} \cdot \tilde{y}_i(t) \quad (1)$$

mit

$K_{\text{Detektor}}$  abhängig von Brückenspannung, Widerstandskombination, Geometrie und Trägergas

$$K_{R,i} = K_{\text{He},i} = \left( \frac{\eta_{\text{He}} \cdot \tilde{M}_i}{\eta_i \cdot \tilde{M}_{\text{He}}} \right)^{0,5} \cdot \left( 1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_{\text{He}}} \right) \quad (2)$$

Trägergas	Helium
$\eta$	dyn. Viskosität
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
	Die beiden Stoffwerte sind für den Mittelwert aus Detektorwand- und Filamenttemperatur einzusetzen
$\tilde{M}$	molare Masse

$\tilde{y}$  Molanteil oder Mol-Konzentration im Gas

Die Herleitung zu Gleichung (1) und (2) findet sich im Anhang.

## Definition Kalibrierfaktor

Ziel ist es nun, die Gewichtungsfaktoren oder Responsefaktoren in der normierten Kalibriermethode, die unabhängig von der eingespritzten oder eingeschleusten Probemenge macht, vorherzuberechnen.

$$\tilde{y}_i = \frac{\tilde{k}_i \cdot A_i}{\sum_{j=1}^n \tilde{k}_j \cdot A_j} \quad (3)$$

mit

$$\tilde{k}_i = \frac{\frac{N_i}{A_i}}{\frac{N_{\text{Bezug}}}{A_{\text{Bezug}}}} = \frac{\frac{\tilde{y}_i}{1 - \tilde{y}_i}}{\frac{a_i}{1 - a_i}} \quad (4)$$

n Anzahl Komponenten im Gemisch  
N Stoffmenge in mol  
A Fläche eines Peaks im Chromatogramm  
a Flächenanteil

Der relative Gewichtungsfaktor  $\tilde{k}_i$  kann mit 2 Stoff-Gemischen ermittelt werden, womit er ebenfalls unabhängig von der eingebrachten Menge ist. In Gleichung (3) müssen alle Gewichtungsfaktoren auf die gleiche Komponente bezogen sein. Umrechnung über

$$\tilde{k}_{i,\text{neuer Bezug}} = \tilde{k}_{i,\text{alter Bezug}} \cdot \tilde{k}_{\text{alter Bezug, neuer Bezug}} \quad (5)$$

Umrechnung in Massenanteile

$$k_i = \tilde{k}_i \cdot \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_{\text{Bezug}}} = \frac{\frac{m_i}{A_i}}{\frac{m_{\text{Bezug}}}{A_{\text{Bezug}}}} = \frac{\frac{x_i}{1 - x_i}}{\frac{a_i}{1 - a_i}} \quad (6)$$

$$x_i = \frac{k_i \cdot A_i}{\sum_{j=1}^n k_j \cdot A_j} \quad (7)$$

x Massenanteil oder Massen-Konzentration in der Flüssigkeit

## Theoretische Bestimmung des Kalibrierfaktors

Die Berechnung von  $\tilde{k}_i$  erfolgt über Integration von Gleichung (1) von Beginn 0 bis zum Ende 1 des Peaks im Chromatogramm

$$\int_0^1 \Delta U(t) \cdot dt = A_i = \frac{K_{\text{Detektor}}}{N_{\text{Mischung}}} \cdot K_{R,i} \cdot \int_0^1 N_i(t) \cdot dt = \frac{K_{\text{Detektor}}}{N_{\text{Mischung}}} \cdot K_{R,i} \cdot N_i \quad (8)$$

$N_i(t)$  Stoffmenge i, die sich in der Heizzone des WLD befindet  
 $N_{\text{Mischung}}$  Gesamte Stoffmenge in der Heizzone. Konstant, da ideales Gasgemisch

Division der Gleichungen für Komponente i und die Bezugskomponente ergibt

$$\frac{A_i}{A_{\text{Bezug}}} = \frac{K_{R,i}}{K_{R,\text{Bezug}}} \cdot \frac{N_i}{N_{\text{Bezug}}}$$

$$\tilde{k}_i = \frac{\frac{N_i}{A_i}}{\frac{N_{\text{Bezug}}}{A_{\text{Bezug}}}} = \frac{K_{R,\text{Bezug}}}{K_{R,i}} = \frac{K_{\text{He,Bezug}}}{K_{\text{He,i}}} = \frac{\left( \frac{\eta_{\text{He}} \cdot \tilde{M}_{\text{Bezug}}}{\eta_{\text{Bezug}} \cdot \tilde{M}_{\text{He}}} \right)^{0,5} \cdot \left( 1 - \frac{\lambda_{\text{Bezug}}}{\lambda_{\text{He}}} \right)}{\left( \frac{\eta_{\text{He}} \cdot \tilde{M}_i}{\eta_i \cdot \tilde{M}_{\text{He}}} \right)^{0,5} \cdot \left( 1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_{\text{He}}} \right)}$$

$$\tilde{k}_i = \left( \frac{\eta_i \cdot \tilde{M}_{\text{Bezug}}}{\tilde{M}_i \cdot \eta_{\text{Bezug}}} \right)^{0,5} \cdot \frac{\lambda_{\text{He}} - \lambda_{\text{Bezug}}}{\lambda_{\text{He}} - \lambda_i} \quad (9)$$

## Vergleich Theorie Experiment

Es wurden 3 verschiedene Gaschromatographen mit verschiedenen Wärmeleitfähigkeitsdetektoren und unterschiedlicher Auswertungssoftware getestet.

1. Chrompack CP9000
2. Varian CP3800
3. Chrompack CP9001

In 1 und 2 wurden Flüssigproben, in 2 mit anderer Säule und 3 Gasproben ausgewertet, links die berechneten Werte:

Flüssigproben  $k_i$ , Bezugskomponente Aceton

GC	T <sub>Detektor</sub>	Wasser	Toluol	Ethanol	Methanol	Methylethylketon
1	240°C	0,67 0,72	1,19 1,06	0,99 0,90		1,08 1,09
2	240°C	0,67 0,72	1,19 1,12	0,99 0,95	0,88 0,85	

Standardabweichung 7,8 %

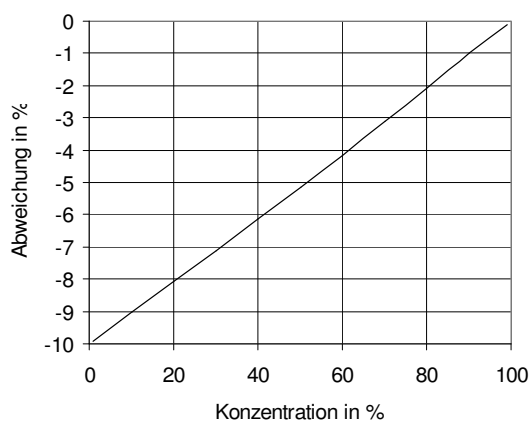
Die Kalibriergemische wurden durch Wägung hergestellt.  
(Siehe <http://www.tfh-wildau.de/gerking/gcbericht.pdf> Seite 7 ff.)

Gasproben  $\tilde{k}_i$ , Bezugskomponente Stickstoff

GC	T <sub>Detektor</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
2	100°C	1,02 1,09	0,99 0,98	0,71 0,75	
3	200°C	1,03 0,96		0,73 0,74	1,24 1,3

Standardabweichung 5,4 %

Für die Kalibriergemische wurde eine Genauigkeit von 10 % angegeben.



Oben die Auswirkung eines um 10 % zu gering ermittelten  $k_i$  auf die Konzentrationen eines 2 Stoff-Gemisches.

## **Zusammenfassung**

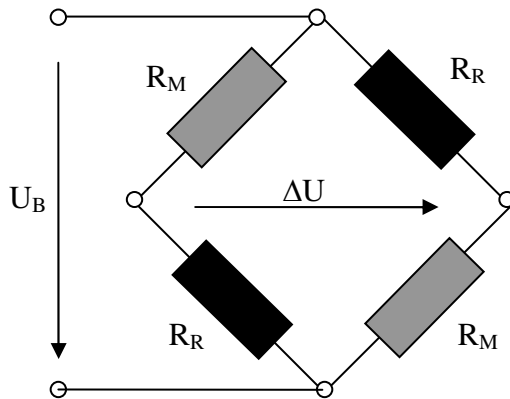
Es konnte gezeigt werden, dass sich die bewährten, experimentell bestimmten Kalibrierfaktoren  $k_i$ , die unabhängig von der injizierten Menge bestimmt werden können, gut vorherberechnen lassen.

So gut, dass man bei Abweichungen  $\geq 8\%$  Fehler bei der Flächenintegration, Probenerzeugung und Einschleusung oder schlechtem Abgleich parallel geschalteter Säulen vermuten muss.

## Anhang

### Herleitung der Signalgleichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors

Die Verschaltung der Mess- und Referenzwiderstände bzw. -filamente im WLD in der Wheatstoneschen Messbrücke:



$$R_M = R_R + \Delta R \quad \Delta R \ll R_R$$

$$\Delta U = U_B \cdot \left( \frac{R_R + \Delta R}{2 \cdot R_R + \Delta R} - \frac{R_R}{2 \cdot R_R + \Delta R} \right)$$

$$\Delta U = U_B \cdot \frac{\Delta R}{2 \cdot R_R + \Delta R} \quad \text{Halbbrücke} \quad (1)$$

$$\Delta R = R_{20^\circ\text{C}} \cdot (1 + \alpha_{20^\circ\text{C}} \cdot (T_{\text{Filament, M}} - 20^\circ\text{C})) - R_{20^\circ\text{C}} \cdot (1 + \alpha_{20^\circ\text{C}} \cdot (T_{\text{Filament, R}} - 20^\circ\text{C}))$$

$$\Delta R = R_{20^\circ\text{C}} \cdot \alpha_{20^\circ\text{C}} \cdot (T_M - T_R) = a \cdot (T_M - T_R) = a \cdot [(T_M - T_{\text{Wand}}) - (T_R - T_{\text{Wand}})] \quad (2)$$

$$a = R_{20^\circ\text{C}} \cdot \alpha_{20^\circ\text{C}} \quad \text{Temperaturabhängigkeit des Filaments}$$

$$\alpha_{20^\circ\text{C}} \quad \text{Temperaturkoeffizient des verwendeten Metalles}$$

#### Wärmeübertragung im konzentrischen Ringspalt

Die Bedingung, dass die Wärmeübertragung nur durch Wärmeleitung und nicht auch durch Konvektion, verursacht durch das um das Filament strömende Gas, stattfindet, liegt bei Reynoldszahlen  $Re < 10$  vor. Dort ist die Nusseltzahl konstant, die Wärmeübertragung verhält sich proportional zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und ist nicht von der Strömungsgeschwindigkeit, Wärmekapazität oder anderen Stoffwerten abhängig.

Annahmen:	Durchmesser der Filamentbuchse im Detektorblock:	0,5 cm
	Detektortemperatur	: 200°C
	Trägergas	: Helium
	Durchfluss	: 25 ml/min

Ergebnis:  $Re = 0,4!$

$$\dot{Q} = \lambda \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \cdot (T_{\text{Filament}} - T_{\text{Wand}}) \quad (3)$$

$$K_{\text{Geom}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (4)$$

$$\dot{Q}_M = U_M \cdot I_M$$

$$U_M = \frac{R_R + \Delta R}{2 \cdot R_R + \Delta R} \cdot U_B$$

$$I_M = \frac{U_B}{2 \cdot R_R + \Delta R}$$

$$\dot{Q}_M = \frac{R_R + \Delta R}{(2 \cdot R_R + \Delta R)^2} \cdot U_B^2 \quad (5)$$

$$\dot{Q}_R = \frac{R_R}{(2 \cdot R_R + \Delta R)^2} \cdot U_B^2 \quad (6)$$

$$\Delta R = \frac{a}{K_{\text{Geom}}} \cdot \frac{U_B^2}{(2 \cdot R_R + \Delta R)^2} \cdot \left[ \frac{R_R + \Delta R}{\lambda_M} - \frac{R_R}{\lambda_R} \right] \quad (7)$$

$$K_{\text{Ges}} = \frac{a}{K_{\text{Geom}}} \cdot \frac{U_B^2}{(2 \cdot R_R + \Delta R)^2} = \frac{K_{\text{Ges}} \Delta R = 0}{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta R}{R_R}\right)^2} \quad (8)$$

$$\Delta R = \frac{R_R \cdot \frac{K_{\text{Ges}}}{\lambda_R} \cdot \left(\frac{\lambda_R}{\lambda_M} - 1\right)}{1 - \frac{K_{\text{Ges}}}{\lambda_M}} \quad (9)$$

**Abschätzung von  $\frac{K_{\text{Ges}}}{\lambda_M}$  zur Fehleranalyse**

Annahmen:

Platin Filament mit den Abmessungen

$l = 1 \text{ cm}$

$\varnothing = 8 \text{ } \mu\text{m}$

ergibt den Widerstand

$R(20^\circ\text{C}) = 21,5 \text{ } \Omega$

$R(200^\circ\text{C}) = 36,6 \text{ } \Omega$

Durchmesser einer Filamentbuchse im Detektorblock

$$\varnothing = 0,5 \text{ cm}$$

Geometriekonstante

$$K_{\text{Geom}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot 0,01 \text{ m}}{\ln \frac{0,005 \text{ m}}{0,000008 \text{ m}}} = 0,0091 \text{ m}$$

Temperaturabhängigkeit des Platin Filaments

$$a = 21,5 \Omega \cdot 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} = 0,084 \Omega \cdot \text{K}^{-1}$$

Strom in einem Zweig bei 6 V Brückenspannung

$$I_{\text{Zweig}} = \frac{U_{\text{B}}}{2 \cdot R_{\text{R}} + \Delta R} \approx \frac{6 \text{ V}}{2 \cdot 36,6 \Omega} = 0,082 \text{ A}$$

$$K_{\text{Ges}} = \frac{a \cdot I_{\text{Zweig}}^2}{K_{\text{Geom}}} = 0,062 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

Trägergas Helium

$$\lambda_{\text{M}} \approx \lambda_{\text{R}} = \lambda_{\text{Helium}}(200^\circ\text{C}) = 0,21 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\frac{K_{\text{Ges}}}{\lambda_{\text{M}}} \approx 0,3$$

Etwas vereinfacht gilt aber

$$K_{\text{Ges}} \approx \frac{K_{\text{Ges}} \Delta R=0}{1 + \frac{\Delta R}{R_{\text{R}}}} \quad \text{s. Gl.(8)}$$

$$\lambda_{\text{M}} \approx \frac{\lambda_{\text{R}}}{1 + \left( \frac{\lambda_{\text{R}}}{K_{\text{Ges}} \Delta R=0} - 1 \right) \cdot \frac{\Delta R}{R_{\text{R}}}} \quad \text{s. Gl.(9)}$$

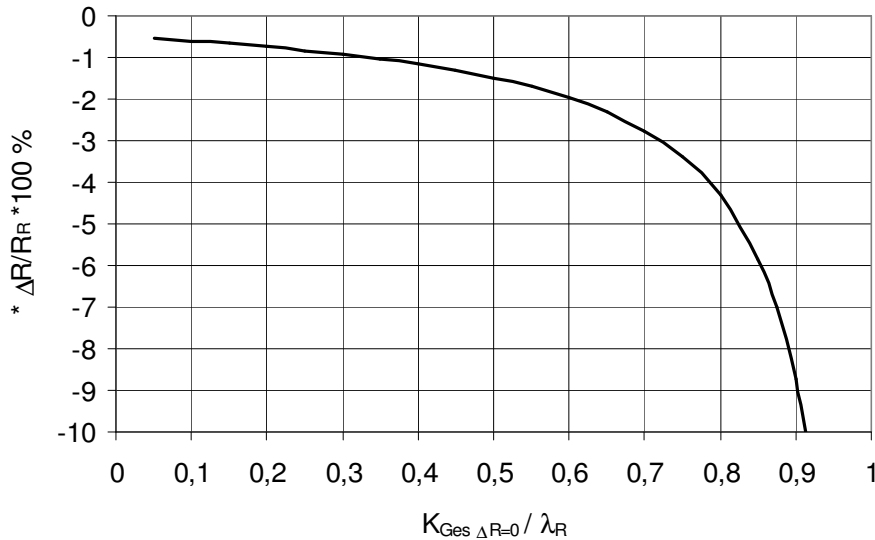
$$\frac{1}{K_{\text{Ges}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{M}}} = \frac{1}{K_{\text{Ges}} \Delta R=0} \cdot \left( 1 - \frac{K_{\text{Ges}} \Delta R=0}{\lambda_{\text{R}}} \cdot \left( 1 - \frac{\Delta R}{R_{\text{R}}} \right) \right) \quad (10)$$

Einsetzen von Gl.(10) in (9) und diese in (1) ergibt:

$$\Delta U = \frac{\frac{K_{\text{Ges}} \Delta R=0}{\lambda_{\text{R}}} \cdot R_{\text{R}}}{\left( 1 - \frac{K_{\text{Ges}} \Delta R=0}{\lambda_{\text{R}}} \cdot \left( 1 - \frac{\Delta R}{R_{\text{R}}} \right) \right)} \cdot \frac{U_{\text{B}}}{2 \cdot R_{\text{R}} \cdot \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta R}{R_{\text{R}}} \right)} \cdot \left( \frac{\lambda_{\text{R}}}{\lambda_{\text{M}}} - 1 \right)$$

$$\Delta U = \frac{\frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R}}{\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta R}{R}\right) \cdot \left(1 - \frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R} \cdot \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)\right)} \cdot \frac{U_B}{2} \cdot \left(\frac{\lambda_R}{\lambda_M} - 1\right) \quad (11a)$$

$$\Delta U = \frac{\frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R}}{1 - \frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R}} \cdot \frac{U_B}{2} \cdot \left(\frac{\lambda_R}{\lambda_M} - 1\right) \quad (11b)$$



Der Fehler, der bei der Berechnung mit Gleichung (11b) im Vergleich zu (11a) entsteht, ist im obigen Diagramm aufgetragen. Beispielweise beträgt der Fehler bei  $\frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R} = 0,5$   $-1,5 \frac{\Delta R}{R} \cdot 100 \%$ .

Zu Bedenken ist allerdings, dass der Fehler bei der integralen Konzentrationsbestimmung deutlich kleiner ist. Der Vollausschlag im Chromatogramm besitzt den größten Fehler. Das Ergebnis entsteht aber auch durch Integration der kleineren, weniger fehlerbehafteten Flankenwerte des Peaks.

Der systematische Fehler lässt sich softwareseitig korrigieren, wenn  $\frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R}$  bekannt ist: Gleichung (1) umgestellt

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2 \cdot \frac{\Delta U}{U}}{1 - \frac{\Delta U}{U}} \approx 2 \cdot \frac{\Delta U}{U}$$

Es fehlt nun noch der gesuchte proportionale Zusammenhang

$$\Delta U \sim \tilde{y}_i,$$

der im letzten Term von Gl.(11b)

$$\frac{\lambda_R}{\lambda_M} - 1 \sim \tilde{y}_i$$

zu finden sein muss.

Die Mischungsberechnung der Wärmeleitfähigkeit ist nicht leider ganz einfach.

Als Trägergas kommt überwiegend Helium mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit zum Einsatz. Die zu detektierenden Gase befinden sich in geringer Konzentration im Trägergas, womit die Bedingung für eine ideale Gase Mischung gegeben ist.

Alle als ideal bezeichneten Gase besitzen eine, wenn auch geringe, dynamische Viskosität. Diese ist wiederum Bedingung für eine Wärmeleitfähigkeit. Die Viskosität ist bei idealen Gasen nur eine Funktion der Temperatur. Die Wärmeleitfähigkeit idealer Gase ist weiter noch von der molaren Masse abhängig. Schwere, träge Moleküle leiten die Wärme schlechter, da sie nicht so beweglich sind.

Diese beiden Einflussgrößen gehen in die Mischungsformel von Wassiljewa ein.

Hier für 2 Komponenten:

$$\lambda_M^0 = \frac{\tilde{y}_1 \cdot \lambda_1^0}{\tilde{y}_1 + \tilde{y}_2 \cdot A_{12}} + \frac{\tilde{y}_2 \cdot \lambda_2^0}{\tilde{y}_1 \cdot A_{21} + \tilde{y}_2} \quad (12)$$

mit

$$A_{12} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{0,5} \cdot \left( \frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1} \right)^{0,25} \right]^2}{\left[ 8 \cdot \left( 1 + \frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2} \right) \right]^{0,5}} \quad (13a)$$

$$A_{21} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^{0,5} \cdot \left( \frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2} \right)^{0,25} \right]^2}{\left[ 8 \cdot \left( 1 + \frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1} \right) \right]^{0,5}} \quad (13b)$$

Unter Berücksichtigung der im Vergleich zur molaren Masse geringen Schwankungsbreite der dynamischen Viskosität

$$0,1 < \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right) < 10$$

erhält man alternative Potenzfunktionen

$$A_{12} = \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{0,50+0,37 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)} \cdot \left( \frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1} \right)^{0,50+0,057 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)+0,025 \cdot \ln\left(\frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2}\right)} \quad (14a)$$

$$A_{21} = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^{-0,50+0,37 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1}\right)^{-0,50+0,057 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)+0,025 \cdot \ln\left(\frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2}\right)} \quad (14b)$$

Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich, wenn  $A_{12} = \frac{1}{A_{21}}$  gilt.

Dazu wird das geometrische Mittel gebildet

$$A_{12}^* = \sqrt{A_{12} \cdot \frac{1}{A_{21}}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^{0,5+0,37 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1}\right)^{0,5+0,057 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)+0,025 \cdot \ln\left(\frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2}\right)}{\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^{-0,5+0,37 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1}\right)^{-0,5+0,057 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)+0,025 \cdot \ln\left(\frac{\tilde{M}_1}{\tilde{M}_2}\right)}}} = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\tilde{M}_2}{\tilde{M}_1}\right)^{0,5} \quad (15)$$

$$\lambda_M^0 = \frac{A_{21}^*}{A_{21}^*} \cdot \frac{\tilde{y}_1 \cdot \lambda_1^0}{\tilde{y}_1 + \tilde{y}_2 \cdot A_{12}^*} + \frac{\tilde{y}_2 \cdot \lambda_2^0}{\tilde{y}_1 \cdot A_{21}^* + \tilde{y}_2} = \frac{\tilde{y}_1 \cdot \lambda_1^0 \cdot A_{21}^* \cdot \tilde{y}_2 + \tilde{y}_2 \cdot \lambda_2^0}{\tilde{y}_1 \cdot A_{21}^* + \tilde{y}_2} \quad (16)$$

Der Index M steht für Mischung bzw. Messzelle  
1 für die zu detektierende Komponente i,  
2 für das Trägergas

$$\frac{\lambda_R}{\lambda_M} - 1 = \frac{\lambda_2}{\lambda_M} - 1$$

$$\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_M} - 1\right) = \frac{\tilde{y}_1 \cdot A_{21}^* + \tilde{y}_2}{\tilde{y}_1 \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* + \tilde{y}_2} - 1 = \frac{\tilde{y}_1 \cdot A_{21}^* + 1 - \tilde{y}_1}{\tilde{y}_1 \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* + 1 - \tilde{y}_1} - 1 = \frac{1 + (\tilde{y}_1 \cdot A_{21}^* - 1)}{1 + \tilde{y}_1 \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* - 1\right)} - 1$$

Vereinfachung  $\frac{1}{1+x} \approx 1-x$ , mit einem Fehler  $\leq 1\%$  für  $-0,1 \leq x \leq 0,1$

Da  $-1 < \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* - 1\right) < 1$  ist und  $\tilde{y}_1 < 10\%$  sein wird, ist diese Vereinfachung zulässig.

$$\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_M} - 1\right) = \left[1 + \tilde{y}_1 \cdot (A_{21}^* - 1)\right] \cdot \left[1 - \tilde{y}_1 \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* - 1\right)\right] - 1 =$$

$$\tilde{y}_1 \cdot (A_{21}^* - 1) - \tilde{y}_1 \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* - 1\right) - \tilde{y}_1^2 \cdot (A_{21}^* - 1) \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot A_{21}^* - 1\right) \approx \left[A_{21}^* \cdot \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)\right] \cdot \tilde{y}_1$$

Der dritte Term kann vernachlässigt werden. Mit den ursprünglichen Indizes ergibt sich die gesuchte Lösung:

$$\frac{\lambda_R}{\lambda_M} - 1 = \left[A_{R,i}^* \cdot \left(1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_R}\right)\right] \cdot \tilde{y}_i = \left[\left(\frac{\eta_R \cdot \tilde{M}_i}{\eta_i \cdot \tilde{M}_R}\right)^{0,5} \cdot \left(1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_R}\right)\right] \cdot \tilde{y}_i \quad (17)$$

In Gl.(11b) eingesetzt:

$$\Delta U = \left[ \frac{\frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R} \cdot \frac{U_B}{2}}{1 - \frac{K_{Ges \Delta R=0}}{\lambda_R}} \right]^{0,5} \cdot \left[ \left( \frac{\eta_R \cdot \tilde{M}_i}{\eta_i \cdot \tilde{M}_R} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_R} \right) \right] \cdot \tilde{y}_i \quad (18)$$

$$\Delta U = K_{Detektor} \cdot K_{R,i} \cdot \tilde{y}_i \quad (19)$$

$$K_{Ges \Delta R=0} = \frac{a}{K_{Geom}} \cdot \frac{U_B^2}{4 \cdot R_R^2}$$

a	Temperaturabhängigkeit der Filamente Gl. (2)
$K_{Geom}$	Geometriekonstante Gl.(4)
$U_B$	Brückenspannung Gl.(1)
$R_R$	Referenzwiderstand Gl. (1)
$\eta$	dyn. Viskosität
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
	Die beiden Stoffwerte sind für den Mittelwert aus Detektorwand- und Filamenttemperatur einzusetzen
$\tilde{M}$	molare Masse
Index i	zu bestimmende Komponente der Probe
R	Referenz- oder Trägergas