# Entwicklung eines Systems zur Kopplung eines Gaschromatographen mit einem mikrowelleninduzierten Plasma zur spektrometrischen Bestimmung von organischen Substanzen

Von der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Duisburg-Essen
(Standort Duisburg)

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation
von

**Dipl. Chem. Christoph Alexander Lenth**
aus
Issum

Referent: Priv. Doz. Dr. H.-M. Kuß
Korreferent: Prof. Dr. A. Golloch

Datum der Einreichung: 23. Juni 2003
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 2003

# Danksagungen

Mein Dank gilt Herrn **Priv.-Doz. Dr. H.-M. Kuß** für die Überlassung des interessanten Themas, aber vor allem für sein großes Interesse am Fortschreiten der Arbeit und die damit verbundene permanente Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Ferner bedanke ich mich bei Herrn **Dr. W. Laarz** für seine technische Unterstützung, die eine große Hilfe für die experimentellen Arbeiten war. Herr Dr. Laarz hat die Fertigung von Glasbauteilen übernommen, die ansonsten mehrfach als externer Auftrag hätten vergeben werden müssen. Außerdem war er stets bereit, das eine oder andere technische Gerät auszuleihen.

Des weiteren möchte ich **allen Mitarbeitern des Fachgebietes Instrumentelle Analytik** für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinem **Vater** bedanken, der mich während dieser Arbeit immer unterstützt hat.

# Inhalt

**1 EINLEITUNG ..... 1**

**1.1 Spektroskopische Verfahren als Detektionsmethoden in der Gaschromatographie ..... 2**

1.1.1 Die Kopplung der Gaschromatographie mit der Infrarotspektroskopie ..... 2

1.1.2 Die Atomemissionsspektroskopie als Detektionsmethode in der Gaschromatographie ..... 3

**1.2 Der Molekülemissionsspektroskopische Detektor als Alternative zum AED ..... 5**

**2 PROBLEMSTELLUNG ..... 9**

**3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ..... 11**

**3.1 Das mikrowelleninduzierte Plasma als Anregungsquelle für Molekülfragmente ..... 11**

3.1.1 Die Charakterisierung von Niederdruckplasmen ..... 11

3.1.2 Anorganische Gase im optisch dünnen Argonniederdruckplasma ..... 12

3.1.3 Organische Moleküle im optisch dünnen Argonniederdruckplasma ..... 16

**3.2 Die Emissionsspektroskopie elektronischer Übergänge zweiatomiger Moleküle ..... 17**

**4 CHEMOMETRISCHE GRUNDLAGEN ..... 21**

**4.1 Messfehler ..... 21**

4.1.1 Statistische Fehler ..... 21

4.1.2 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen ..... 23

4.1.3 Quartile und Dezile ..... 24

4.1.4 Die Fehlerfortpflanzung ..... 26

**4.2 Die Speicherung von Messdaten ..... 27**

**4.3 Distanzbestimmungen ..... 29**

**4.4 Sortieren von Zahlenreihen ..... 32**

**4.5 Glättungsalgorithmen ..... 34**

**4.6 Der Gauß-Algorithmus ..... 42**

4.6.1 Das Gaußsche Diagonalisierungsverfahren ..... 42

4.6.2 Determinanten ..... 44

4.6.3 Die Inversion von Matrizen ..... 47

**4.7 Lineare Regression ... 48**
4.7.1 Multiple und multivariate Regression [14] ... 48
4.7.2 Das multiple Bestimmtheitsmaß ... 51
4.7.3 Das innere Bestimmtheitsmaß ... 52
4.7.4 Vertrauens- und Vorhersageintervalle ... 52
4.7.5 Variablenreduktion in der multiplen linearen Regression ... 54

**4.8 Die Quantifizierung von chromatographischen Signalen ... 55**

**4.9 Chromatographische Mehrkanalmessungen ... 58**
4.9.1 Das Angleichen von Basislinien ... 58
4.9.2 Driftkorrektur ... 60
4.9.3 Das Vorgehen bei Memory-Effekten ... 62

**5 VERWENDETE GERÄTE UND REAGENZIEN ... 64**

**5.1 Eingesetzte Geräte ... 64**

**5.2 Eingesetze Reagenzien ... 69**

**6 VERSUCHSAUFBAU ... 70**

**6.1 Übersicht ... 70**

**6.2 Das Spektrometer ... 72**
6.2.1 Die Auswahl des spektrometrischen Aufzeichnungssystems ... 72
6.2.2 Die Spektrometerhardware ... 73

**6.3 Die Fragmentierungs- und Anregungseinheit ... 74**
6.3.1 Das Entladungsrohr ... 76
6.3.2 Die Zündvorrichtung ... 78
6.3.3 Die Lichtleiterbefestigung ... 79
6.3.4 Die offene Kopplung ... 80

**6.4 Die Gasversorgung ... 83**
6.4.1 Die Qualitätssicherung der Gase ... 83
6.4.2 Die Flussregelung ... 84

**6.5 Das Vakuumsystem ... 85**

**6.6 Der Gaschromatograph ... 86**

**6.7 Die Erzeugung der Mikrowellen ... 88**
6.7.1 Die Einkopplung der Mikrowellen ... 89

**7 FLUSSMESSUNGEN ... 90**

**7.1 Der Massenflussregler ... 90**

**7.2 Der Propenflussregler ... 90**

**7.3 Der Sauerstoffflussregler ... 96**

**7.4 Die offene Kopplung ... 99**

**8 DIE INBETRIEBNAHME DES SPEKTROMETERS ... 103**

**8.1 Die Spektrometersoftware ... 103**

8.1.1 Die Software für den Steuerrechner ... 103

8.1.2 Die Windows-Software ... 105

**8.2 Die Wellenlängenkalibration ... 108**

**9 OPTIMIERUNG DER BETRIEBSPARAMETER ... 119**

**9.1 Die optimalen Betriebsparameter des Spektrometers ... 119**

**9.2 Der optimale Betrieb der Fragmentierungs- und Anregungseinheit ... 122**

**9.3 Optimierung der Nachweistärke nach einem Faktorenversuchsplan ... 127**

**9.4 Abschätzung des dynamischen Messbereiches des GC-MIP-MED ... 131**

9.4.1 Ermittlung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen durch Zufuhr eines externen Standards ... 131

9.4.2 Abschätzung des Messbereiches des GC-MIP-MED über Parallelmessungen mit Hilfe des FID ... 138

**10 DIE QUALITATIVE ANALYSE VON CHROMATOGRAPHISCHEN SIGNALEN ... 148**

**10.1 Die Normierung von GC-MIP-MED-Signalen ... 148**

**10.2 Die Klassifizierung chromatographischer GC-MIP-MED Signale ... 151**

**10.3 Entwicklung einer Methode zur Auswertung von GC-MIP-MED-Signalen ... 155**

10.3.1 Voruntersuchungen ... 157

10.3.2 Multivariate Regression und Variablenreduktion ... 159

10.3.3 Fehlerabschätzung ... 168

10.3.4 Substanzvergleich ... 184

**10.4 Unterschiede bei den GC-MIP-MED-Signalen verschiedener Substanzen ... 188**

10.4.1 Verbindungen gleicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Konstitution ... 188

10.4.2 Verbindungen ähnlicher Struktur bei leicht unterschiedlicher Zusammensetzung ... 195

10.4.3 Sauerstoffhaltige und nicht sauerstoffhaltige Verbindungen ... 201

10.4.4 1, 3-Cyclohexadien und Ethylbenzen ... 209

**10.5 Signalidentifikation mit Hilfe der Datenbanken ... 210**

10.5.1 Die Arbeitsweise der Substanzidentifikationsfunktion ... 210

10.5.2 Die Güte der Signalerkennung ... 212

**10.6 Homologe Reihen ... 220**

**10.7 Schwefel- und bromhaltige Verbindungen ... 230**

**10.8 Vergleich der Analysenergebnisse mit Literaturdaten aus anderen Arbeiten ... 231**

**11 ZUSAMMENFASSUNG ..... 233**

**12 AUSBLICK ..... 237**

**13 ANHANG ..... 239**

**13.1 Die Spektren zweiatomiger Moleküle ..... 239**

13.1.1 Die Elektronenkonfiguration ..... 239
13.1.2 Die Energiezustände ..... 241
13.1.3 Die Ermittlung der Energiezustände einer Elektronenkonfiguration ..... 245
13.1.4 Die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion ..... 247
13.1.5 Elektrische Dipolübergänge ..... 251
13.1.6 Auswahlregeln ..... 254
13.1.7 Die Vibrationsstruktur ..... 254
13.1.8 Die Rotationsfeinstruktur ..... 258

**13.2 Apparaturfotos ..... 264**

**14 LEBENSLAUF ..... 273**

**15 LITERATURVERZEICHNIS ..... 275**

**16 INDEX ..... 281**

# Abbildungsverzeichnis


1.1-1: Die Gasmesszelle eines GC-IR-Gerätes [32] ..... 3
1.1-2: Blockschema einer GC-AED-Apparatur [28] ..... 5
1.2-1: Blockschema des von H. Jäger entwickelten Molekülemissionspektrometers auf Basis eines mikrowelleninduzierten Plasmas [19] ..... 7
1.2-2: Schematische Abbildung des von H. Jäger verwendeten Entladungsrohres mit Kennzeichnung der Plasmazone bei Substanzeinleitung (schraffierter Bereich) [19] ..... 8
3.2-1: Sequenz des $A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$-Übergangs von CC mit $\Delta\upsilon = 0$ wobei die einzelnen Banden anhand der Schwingungqantenzahlen unterschieden werden [19] ..... 19
3.2-2: Q-Zweig des $A^2\Delta - X^2\Pi$-Übergangs bei CH [19] ..... 20
4.1-1: Gaußsche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ..... 25
4.4-1: Erste Tauschreihe des Shell-Sort-Algorithmus ($L/2 = 7/2 = 3{,}5 \Rightarrow l = 3$) ..... 33
4.4-2: Zweite Tauschreihe des Shell-Sort-Algorithmus ($l = 1$) ..... 34
4.5-1: Blockschema zur Bewegtsegmentmittelung ..... 36
4.5-2: Verschiedene Filterarrays zur Glättung von Datenarrays (das Element mit dem höchsten Zahlenwert ist auf 1 normiert worden) ..... 38
4.5-3: Die Auswirkung der Bewegtsegmentglättung (falls nicht anders angegeben 7 Filterarrayelemente) auf ein chromatographisches Signal ..... 38
4.5-4: Die Auswirkung der Bewegtsegmentglättung (falls nicht anders angegeben 7 Filterarrayelemente) auf die Spitze eines chromatographischen Signals ..... 40
4.5-5: Die Auswirkung der Bewegtsegmentglättung (falls nicht anders angegeben 7 Filterarrayelemente) auf das Rauschen in einem Chromatogramm ..... 40
4.5-6: Die Auswirkung der Bewegtsegmentglättung (falls nicht anders angegeben 7 Filterarrayelemente) auf einen Spike ..... 41
4.5-7: Die Auswirkung der Bewegtsegmentglättung (falls nicht anders angegeben 7 Filterarrayelemente) auf ein schlecht aufgelöstes Spektrum ..... 41
4.6-1: Object Pascal Quellcode zur Berechnung von Determinanten ..... 46
4.8-1: Blockschema des Signalerkennunsalgorithmus mit 5 als Schwellenwert ..... 56
4.8-2: Signalerkennung bei nicht ganz aufgelösten Chromatogrammen ..... 57
4.8-3: Basislinienkorrektur bei zwei überlappenden unterschiedlich hohen Signalen durch Subtraktion einer Tangente ..... 57
4.8-4: Interpolation der Halbwertsbreite ***B*** durch Anlegen zweier Geraden durch die Datenpunkte, die der halben Signalhöhe am nächsten kommen ..... 58
4.9-1: Basislinie bei parallel aufgezeichneten Chromatogrammen angleichen ..... 59
4.9-2: Basislinien für eine Reihe von parallel aufgezeichneten Einzelchromatogrammen ..... 61

4.9-3: Das Einzelchromatogramm zum Driftausgleich vor und nach der Glättung mit einem 13 Elemente großen Filter auf Basis einer symmetrischen Binominalverteilung und nach Glättung und Abzug des Mittelwertes über alle seine Datenpunkte ... 61
4.9-4: Basislinien für eine Reihe von parallel aufgezeichneten Einzelchromatogrammen nach einer Driftkorrektur ... 62
6.1-1: Der MIP-MED als GC-Detektor ... 71
6.2-1: Verknüpfung der Spektrometerhardware ... 74
6.3-1: Querschnitt durch die Fragmentierungs- und Anregungseinheit ... 75
6.3-2: Entladungsrohr ... 77
6.3-3: Zündkopf ... 78
6.3-4: Lichtleiterbefestigung ... 79
6.3-5: Die offene Kopplung als Querschnittszeichnung von vorne ... 81
6.3-6: Schnitt durch die offene Kopplung von der Seite ... 82
6.4-1: Flussregler für kleinste Gasströme ... 84
6.5-1: Der Aufbau des Vakuumsystems ... 85
6.6-1: Längsschnitt durch den Dom-Splitteiler ... 87
6.7-1: Schematischer Aufbau der Anlage zur Erzeugung der Mikrowellen ... 88
6.7-2: Das Surfatron ... 89
7.2-1: Bei der Entspannung des Überdruckes in der Propenleitung über die Restriktion des Flussmessers vom Druckaufnehmer ausgegeben Spannung $U_{(t)}$ gegen die Zeit $t$ bei einer Messfrequenz von 1/60 Hz (1996 Messwerte insgesamt) ... 95
7.2-2: Die Flussrate $F_{(U)}$ von Propen gegen die vom Druckaufnehmer ausgegebene Spannung $U$ ... 96
7.3-1: Bei der Entspannung des Überdruckes in der Sauerstoffleitung über die Restriktion des Flussmessers vom Druckaufnehmer ausgegeben Spannung $U_{(t)}$ gegen die Zeit $t$ bei einer Messfrequenz von 1/60 Hz (196 Messwerte insgesamt) ... 98
7.3-2: Die Flussrate $F_{(U)}$ von Sauerstoff gegen die vom Druckaufnehmer ausgegebene Spannung $U$ ... 99
7.4-1: Der Druckanstieg $\partial P/\partial t$ im Vakuumbereich des GC-MIP-MED gegen den über den Flussregler MFR1 eingeleiteten Argonstrom $F_{MFR1}$ ... 101
7.4-2: Korrelationskoeffizient $R^2$ gegen den zur Linearisierung des Druckabfalls eingesetzten Exponenten $E$ ... 102
7.4-3: Der potenzierte Druckanstieg $(\partial P/\partial t)^{1,279}$ im Vakuumbereich des GC-MIP-MED gegen den über den Flussregler MFR1 eingeleiteten Argonstrom $F_{MFR1}$ ... 102
8.1-1: Die Windows-Applikation der Spektrometersoftware ... 106
8.1-2: Windows-Spektrometersoftware mit geöffnetem Modul zur Ansicht und Verwaltung der erfassten Signaldaten ... 107
8.1-3: Windows-Spektrometersoftware mit geöffnetem Modul zur Verwaltung von in der Datenbank gespeicherten Messwerten für verschiedene Substanzen ... 107

8.2-1: GC-MIP-MED-Signal von CC bei Einleitung von Benzen, Sequenz des $A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$-Übergangs mit $\Delta\upsilon = -1$ und die $H_\beta$-Linie ..... 111
8.2-2: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal von CC bei Einleitung von Hexan, Sequenz des $A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$-Übergangs mit $\Delta\upsilon = -1$ und die $H_\beta$-Linie ..... 111
8.2-3: GC-MIP-MED-Signal von CC bei Einleitung von Benzen, Sequenz des $A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$-Übergangs mit $\Delta\upsilon = 0$ ..... 112
8.2-4: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal von CC bei Einleitung von Hexan, Sequenz des $A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$-Übergangs mit $\Delta\upsilon = 0$ ..... 112
8.2-5: GC-MIP-MED-Signal von CH bei Einleitung von Benzen, Q-Zweig des $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$-Übergangs ..... 113
8.2-6: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal von CH bei Einleitung von Hexan, Q-Zweig des $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$-Übergangs ..... 113
8.2-7: GC-MIP-MED-Signal von CH bei Einleitung von Benzen, Q-Zweig des $A^2\Delta - X^2\Pi$-Übergangs ..... 114
8.2-8: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal von CH bei Einleitung von Hexan, Q-Zweig des $A^2\Delta - X^2\Pi$-Übergangs ..... 114
8.2-9: GC-MIP-MED-Signal von CN bei Einleitung von Pyridin, Sequenz des $B^2\Sigma - X^2\Sigma$-Übergangs mit $\Delta\upsilon = 0$ und $\Delta\upsilon = 1$ ..... 115
8.2-10: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal von CN bei Einleitung von Acetonitril, Sequenz des $B^2\Sigma - X^2\Sigma$-Übergangs mit $\Delta\upsilon = 0$ und $\Delta\upsilon = 1$ ..... 115
8.2-11: GC-MIP-MED-Signal von Propylamin, Q-Zweige der $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$-Progression vom NH-Radikal ..... 116
8.2-12: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal bei Einleitung von Acetonitril, Q-Zweige der $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$-Progression vom NH-Radikal ..... 116
8.2-13: GC-MIP-MED-Signal von Benzen (Sauerstoff wurde als Makeup-Gas zugesetzt), $Q_2$-Zweig des $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$-Systems mit $\upsilon' = \upsilon'' = 0$ vom OH-Radikal ..... 117
8.2-14: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal bei Einleitung von Aceton, $Q_2$-Zweig des $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$-Systems mit $\upsilon' = \upsilon'' = 0$ vom OH-Radikal ..... 117
8.2-15: GC-MIP-MED-Signal von Butanthiol, $A^1\Pi - X^1\Sigma$-Progression und –Sequenzen des CS-Moleküls ..... 118
8.2-16: Mit der Apparatur von Jäger aufgezeichnetes MIP-MED-Signal bei Einleitung von Dimethylsufoxid, $A^1\Pi - X^1\Sigma$-Progression und –Sequenzen des CS-Moleküls ..... 118

9.2-1: Mittels MIP-MED und Flammenionisationsdetektor simultan detektierte gaschromatographische Signale von Cyclohexan, wobei die Sauerstoffzufuhr des GC-MIP-MED abgestellt war ..... 124
9.2-2: Mittels MIP-MED und Flammenionisationsdetektor simultan detektierte gaschromatographische Signale von Cyclohexan, wobei die Sauerstoffzufuhr des GC-MIP-MED auf 0,027 ml/min eingestellt war ..... 124
9.2-3: Gaschromatographische Signale von Cyclohexan aufgezeichnet mit dem Flammenionisationsdetektor im Vergleich zum simultan erfassten $H_\beta$- und OH 3064Å-Signal aufgezeichnet mit dem MIP-MED bei Zufuhr von 0,027 ml/min Sauerstoff ..... 125
9.2-4: Gaschromatographisches Signal von Wasser aufgezeichnet mit dem MIP-MED bei Zufuhr von 0,027 ml/min Sauerstoff ..... 125
9.3-1: Übersicht über die Spektraldichtemessungen aller Versuche nach dem Faktorenversuchsplan ..... 129
9.3-2: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation der Menge des zugeführten Sauerstoffes bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter ..... 129
9.3-3: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation der eingekoppelten Mikrowellenleistung bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter ..... 130
9.3-4: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation des Argongasstromes bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter ..... 130
9.3-5: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation des Druckes bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter ..... 131
9.4-1: Die Abhängigkeit der Spektraldichte verschiedener Emissionsbanden und der Wasserstoffemissionslinie vom Propenfluss in das Entladungsrohr ..... 135
9.4-2: Die Abhängigkeit der Spektraldichte verschiedener Emissionsbanden und der Wasserstoffemissionslinie vom Propenfluss in das Entladungsrohr für niedrige Propenflüsse interpoliert durch exponentielle Ausgleichskurven ..... 135
9.4-3: Der relative statistische Fehler der Spektraldichtenbestimmung gegen den zugeführten Fluss an externem Standard ..... 137
9.4-4: Zunehmende Signalverbreiterung bei zunehmender Überladung des GC-MIP-MED sichtbar anhand des Vergleiches von GC-MIP-MED-Signalen mit FID-Signalen von Propen (wegen der Übersichtlichkeit wurden die FID-Signalestärke durch 800 geteilt) ..... 142
9.4-5: Die Höhe von Propen-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale mit logarithmischer Ausgleichskurve für das H-Signal ..... 142
9.4-6: Die Höhe von Propen-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale interpoliert durch potentielle Ausgleichsfunktionen ..... 143

9.4-7: Die Halbwertsbreiten von Propen-GC-MIP-MED-Signalen und der parallel aufgezeichneten FID-Signale in Abhängigkeit von der Höhe der FID-Signale ..... 143
9.4-8: Die Fläche von Propen-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Fläche der parallel aufgezeichneten FID-Signale ..... 144
9.4-9: Die Höhe von Cyclohexan-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale ..... 144
9.4-10: Die Halbwertsbreiten von Cyclohexan-GC-MIP-MED-Signalen und der parallel aufgezeichneten FID-Signale in Abhängigkeit von der Höhe der FID-Signale ..... 145
9.4-11: Die Höhe von Benzen-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale ..... 145
9.4-12: Die Halbwertsbreiten von Benzen-GC-MIP-MED-Signalen und der parallel aufgezeichneten FID-Signale in Abhängigkeit von der Höhe der FID-Signale ..... 146
9.4-13: Die Höhe von Propylamin-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale ..... 146
9.4-14: Die Halbwertsbreiten von Propylamin-GC-MIP-MED-Signalen und der parallel aufgezeichneten FID-Signale in Abhängigkeit von der Höhe der FID-Signale ..... 147
10.1-1: Die Spektraldichten ausgewählter Banden und der Wasserstofflinie bei Einleitung von 0,00911 ml/min des externen Standards Propen gegen das Datum der Messung ..... 150
10.1-2: Das Verhältnis der Spektraldichten $S_X$ ausgewählter Banden und der Wasserstofflinie zu der Spektraldichte der Swan (2, 1)-Bande $S_{\text{Swan (2, 1)}}$ bei Einleitung von 0,00911 ml/min des externen Standards Propen gegen das Datum der Messung ..... 150
10.2-1: Chromatographisches MIP-MED-Propensignal ..... 151
10.2-2: Klassifizierung eines Propensignals ..... 154
10.3-1: Fläche des Swan (2, 1)-Signals gegen die des CH 4310Å 3-Signals für alle in der Datenbank gespeicherten Signale stickstoffhaltiger Verbindungen ..... 157
10.3-2: Fläche des Swan (2, 1)-Signals gegen die des CH 4310Å 3-Signals für alle in der Datenbank gespeicherten Signale stickstoffhaltiger Verbindungen, deren Fläche des OH 3064Å-Signals größer als 240 und kleiner als 260%·s ist ..... 158
10.3-3: Fläche des Swan (2, 1)-Signals gegen die des CH 4310Å 3-Signals für alle in der Datenbank gespeicherten Signale stickstoffhaltiger Verbindungen, deren Fläche des OH 3064Å-Signals größer als 240 und kleiner als 260%·s ist sowie deren Offset zwischen 15 und 25% liegt ..... 158
10.3-4: Die aus der Regressionsrechnung mit dem gesamten Anilin-Datensatz ermittelten Residuen in Abhängigkeit von $\boldsymbol{F}_{\text{N, Swan (2, 1)}}$ ..... 159
10.3-5: Die Residuenvarianz in Abhängigkeit von der prozentualen Größe des Teilansatzes bezüglich des Totalansatzes bei der Vorhersage der $\boldsymbol{F}_{\text{CH 4310Å 3}}$-Werte für Anilin ..... 163

10.3-6: Die Residuen in Abhängigkeit von $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ basierend auf einer Regression mit den 15% der Anilin-Signale, welche einem Signal mit $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 320%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 230%·s, $\boldsymbol{O}$ = 16%, $\boldsymbol{B}$ = 1,75 s und $\boldsymbol{D}$ = 1,3 am ähnlichsten sind ..... 163
10.3-7: Die Residuen in Abhängigkeit von $\mathbf{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3360Å}}$ basierend auf einer Regression mit den 15% der Anilin-Signale, welche einem Signal mit $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 320%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 230%·s, $\boldsymbol{O}$ = 16%, $\boldsymbol{B}$ = 1,75 s und $\boldsymbol{D}$ = 1,3 am ähnlichsten sind ..... 164
10.3-8: Die Residuen in Abhängigkeit von $\boldsymbol{O}$ basierend auf einer Regression mit den 15% der Anilin-Signale, welche einem Signal mit $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 320%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 230%·s, $\boldsymbol{O}$ = 16%, $\boldsymbol{B}$ = 1,75 s und $\boldsymbol{D}$ = 1,3 am ähnlichsten sind ..... 164
10.3-9: $\mathbf{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ gegen die Schätzwerte von $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,CH4310Å\,3}} = \boldsymbol{F}_{\mathbf{S,\,CH4310Å\,3}}$ auf Basis zweier Anilin-Datensätze, welche zwei verschiedenen Messreihen zu Grunde liegen; die zur Regression herangezogenen Regressoren sind die Klassifizierungsparameter der 2. Messreihe ..... 169
10.3-10: $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ gegen die Schätzwerte von $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,CH4310Å\,3}} = \boldsymbol{F}_{\mathbf{S,\,CH4310Å\,3}}$ auf Basis zweier Diethylether-Datensätze basierend auf Messungen aufgezeichnet am 25. und 27. Juni 2001; die zur Regression herangezogenen Regressoren sind die Klassifizierungsparameter der Messreihe aufgezeichnet am 27. Juni ..... 169
10.3-11: Auftragung der Differenz zwischen Messwert und Schätzwert bei der Swan (0, 0)- und CH 4310Å 2-Bande und der H-Linie gegen die normierte Signalfläche der Swan (2, 1)-Bande für alle im Benzendatensatz gespeicherten Messungen ..... 181
10.3-12: Auftragung der Differenz zwischen Messwert und Schätzwert bei der Swan (0, 0)- und CH 4310Å 2-Bande und der H-Linie gegen die normierte Signalfläche OH3064Å-Bande für alle im Benzendatensatz gespeicherten Messungen ..... 181
10.3-13: Auftragung der Differenz zwischen Messwert und Schätzwert bei der Swan (0, 0)- und CH 4310Å 2-Bande und der H-Linie gegen den Offset der OH3064Å-Bande für alle im Benzendatensatz gespeicherten Messungen ..... 182
10.3-14: Auftragung der normierten Signalflächen der OH3064Å-Bande gegen die normierte Fläche der Swan (2, 1)-Bande für alle im Benzendatensatz gespeicherten Messungen ..... 182
10.3-15: $I_{95\%}$-Intervalle für den in drei Teildatensätze nach unterschiedlichen $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$-Werten aufgespaltenen Benzendatensatz ..... 183
10.3-16: $I_{95\%}$-Intervalle in Relation zum Median von $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ für den in drei Teildatensätze nach unterschiedlichen $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$-Werten aufgespaltenen Benzendatensatz ..... 183
10.3-17: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Ethanol-Signalflächen mit Dimethylether-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Signalflächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 186

10.3-18: Histogramm aller Signalflächen der Swan (2, 1)-Bande im Dimethylether- und Ethanoldatensatz ..... 186
10.3-19: Histogramm aller Signalflächen der OH 3064Å-Bande im Dimethylether- und Ethanoldatensatz ..... 187
10.3-20: Histogramm aller Offset-Werte im Dimethylether- und Ethanoldatensatz ..... 187
10.4-1: Mit dem GC-MIP-MED vermessene Konstitutionsisomere ..... 189
10.4-2: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Dimethylether-Signalflächen mit Ethanol-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Signalflächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 190
10.4-3: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Trimethylamin-Signalflächen mit Propylamin-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 191
10.4-4: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Diethylether-Signalflächen mit Butanol-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 191
10.4-5: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Octan-Signalflächen mit Isooctan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 192
10.4-6: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Ethen-Signalflächen mit Cyclohexan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 192
10.4-7: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propen-Signalflächen mit Cyclohexan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 193
10.4-8: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propen-Signalflächen mit Ethen-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 193
10.4-9: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propanal-Signalflächen mit Aceton-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 194
10.4-10: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von α-Picolin-Signalflächen mit Anilin-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 194

10.4-11: Mit dem GC-MIP-MED vermessene Verbindungen ähnlicher Struktur und etwas unterschiedlicher Zusammensetzung ..... 196
10.4-12: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propan-Signalflächen mit Butan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 197
10.4-13: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Triethylamin-Signalflächen mit Propylamin-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 198
10.4-14: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Octan-Signalflächen mit Hexan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 198
10.4-15: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Octan-Signalflächen mit Cyclohexan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 199
10.4-16: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von 1, 3-Cyclohexadien-Signalflächen mit Butadien-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 199
10.4-17: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Pyridin-Signalflächen mit α-Picolin -Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 200
10.4-18: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Ethylbenzen-Signalflächen mit Benzen-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 200
10.4-19: Sauerstoffhaltige und nicht sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Moleküle anzahlmäßig das gleiche Verhältnis von H-Atomen zu C-Atomen besitzen ..... 203
10.4-20: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Methanol-Signalflächen mit Methan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 204
10.4-21: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Ethanol-Signalflächen mit Ethan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 204

10.4-22: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propanol-Signalflächen mit Propan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 205
10.4-23: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Butanol-Signalflächen mit Butan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 205
10.4-24: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Cyclohexan-Signalflächen mit Aceton-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 206
10.4-25: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Methan-Signalflächen mit Ethanol-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 206
10.4-26: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propanol-Signalflächen mit Ethan-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 207
10.4-27: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propan-Signalflächen mit Butanol-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 207
10.4-28: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Octan-Signalflächen mit Aceton-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 208
10.4-29: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Hexan-Signalflächen mit Aceton-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 208
10.4-30: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Ethylbenzen-Signalflächen mit 1, 3-Cyclohexadien-Klassifizierungsparametern und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 210
10.5-1: Prozentualer Anteil der bei der Abschätzung von Propanal-Signalflächen aus einer chromatographischen Messung mit Propanal-Klassifizierungsparametern aus dem Propanaldatensatz und umgekehrt ermittelten Signalflächen, welche gegenüber den gemessenen Flächen signifikant zu groß bzw. zu klein sind ..... 220

10.6-1: Abgeschätzte Signalflächen verschiedener Banden in Abhängigkeit vom Verhältnis der H- und C-Atomzahlen im Molekül für Alkane und Cyclohexan wobei $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 103%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 270%·s und $\boldsymbol{O}$ = 12,3% ..... 222
10.6-2: Abgeschätzte Signalflächen verschiedener Banden in Abhängigkeit vom Verhältnis der H- und C-Atomzahlen im Molekül für Verbindungen der Zusammensetzung $C_aH_b$ ($a$, $b$ ∋ IN) für $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 103%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 270%·s und $\boldsymbol{O}$ = 12,3% ..... 222
10.6-3: Abgeschätzte Signalflächen verschiedener Banden und der Wasserstofflinie in Abhängigkeit vom Verhältnis der H- und C-Atomzahlen im Molekül für Verbindungen der Zusammensetzung $C_aH_b$ ($a$, $b$ ∋ IN) für $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 103%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 270%·s und $\boldsymbol{O}$ = 12,3% ..... 223
10.6-4: Abgeschätzte Signalflächen verschiedener Banden in Abhängigkeit vom Verhältnis der H- und C-Atomzahlen im Molekül für Alkanole $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 64,5%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 293%·s und $\boldsymbol{O}$ = 12,1% ..... 223
10.7-1: Chromatographische Signale von Butanthiol aufgezeichnet mit dem GC-MIP-MED ..... 230
10.7-2: Chromatographische Signale von Dibrompropan aufgezeichnet mit dem GC-MIP-MED ..... 231
13.1-1: Energieniveauschema für die Valenzorbitale von F und die aus der LCAO-Rechnung resultierenden Molekülorbitale des $F_2$-Moleküls [30] ..... 239
13.1-2: Die „Präzession" des Bahnmomentes um die Kern-Kern-Verbindungsachse eines zweiatomigen Moleküls [16] ..... 243
13.1-3: Die Auswirkung einer Spiegelung in einer Spiegelebene, die die z-Achse enthält, auf die z-Komponente des Bahndrehimpulses ..... 251
13.1-4: Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feldvektor einer elektromagnetischen Welle, dessen Betrag durch $E$ repräsentiert ist, und einem polaren Molekül ($t$ = Zeit) ..... 252
13.1-5: Vergleich zwischen einem 2s-1s- und einem 2p-1s-Übergang [3] ..... 253
13.1-6: Potentialkurven für den Grundzustand und einige angeregte Zustände des $C_2$-Moleküls [16] ..... 255
13.1-7: Schwingungsprogressionen und -sequenzen eines elektronischen Übergangs in einem zweiatomigen Molekül [16] ..... 256
13.1-8: Die Auswirkung des Franck-Condon-Prinzips auf die Übergangswahrscheinlichkeit vibronischer Zustände [3] ..... 258
13.1-9: Rotationsfeinstruktur eines $^1\Sigma$-$^1\Sigma$-Überganges [16] ..... 261
13.1-10: Die Rotationsfeinstruktur eines elektronischen oder vibronischen $^1\Pi$-$^1\Sigma$-Übergangs [16] ..... 263
13.2-1: Übersicht über den apparativen Aufbau ..... 264
13.2-2: Die Fragmentierungs- und Anregungseinheit des mokekülemissionsspektrometrischen Detektors auf Basis eines mikrowelleninduzierten Argonplasmas (GC-MIP-MED) ..... 265
13.2-3: Lichtleiterbefestigung am Entladungsrohr ..... 266

13.2-4: Surfatron nebst Abschirmung, Lichtleiterbefestigung und Zündvorrichtung für das Plasma ..... 267
13.2-5: Montageplatte für den Detektor nebst Anschlüssen für die Gasversorgung der offenen Kopplung mit elektrischen Anschlüssen, Haltestativ für die Fragmemtierungs- und Anregungseinheit und Cajon®-Schraubverbindung zur offenen Kopplung ..... 267
13.2-6: Heizblock der offenen Kopplung an der Unterseite der Montageplatte ..... 268
13.2-7: Heizblock für die offene Kopplung an der Unterseite der Montageplatte (2) ..... 268
13.2-8: Entladungsrohr ..... 269
13.2-9: Probeneinlasskapillare der offenen Kopplung und Sauerstoffeinlassstutzen ..... 269
13.2-10: Probeneinlasskapillare der offenen Kopplung ..... 270
13.2-11: Argoneinlassstutzen am Entladungsrohr ..... 270
13.2-12: Beobachtungsfenster für das Plasma ..... 270
13.2-13: Dom-Splitteiler ..... 271

# Tabellenverzeichnis


3.1-1: Von Timmermans beobachtete Moleküle in verschiedenen Gasmischungen; die Intensitäten der Banden wurden (-) für schwach, (+) für stark und (++) für sehr stark angegeben [39] ..... 13

4.1-1: Der Studentfaktor $t_{f,p}$ in Abhängigkeit vom Freiheitsgrad f und dem Wahrscheinlichkeitsniveau $p$ [8] ..... 22

4.3-1: Beispiel für eine Distanzbestimmung über Sortieren und Indizieren ..... 31

4.5-1: Filterarrays mit Binominalkoeffizienten ..... 37

4.5-2: Filterarrays mit Koeffizienten, die nach der Methode der kleinsten Quadrate für Polynome 2. und 3. Gerades ermittelt worden sind ..... 37

4.5-3: Die Auswirkung der Bewegtsegmentglättung auf die Standardabweichung des Rauschens bei einer chromatographischen Messung ..... 39

4.6-1: Die Anzahl der Funktionsaufrufe von det_e = $Anz_{(n)}$ in Abhängigkeit von der Zeilenzahl n der zu berechnenden Determinante ..... 46

5.1-1: Verwendete Gerätschaften ..... 64

5.2-1: Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen und deren Qualität ..... 69

6.2-1: Technische Daten des verwendeten Spektrometers ..... 73

7.2-1: Volumenmessung der Propenleitung ..... 92

7.3-1: Volumenmessung der Sauerstoffleitung ..... 96

7.3-2: Fehler durch den Einsatz eines mechanischen Manometers beim Sauerstoffflussregler ..... 98

7.4-1: Unterschied zwischen angezeigtem und tatsächlich vorhandem Fluss für den Massenflussregler MFR1 bei maximalem systematischen Fehler ..... 101

8.2-1: Die Term-Bezeichnung und eine alternative Bezeichnung der Linien und Banden, die in den GC-MIP-MED-Spektren eindeutig identifiziert worden sind ..... 109

8.2-2: Linien und Banden, anhand derer die Wellenlängenkalibration des Spektrometers vorgenommen worden ist ..... 110

8.2-3: Kurzbezeichnung wichtiger Banden und Linien ..... 110

8.2-4: Messbereiche und Datenpunktabstände für die einzelnen CCD-Zeilen ..... 110

9.1-1: Arbeitsschritte, die die Spektrometersoftware zur Gewinnung von Chromatogrammen anhand vom Benutzer vorgegebener Parameter durchführt ... 120

9.1-2: Standardabweichung des Rauschens für 2098 Datenpunkte eines bei nicht brennendem Plasma aufgezeichneten Chromatogramms und für 2882 Datenpunkte eines bei brennendem Plasma aufgezeichneten Chromatogramms ..... 120

9.1-3: Wellenlängenbereiche, in denen nach den Signalmaxima der untersuchten Banden und Linien gesucht wird ..... 121

9.3-1: Kombination von Betriebsparametereinstellungen nach Faktorenversuchsplan .... 128

9.3-2: Quantifizierung der Betriebsparametereinstellungen ..... 128

9.4-1: Die Nachweis- und Erfassungsgrenzen des GC-MIP-MED bei der Messung auf verschiedenen Banden und der H-Linie und die zu deren Ermittlung benötigten Daten ..... 134
9.4-2: Bestimmungsgrenzen der Spektraldichten bei kontinuierlicher Propenzufuhr und einer relativen Ergebnisunsicherheit $\Delta S_{BG}$ von 3% sowie die zugehörigen Gasflüsse ..... 138
9.4-3: Die Signalstärke des FID bei der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze des GC-MIP-MED und die zu deren Herleitung erforderlichen Regressionskoeffizienten für Propen ..... 141
9.4-4: Maximale FID-Signalhöhe, bei der keine Signalverarbeitung auftritt, im Verhältnis zur Signalhöhe bei der Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze ..... 141
10.1-1: Mit dem GC-MIP-MED chromatographisch erfasste Banden und Linien und die zur Normierung derselben herangezogenen Banden und Linien ..... 149
10.2-1: Bezeichnung der analytischen Zielgrößen bzw. der Signalflächen ..... 154
10.3-1: Untersuchte Substanzen und deren Anzahl an Signalen in der Datenbank ..... 156
10.3-2: Die aus multivariaten Regressionsrechnungen mit dem Anilin-Datensatz resultierenden inneren Bestimmtheitsmaße für den Ansatz mit allen Regressoren und den mit $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ und $\boldsymbol{O}$ als Regressoren (Variablenreduktion basierend auf dem Regressorset in Gleichung (10.3-3); 15% aller Anilin-Messwerte) ..... 165
10.3-3: Die maximale, mittlere und minimale Residuenvarianz aller Teilansätze aus 15% der im Anilin-Datensatz gespeicherten Messungen in Abhängigkeit von der Bande bzw. Linie, deren Fläche mit allen fünf Regressoren vorhergesagt wird (Variablenreduktion basierend auf dem Regressorset in Gleichung (10.3-3)) ..... 165
10.3-4: Die maximale, mittlere und minimale Residuenvarianz aller Teilansätze aus 15% der im Anilin-Datensatz gespeicherten Messungen in Abhängigkeit von der Bande bzw. Linie, deren Fläche mit Hilfe der Regressoren $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ und $\boldsymbol{O}$ vorhergesagt wird (Variablenreduktion basierend auf dem Regressorset in Gleichung (10.3-3) ohne $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{D}$) ..... 165
10.3-5: Die aus multivariaten Regressionsrechnungen mit einem Teilansatz aus 15% der im Anilin-Datensatz gespeicherten Signale (Variablenreduktion basierend auf dem Regressorset in Gleichung (10.3-3)) resultierende Residuenvarianz in Abhängigkeit davon, welche Klassifizierungsparameter als Regressoren eingesetzt worden sind ..... 166
10.3-6: Veränderung der Residuenvarianz bei unterschiedlicher Gewichtung der Regressoren für 15%-Teilansätze aus dem Anilin-Datensatz (Variablenreduktion basierend auf dem Regressorset in Gleichung (10.3-3)) wobei die Gewichtungsfaktoren für $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{D}$ auf Null gesetzt worden sind ..... 167
10.3-7: Intervalle, in denen sich 80% bzw. 95% aller $\Delta \boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,X}}$-Werte der CHO-Datenbank befinden ..... 174

10.3-8: Mittelwert und Standardabweichung von $\Delta F_{N,X}$ sowie Vertrauensintervalle für die Wahrscheinlichkeitsniveaus 50%, 80% und 95% und die zugehörigen $I_{50\%}$, $I_{80\%}$ sowie $I_{95\%}$-Werte aus den Messwerten der CHO-Datenbank ..... 174
10.3-9: Mittelwert und Standardabweichung von $\Delta F_{N,X}$ sowie Vertrauensintervalle für die Wahrscheinlichkeitsniveaus 50%, 80% und 95% und $I_{50\%}$, $I_{80\%}$ sowie $I_{95\%}$-Werte aus den Ethanol-Messwerten des CHO-Datensatzes ..... 175
10.3-10: Intervalle, in denen 80% und 95% aller $\Delta F_{N,X}$-Werte bei stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden werden ..... 176
10.3-11: $I_{80\%}$-Intervalle für die Datensätze der Einzelsubstanzen der CHO-Datenbank ..... 177
10.3-12: $I_{95\%}$-Intervalle für die Datensätze der Einzelsubstanzen der CHO-Datenbank ..... 178
10.3-13: Intervalle $I_{80\%}$, in denen 80% aller $\Delta F_{N,X}$-Werte bei stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden werden für die Datensätze der Einzelsubstanzen der CHON-Datenbank ..... 179
10.3-14: Intervalle $I_{95\%}$, in denen 95% aller $\Delta F_{N,X}$-Werte bei stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden werden für die Datensätze der Einzelsubstanzen der CHON-Datenbank ..... 180
10.4-1: Mit dem GC-MIP-MED vermessene Konstitutionsisomere und deren atomare Zusammensetzung ..... 190
10.4-2: Mit dem GC-MIP-MED vermessene Substanzen ähnlicher Struktur und etwas unterschiedlicher atomarer Zusammensetzung ..... 197
10.4-3: Mit dem GC-MIP-MED vermessene sauerstoff- und nicht sauerstoffhaltige Verbindungen mit gleicher Zahl an C- und H-Atomen pro Molekül ..... 202
10.4-4: Atomare Zusammensetzung von Propan, Butan, Hexan, Octan, 1, 3-Cyclohexadien und Ethylbenzen ..... 209
10.4-5: Unterschiede im Kohlenstoffgehalt ähnlich zusammengesetzter Verbindungen.... 209
10.5-1: Verwendete Sätze an Gewichtungsfaktoren ..... 215
10.5-2: Wiedererkennungsraten bei der Substanzerkennung auf Basis der in der CHO-Datenbank gespeicherten Messwerte in Abhängigkeit vom Gewichtungsfaktorsatz ..... 215
10.5-3: Wiedererkennungsraten bei der Substanzerkennung auf Basis der in der CHO-Datenbank gespeicherten Messwerte in Abhängigkeit vom Gewichtungsfaktorsatz für Signale, deren normierte Swan (2, 1)-Fläche größer als 50 %·s ist ..... 216
10.5-4: Wiedererkennungsraten unter Verwendung des Gewichtungsfaktorsatzes Satz 2 für die in der CHO-Datenbank gespeicherten Substanzen ..... 217
10.5-5: Wiedererkennungsraten für die in der CHON-Datenbank gespeicherten Substanzen ..... 218
10.5-6: Wiedererkennungsraten unter Verwendung des Gewichtungsfaktorsatzes Satz 2 für Signale aus chromatographischen Trennvorgängen ..... 219
10.5-7: Anzahl der Verwechselungen bei der Bestimmung von Propensignalen aus der CHO-Datenbank (929 Signale) und von Propensignalen aus einem chromatographischen Trennvorgang (100 Signale) ..... 219

10.6-1: Die Klassifizierungsparameter der 5 ähnlichsten Signale aus jedem Datensatz der CHO-Datenbank zu dem Klassifizierungsparametersatz $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 810%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 413%·s und $\boldsymbol{O}$ = 13,5% (Parameter aus einer Benzenmessung) ..... 224
10.6-2: Die Klassifizierungsparameter der 5 ähnlichsten Signale aus jedem Datensatz der CHO-Datenbank zu dem Klassifizierungsparametersatz $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 103%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N,\,OH\,3064Å}}$ = 270%·s und $\boldsymbol{O}$ = 12,3% (Parameter aus einer Octanmessung) ..... 226
10.6-3: Die Klassifizierungsparameter der 5 ähnlichsten Signale aus jedem Datensatz der CHO-Datenbank zu dem Klassifizierungsparametersatz $\boldsymbol{F}_{\mathbf{N\,Swan\,(2,\,1)}}$ = 64,5%·s, $\boldsymbol{F}_{\mathbf{OH\,3064Å}}$ = 293%·s und $\boldsymbol{O}$ = 12,1% (Parameter aus einer Propenmessung) ..... 228
10.8-1: Spektraldichteverhältnisse zwischen Anilin- und Picolinsignalen bestimmt von H. Jäger sowie die erforderliche Substanzzufuhr zum Erreichen einer Standardintensität für die Swan (0, 0)-Bande ..... 232
10.8-2: Spektraldichteverhältnisse zwischen Aceton- und Propanalsignalen bestimmt von H. Jäger sowie die erforderliche Substanzzufuhr zum Erreichen einer Standardintensität für die Swan (0, 0)-Bande ..... 232
13.1-1: Die Terme der energetisch niedrigsten Konfiguration des Sauerstoffmoleküls ..... 246

# 1 Einleitung

Die Gaschromatographie (GC) gehört zu den am häufigsten eingesetzten Trennverfahren für gasförmige und verdampfbare Substanzen in der Analytik. Es ist allerdings schwierig, aus einem Gaschromatogramm Informationen zur Identifikation der getrennten Substanzen zu gewinnen. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten können mit verschiedenen Geräten aufgezeichnete Gaschromatogramme kaum miteinander verglichen werden. Selbst auf ein und dem selben Gerät bleiben durch Veränderungen der äußeren Umweltbedingungen die Retentionszeiten unter Umständen nicht konstant.

Die Retentionszeit einer Substanz hängt unter konstanten Bedingungen bei der chromatographischen Trennung von deren Verteilungs- oder Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zwischen der stationären und der mobilen Phase ab. Dieses Gleichgewicht wird vor allem vom Siedepunkt der Substanz, aber auch von deren strukturellen Merkmalen wie funktionellen Gruppen beeinflusst. Es existiert also eine Reihe von Größen, die mit der Retentionszeit korrelieren, aber nur ein Parameter, die Retentionszeit, die diese Größen quantifiziert. Daher ist es zwar theoretisch möglich die Retentionszeit für eine bestimmte Substanz vorherzusagen, der Umkehrschluss ist aber in vielen Fällen spekulativ, weil man nicht weiss, in welcher Art und Weise welche Substanzeigenschaft (Siedepunkt, funktionelle Gruppen, Struktur des Kohlenstoffgerüstes, etc.) die Retentionszeit beeinflusst hat. Zudem hängt die Retentionszeit stark von den Betriebsbedingungen des Gaschromatographen ab, die wiederum die Effektivität des Trennvorgangs bestimmen. Aus diesem Grund sind nur wenige Ansätze verfolgt worden, aus den Retentionszeiten allgemeine stoffspezifische Kenngrößen herzuleiten. Zu nennen sind hier die Bestimmung des Retentionsindex nach Kovats [20] oder die Ermittlung korrigierter Retentionsvolumina [32]. Der Wechsel auf eine andere chromatographische Säule mit einer anderen Phase bzw. Oberfläche kann weitere Informationen liefern. Es erhöht sich aber der Analysenaufwand. Können die Signale nicht anhand ihrer Form und Flächen sicher einer Substanz zugeordnet werden, so können die Informationen bezüglich des unterschiedlichen Retentionsverhaltens auf verschiedenen Säulen nicht miteinander verknüpft werden. Aus den genannten Gründen ist die klassische Gaschromatographie zwar eine hervorragende Trennmethode, eignet sich jedoch nur bedingt für die qualitative Analyse. Dieser Sachverhalt führte dazu, dass die Detektionssysteme für die chromatographischen Signale dahingehend verbessert wurden, dass durch sie immer mehr Informationen über die detektierte Substanz erhalten werden. Der klassische Flammenionisationsdetektor (FID) kann lediglich dazu verwendet werden, den Massenstrom bezogen auf Kohlenstoff für eine definierte Substanz zu bestimmen. Mit dem klassischen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ist es lediglich möglich, die momentane Konzentration einer bestimmten Substanz im Trägergas zu ermitteln. Modernere Detektionssysteme versetzen den Anwender in die Lage, Informationen über die Zusammensetzung oder Struktur der gaschromatographisch getrennten Substanzen zu erhalten. Zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzung eignen sich speziell für die Kopplung an einen Gaschromatographen konstruierte Atomemissionsspektrometer [28][29][1]. Strukturinformationen können entweder mittels

spektroskopischer Verfahren wie der Mikrowellen-, Infrarot- oder Raman-Spektroskopie oder über die Massenspektroskopie gewonnen werden. Die Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie (GC-MS-Kopplung) [32][33][41] hat sich bereits bewährt. Eine Kopplung eines Gaschromatographen mit Infrarotspektrometern [32] ist ebenfalls bekannt.

Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten konnte in den letzten Jahren erheblich verbessert werden. So eröffnen beispielsweise die von Agilent entwickelten Verfahren *Retention Time Locking* und *Method Translation* [26][43][12] die Möglichkeit des Vergleiches von Chromatogrammen, die auf verschiedenen Agilent-Gaschromatographen mit verschiedenen Detektorsystemen aufgezeichnet worden sind. Die stationäre Phase der chromatographischen Trennsäule darf hierbei allerdings nicht verändert werden. Das Verfahren zielt darauf ab, ein und die selbe Probe durch mehrere verschiedene Detektionssysteme zu untersuchen. Auf diese Weise können mehr qualitative Informationen gewonnen werden. Der Analysenaufwand steigt jedoch an.

## 1.1 Spektroskopische Verfahren als Detektionsmethoden in der Gaschromatographie

Während massenspektroskopische Detektoren in der Gaschromatographie zu den Standardverfahren gehören, werden Detektoren, die auf Basis der optischen Spektroskopie arbeiten, wesentlich seltener eingesetzt. Der Grund dafür ist der sehr hohe technische Aufwand, der betrieben werden muss, um die spektrometrischen Systeme an einen Gaschromatographen zu koppeln. Handelsübliche Quadrupol-Massenspektrometer lassen sich ohne größeren technischen Aufwand an einen Gaschromatographen koppeln, da die aufzugebene Probenmenge und das Trägergas kompatibel zum Massenspektrometer sind. Bei vielen spektroskopischen Verfahren können die zur klassischen qualitativen Analytik von Einzelproben entwickelten Geräte nicht an einen Gaschromatographen gekoppelt werden. Die Gründe liegen meistens in den viel zu großen Totvolumina der probendurchflossenen Geräteteile und der zu geringen Geschwindigkeit der Messwerterfassung. Daher ist für die Kopplung spektroskopischer Messverfahren an die Gaschromatographie viel Entwicklungsarbeit zu leisten. Es müssen völlig neue Spektrometer konstruiert und die Auswerteverfahren modifiziert werden.

### 1.1.1 Die Kopplung der Gaschromatographie mit der Infrarotspektroskopie

Bei der Kopplung der Gaschromatographie mit der Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie, der GC-FT-IR-Kopplung, wird das Eluat in die Durchflussküvette eines Fouriertransformationsinfrarotspektrometers eingeleitet. Um mit ausreichender Empfindlichkeit messen zu können, muss das Infrarotlicht ein möglichst hohes Probenvolumen

durchstrahlen. Da von einem GC-Detektor ein geringes Totvolumen gefordert wird, ist die technische Umsetzung problematisch. Im allgemeinen bedient man sich als Gasküvette einer goldbeschichteten Kapillare, durch die die Probe geleitet wird. Wie Abbildung 1.1-1 zeigt, erhöht sich durch Vielfachreflexion an der Goldoberfläche die Wegstrecke des Strahlenganges beträchtlich. Auf diese Weise können brauchbare Infrarotspektren detektiert werden. An die Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen einer GC-MS-Kopplung kommt das System allerdings nicht heran. Die Kosten sind zudem sehr hoch, nicht zuletzt, weil das Verfahren ein schnellaufzeichnendes und damit teures FT-IR-Spektrometer erfordert.

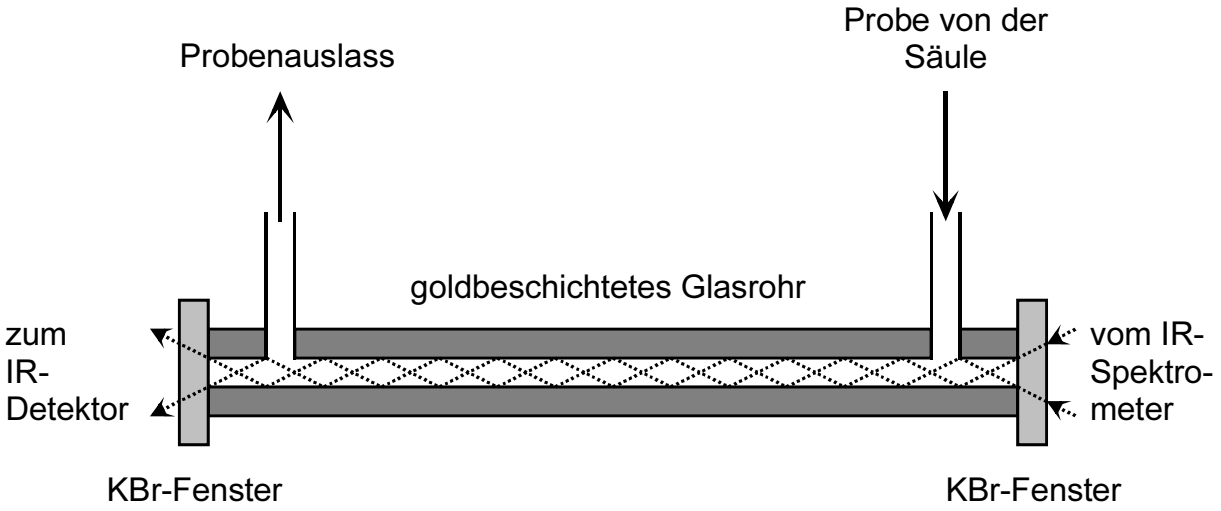



*Abbildung 1.1-1: Die Gasmesszelle eines GC-IR-Gerätes* [32]

Infrarotspektren von organischen Molekülen in der Gasphase sind Rotationsschwingungsspektren. Sie unterscheiden sich zum Teil erheblich von den Spektren in der flüssigen oder festen Phase, wo die Rotation stark behindert ist. Außerdem sind in der Gasphase kaum intermolekulare Wechselwirkungen zu erwarten. Daher müssen für die hier erhaltenen Spektren andere Spektrendatenbanken herangezogen werden als für die herkömmliche FT-IR-Spektroskopie organischer Substanzen, die als Film oder Pressling vermessen worden sind.

### 1.1.2 Die Atomemissionsspektroskopie als Detektionsmethode in der Gaschromatographie

1990 wurde von B. D. Quimby und J. J. Sullivan ein Atomemissionsspektrometer speziell zur Kopplung mit einem Gaschromatographen entwickelt. [28][29] Dieser auch als **AED** (**a**tom-**e**missionspektrometrischer **D**etektor) bezeichnete GC-Detektor wird von Joint Analytical Systems als Lizenznehmer von Agilent produziert und weiterentwickelt. Neben diesem System sind in der Literatur noch einige andere Ansätze zur Entwicklung von Kopplungsverfahren der GC mit der Atomemissionsspektrometrie beschrieben, die sich aber im kommerziellen Bereich nicht durchgesetzt haben. [11] Abbildung 1.1-2 zeigt den apparativen Aufbau der von B. D. Quimby und J. J. Sullivan entwickelten Apparatur. Als Anregungsquelle

dient ein Heliumplasma, welches mit Hilfe einer Mikrowelleneinkopplung bei einem Druck von etwa 1,1 bar erzeugt wird. Das Plasma befindet sich in einem wassergekühlten Quarzrohr, dessen Innendurchmesser 1 mm beträgt. Durch Zufuhr von bis zu drei Reaktantgasen kann der Detektor für verschiedene Elemente optimiert werden. Bei den Reaktantgasen handelt es sich um Wasserstoff, Sauerstoff und wahlweise Methan oder einem Gemisch aus Stickstoff mit 10% Methan. Als optischer Sensor dient ein Photodiodenarray-Spektrometer.

Der Detektor lässt sich nur auf eine begrenzte Anzahl von Elementen optimieren, die dann simultan gemessen werden können. Die Gründe hierfür sind neben der elementspezifischen optimalen Auswahl der Reaktantgase vor allem die Bauart des Spektrometers. Zwar deckt es einen Spektralbereich von 171-837 nm (Modell G2350A) ab [17], aber das verwendete Photodiodenarray besitzt zu wenige Pixel (330 beim G2350A [17]), als dass über den gesamten Spektralbereich mit der nötigen Auflösung, etwa 0,1 nm, simultan gemessen werden könnte. Aus diesem Grund muss ein kleiner Teil des Spektrums vorgewählt werden, der mit dem Photodiodenarray erfasst werden soll. Dies geschieht über ein drehbares Gitter [1]. Die gleichzeitige Erfassung von Spektrallinien, die sich in ihrer Wellenlänge stark unterscheiden, ist daher mit diesem System nicht möglich. Das Photodiodenarray bietet trotzdem gegenüber den sonst in Monochromatoren und Polychromatoren verwendeten Photomultipliern große Vorteile. Mit diesem Detektor ist eine mit dem Signal zeitgleiche Erfassung des Untergrundes möglich. Deshalb ist die Untergrundkorrektur der Messdaten nahezu optimal. Die Rekalibrierung eines solchen Systems ist zumindest gegenüber den meisten mit Photomultipliern bestückten Polychromatoren wesentlich besser, da anhand der Spektrenabschnitte eine eventuelle Wellenlängendrift gut beobachtet werden kann.

Bei der Anregungsquelle handelt es sich um ein hochenergetisches Normaldruck-Heliumplasma. In diesem werden alle ankommenden Substanzen atomisiert und die entstandenen Atome zur Emission angeregt. Es entstehen auch zweiatomige Rekombinationsprodukte. Bei deren Emissionsspektren handelt es sich um ausgedehnte Bandensysteme. Dieser Sachverhalt erhöht zwar die Gefahr spektraler Interferenzen, kann aber auch genutzt werden, um mit Atomspektren nicht zu erhaltende Informationen zu erlangen. Die Schwingungs- und Rotationsfeinstrukturen von Molekülbanden hängen in zweiatomigen Molekülen von der Masse der beteiligten Atome ab. Da diese sich bei Isotopen unterscheidet, kann durch Messung von Intensitäten von CC, CH und CN-Banden zwischen den stabilen Isotopen $^{12}C$ und $^{13}C$ bzw. $^{14}N$ und $^{15}N$ unterschieden werden. [17]

Der AED besticht durch hohes Empfindlichkeits-Rauschverhältnis und niedrige Nachweisgrenzen. Er ist diesbezüglich anderen elementspezifischen Detektoren, wie dem Flammenionisationsdetektor für Kohlenstoff, dem Flammenphotometrischen Detektor für Schwefel teilweise auch dem Elektroneneinfangdetektor für Chlor überlegen. [1] Er ist ebenfalls leistungsfähiger als ein Massenspektrometer im Scan-Modus. Sein dynamischer Messbereich beträgt je nach Elementlinie und der zu messenden Verbindung 3 bis 4 Zehnerpotenzen. [17] Als Information erhält man Anhaltspunkte über die atomare Zusammensetzung der

Substanz.[38] Strukturelle Informationen gehen jedoch mit dem Atomisierungsprozess verloren.

Einsatzgebiete[1] des AED sind die Analytik von Pestiziden[43], von Raffinerieprodukten[27] und Erzeugnissen der Phamarzeutischen Industrie und der Lebensmittelindustrie in bezug auf stickstoff-, schwefel- und halogenhaltige Bestandteile. Er bietet besonders bei der Isotopenanalyse und der Bestimmung leichter Atome wesentliche Vorteile gegenüber dem Massenspektrometer.

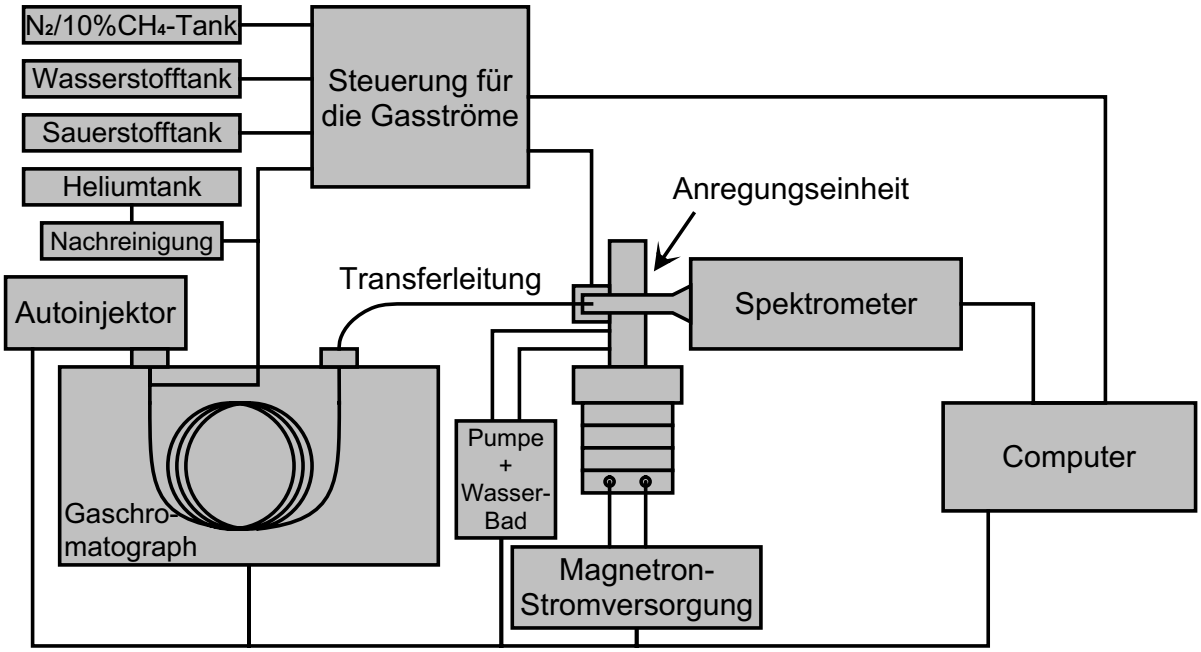



*Abbildung 1.1-2: Blockschema einer GC-AED-Apparatur*[28]

## 1.2 Der Molekülemissionsspektroskopische Detektor als Alternative zum AED

In Edelgasplasmen entstehen nach der Atomisierung eingeleiteter Substanzen auch zweiatomige Reaktionsprodukte.[19] Die Entstehungsrate solcher Moleküle ist um so höher, je energieärmer das Plasma ist. Energiearme Plasmen entstehen, indem man leicht ionisierbare Gase bei niedrigem Druck anregt. Ein klassisches Beispiel für ein solches Plasma ist das mikrowelleninduzierte Argonniederdruckplasma. Solche Plasmen wurden in der Vergangenheit zur qualitativen Bestimmung organischer Verbindungen eingesetzt. So beschäftigen sich die Dissertationen von H. Jäger[19], S. Bräutigam[6] und E. Hemstege[13] mit diesem Thema. Analog zur **A**tom**e**missions**s**pektroskopie (**AES**) wurde an den zweiatomigen Molekülen optische Emissions**s**pektroskopie der elektronischen Übergänge betrieben.

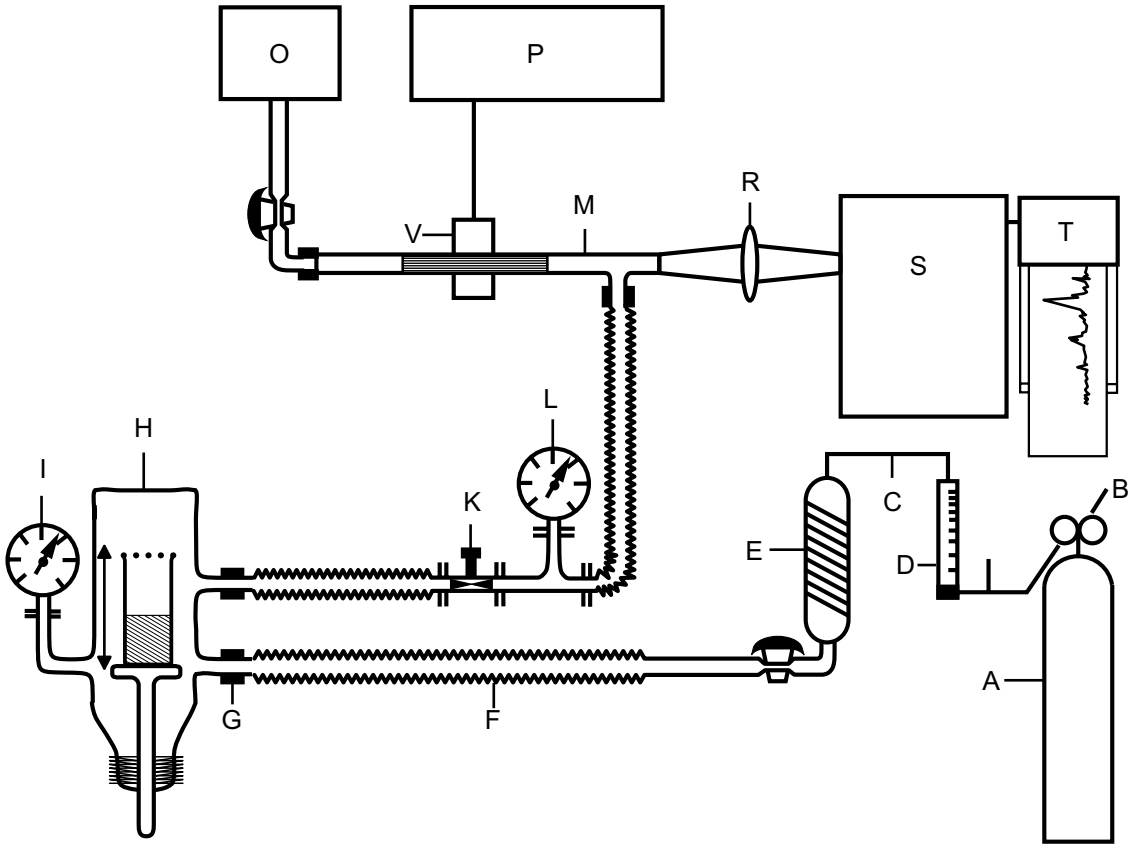
In der Arbeit von H. Jäger werden beispielsweise über die Auswertung von Spektraldichteverhältnissen[1] der Molekülbanden von zweiatomigen Molekülen wie CC, CH, CN, NH, OH und der Wasserstoffatomlinie organische Substanzen bestimmt. Abbildung 1.2-1 zeigt den schematischen Aufbau der von H. Jäger entwickelten Apparatur. Das dargestellte Molekülemissionsspektrometer auf Basis eines **m**ikrowellen**i**nduzierten **P**lasmas (**MIP**) arbeitet unter Zuführung einer über die Zeit unveränderten Probenmenge. Die Probe wird kontinuierlich über einen speziell konstruierten Probenraum dem Argon beigemischt. Zu diesem Zweck wird sie in einem mit Löchern an der Verschlusskappe versehenen Gefäß in die Probenkammer gestellt. Die Probenmenge wird grob über die Anzahl der Löcher und fein über die Position des Probengefäßes im Probenraum und den Druck im Probenraum geregelt. Aus dem Gemisch von Probe und Argon wird im Entladungsrohr durch Einkopplung von 10 Watt absorbierter Mikrowellenleistung ein Plasma erzeugt. Der Argonstrom beträgt 37,5 ml/min. Das Emissionsspektrum des Plasmas wird mit Hilfe eines Monochromators und eines Schreibers aufgezeichnet. Um die Messungen verschiedener Proben miteinander vergleichen zu können, wurde die Probenmenge so gewählt, dass die Intensität einer bestimmten CC-Bande, des Swan (0, 0)-Signals, für alle Messungen gleich ist. H. Jäger konnte im Zuge seiner Dissertation selbst Substanzen unterscheiden, die dieselbe atomare Zusammensetzung besitzen, wie beispielsweise Aceton und Propanal oder Anilin und α-Picolin. Die Arbeiten von E. Hemstege [13] beruhen auf dem gleichen Verfahren wie die von H. Jäger [19]. Lediglich die Apparatur wurde leicht modifiziert.

Die bisher entwickelten **M**olekül**e**missions**s**pektrometrischen **D**etektoren (**MIP-MED**´s) sind nicht für die Kopplung an einen Gaschromatographen geeignet. Die Apparaturen sowie die Auswertemethode sind für eine bezüglich der Menge über die Zeit konstante Probenaufgabe ausgelegt. Ein weiteres Problem sind Rußablagerungen im Entladungsrohr (siehe Abbildung 1.2-2). Solche Rußablagerungen lassen auf Memory-Effekte schließen. Wenn die Ablagerungen nicht entfernt werden, wird die folgende Messung durch den Ruß beeinflusst. Bei dem von Jäger entwickelten MIP-MED wird die Verrußung durch Einleiten von Luft in das Argonplasma abgebrannt. Ein solches Vorgehen ist bei Verwendung des MIP-MED als Detektor für die Gaschromatographie nicht praktikabel, da ein gaschromatographischer Detektor in der Lage sein muss, verschiedene Substanzen innerhalb weniger Sekunden zu erfassen.

Der MIP-MED stellt in der Gaschromatographie bisher keine Alternative zum AED dar. Die bisher entwickelten Apparaturen und Auswertemethoden sind für einen anderen Anwendungszweck ausgelegt. Das Problem der Memoryeffekte ist ungelöst. Daher besteht noch erheblicher Forschungsbedarf, bis ein funktionstüchtiger MIP-MED an einen Gaschromatographen gekoppelt werden kann.

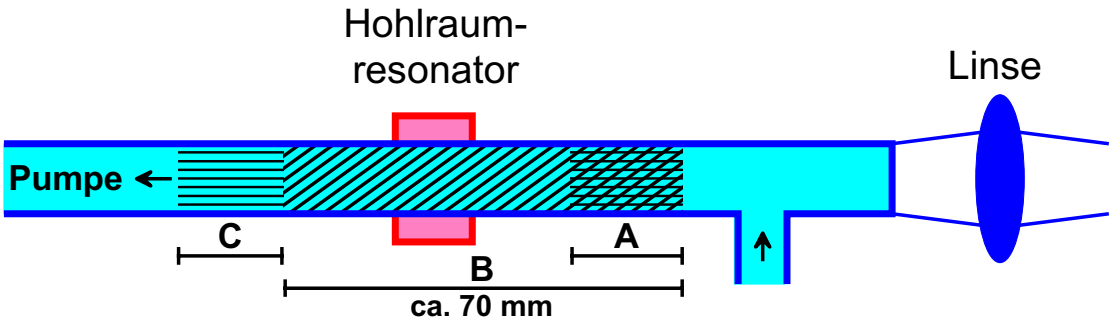
---

[1] Ein Spektrum ist die Auftragung der Spektraldichte gegen die Wellenlänge. Die Spektraldichte einer Linie oder Bande bezeichnet die Spektraldichte im Spektraldichtemaximum der Linie oder Bande. Die Intensität einer Linie oder Bande ist die integrierte Fläche derselben.




A: Ar-Flasche (Reinheit 4.7)
B: zweistufiger Druckminderer
C: Kupferkapillare
D: Rotameter
E: Trockenturm mit $P_4O_{10}$
F: Edelstahlwellschlauch
G: Quetschverschraubung
H: Probenraum
I : Grobmanometer, 10-780 Torr
K: Nadelventil
L : Feinmanometer, 0-100 mbar
M: Entladungsrohr
O: Vakuumpumpe
P: Mikrowellengenerator
R: Quarzlinse
S: Spektrometer
T: Schreiber
V: Hohlraumresonator

*Abbildung 1.2-1: Blockschema des von H. Jäger entwickelten Molekülemissionspektrometers auf Basis eines mikrowelleninduzierten Plasmas* [19]




Verfärbung des Plasmas und Rußbildung im Entladungsrohr
A: bei Zugabe von Aromaten
B: bei anderen Verbindungen
C: keine Änderung des Plasmas und der Rohrwand durch die Substanzzugabe

*Abbildung 1.2-2: Schematische Abbildung des von H. Jäger verwendeten Entladungsrohres mit Kennzeichnung der Plasmazone bei Substanzeinleitung (schraffierter Bereich)* [19]