#### 9 Optimierung der Betriebsparameter

## 9.1 Die optimalen Betriebsparameter des Spektrometers

Für die Erfassung von Chromatogrammen mit Hilfe des CCD-Spektrometers ist eine möglichst hohe zeitliche Auflösung der Chromatogramme von Vorteil. Gleichzeitig sollen die von dem Spektrometer erfassten Signale gegenüber dem Rauschen möglichst groß sein. Große Signale setzen aber hohe Belichtungszeiten bei der Erfassung der einzelnen Spektren voraus. Aus diesem Grund ist die Belichtungszeit der CCD-Zeilen auf 125 ms festgelegt worden. Die so erzielten 8 Messungen pro Sekunde sind für die Kapillargaschromatographie ausreichend. Zugleich gelangt innerhalb der 125 ms genug Licht in das Spektrometer um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Der Computer erfasst demnach alle 125 ms ein Spektrum aus 8400 Datenpunkten. Aus diesem Spektrum wurden in den in Tabelle 9.1-3 angegebenen Bereichen die Spektraldichtemaxima ermittelt, welche die Basis für die Datenpunkte der Einzelchromatogramme sind. Die Signalmaxima haben sich insbesondere bei CH 4310Å 2 und Swan (0, 0) während des gesamten Zeitraums, in dem der GC-MIP-MED im Einsatz war, nicht verschoben. Bei diesen Signalen liegt das Maximum deshalb auf der Intervallgrenze, da ansonsten benachbarte Argon-Linien die Signalerfassung verfälscht hätten. Durch die hohe Langzeitstabilität der Spektrometerkalibration konnten demnach Probleme mit der zu niedrigen spektralen Auflösung kompensiert werden. Das Spektrum wurde in den gefundenen Spektraldichtemaxima geglättet. Es wurde eine gewichtete Bewegtsegmentglättung auf Basis der Binominalverteilungsfunktion über 5 Punkte durchgeführt (siehe Abschnitt 4.5 und 8.1.1), bevor die jeweilige Spektraldichte als Datenpunkt für das jeweilige Einzelchromatogramm gespeichert wurde. Eine Scharmittelung wurde mit diesen Werten angesichts der Tatsache, dass nur 8 Messungen zur Verfügung stehen, nicht durchgeführt. Die Möglichkeit den Blindwert für die erhaltenen Einzelchromatogramme aus den Spektren direkt zu ermitteln erwies sich als unpraktikabel und ist daher nicht genutzt worden. Vielfach reicht die spektrale Auflösung des Spektrometers nicht aus um die Feinstruktur der Bandensysteme so gut aufzulösen, dass ein Spektralbereich für den Blindwert in der Nähe einer untersuchten Bande bis zur Basislinie des Spektrums abfällt. Die erhaltene Schar von Einzelchromatogrammen ist einer Bewegtsegmentglättung auf Basis der Binominalverteilungsfunktion über 7 Punkte unterzogen worden, bevor chromatographische Signale ausgewertet worden sind.

Tabelle 9.1-1 enthält eine Zusammenfassung der Arbeitsschritte, die zum Erhalt eines Chromatogramms mit Hilfe der Spektrometersoftware durchgeführt worden sind. Ein auf diese Weise aufgezeichnetes und weiterverarbeitetes Chromatogramm besitzt sowohl eine ausreichende zeitliche Auflösung als auch ein relativ geringes Rauschen. Das erhaltene Chromatogramm besteht aus einer Schar von Einzelchromatogrammen, welche die verschiedenen Linien und Banden repräsentieren, die simultan beobachtet werden.

Tabelle 9.1-2 enthält die Standardabweichung des Rauschens für Beispiel-Chromatogramme, welche nach den in Tabelle 9.1-1 aufgelisteten Arbeitsschritten 1 bis 5 sowie 1 bis 6 erstellt worden sind. Die Standardabweichungen bei abgeschalteter Mikrowelleneinkopplung unterscheiden sich nur für CH 4310Å 2 und CH 3900Å deutlich von denen bei brennendem Plasma bestimmten Werten. Für alle anderen Banden und die Wasserstofflinie ähneln sich die Werte sehr stark. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Spektrometerrauschen die entscheidende Größe ist, die die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen bei der Erfassung von Signalen mittels GC-MIP-MED beeinflusst hat.

Tabelle 9.1-1: Arbeitsschritte, die die Spektrometersoftware zur Gewinnung von Chromato-<br/>grammen anhand vom Benutzer vorgegebener Parameter durchführt

Nr.	Arbeitsschritt
1	Spektrum aufzeichnen, Belichtungszeit 125 ms
2	Aus dem Spektrum die relevanten Wellenlängenbereiche auswählen
3	Maximale Spektraldichten in den gewählten Wellenlängenbereichen bestimmen
4	Glättung der Spektraldichtenmaxima über 5 Punkte (Bewegtsegmentglättung auf Basis
4	der Binominalverteilung)
5	Wiederholung der Arbeitsschritte 1 bis 4 bis die Aufzeichnung der Schar an
3	Einzelchromatogrammen beendet ist
61	Glättung aller Einzelchromatogramme über 7 Punkte (Bewegtsegmentglättung auf
0	Basis der Binominalverteilung)

Tabelle 9.1-2: Standardabweichung des Rauschens für 2098 Datenpunkte eines bei nicht<br/>brennendem Plasma aufgezeichneten Chromatogramms und für 2882 Daten-<br/>punkte eines bei brennendem Plasma aufgezeichneten Chromatogramms

	Standardabweichung s						
Linie/Bande	Plasma ist aus	a brennt					
	nach Arbei	tsschritt 5	nach Arbeitsschritt 6				
Swan (2, 1)	1,93	1,94	0,94				
Swan (1, 0)	2,11	2,12	1,07				
Swan (3, 2)	2,31	2,28	1,17				
Swan (0, 0)	2,71	2,86	1,46				
Swan (1, 1)	2,25	2,21	1,08				
Н	1,96	1,91	0,92				
CH 4310Å	2,97	2,93	1,47				
CH 4310Å 2	2,46	2,87	1,43				
CH 4310Å 3	2,18	2,23	1,12				
CH 3900Å	1,82	2,48	1,25				
OH 3064Å	2,04	2,02	1,00				

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dieser Arbeitsschritt muss vom Anwender manuell initiert werden. Alle anderen Arbeitsschritte erledigt die Spektrometersoftware automatisch.

Bande/Linie	Signalmax	imum bei	Intervallgrenzen, in denen die Spektrometer- software nach dem Maximum suchen soll				
	Pixelzahl	$\lambda$ [nm]	Pixelzahl	$\lambda$ [nm]	Pixelzahl	$\lambda$ [nm]	
Swan (2, 1)	6099	471,52	6089	470,99	6107	471,82	
Swan (1, 0)	6146	473,71	6137	473,20	6152	473,89	
Swan (3, 2)	6061	469,76	6055	469,43	6066	469,93	
Swan (0, 0)	7334	516,52	7334	516,52	7337	516,61	
Swan (1, 1)	7240	512,93	7228	512,50	7245	515,14	
Н	6527	486,13	6495	484,88	6553	487,40	
CH 4310Å	5233	431,42	5220	431,01	5240	431,93	
CH 4310Å 2	5214	430,74	5214	430,74	5217	430,87	
CH 4310Å 3	5188	429,54	5183	429,31	5193	429,77	
CH 3900Å	4313	389,28	4305	388,87	4335	390,30	
OH 3064Å	2631	308,90	2628	308,75	2639	309,32	
CN-Violett(0, 0)	4289	388,18	4280	387,77	4300	388,69	
CN-Violett (1, 1)	4264	387,03	4254	386,57	4272	387,40	
CN-Violett (0, 1)	5022	421,90	5011	421,40	5031	422,32	
NH 3360Å (0, 0; Q)	3159	335,99	3152	335,64	3165	336,30	
NH 3360Å (1, 1; Q)	3180	337,07	3174	336,76	3185	337,33	
CS Hauptsystem (0, 0)	1295	257,56	1280	256,74	1314	258,60	
CS Hauptsystem (1, 1)	1324	258,96	1314	258,60	1339	259,97	
Br	5589	447,99	5582	447,67	5594	448,22	
Driftausgleich	2283	291,05	2283	291,05	2283	291,05	

Tabelle 9.1-3: Wellenlängenbereiche, in denen nach den Signalmaxima der untersuchtenBanden und Linien gesucht wird

## 9.2 Der optimale Betrieb der Fragmentierungs- und Anregungseinheit

Am GC-MIP-MED gemessene Signale können durch sieben Betriebsparameter beeinflusst werden. Hierbei handelt es sich um folgende quantifizierbare Parameter:

- 1. die Temperatur in der offenen Kopplung,
- 2. der Druck in der offenen Kopplung,
- 3. die Distanz des Lichtleiters zum Plasma,
- 4. der über den Argoneinlass in das Entladungsrohr eingeleitete Argonstrom,
- 5. der dem Argonstrom aus der offenen Kopplung zugesetzte Sauerstoffanteil,
- 6. der Druck am Ausgang des Ansaugstutzens und
- 7. die Mikrowellenleistung, die in das Plasma eingekoppelt wird.

Diese Betriebsparameter müssen so gewählt werden, dass der GC-MIP-MED optimal arbeitet. Von einem optimalen Betriebszustand des Detektors kann dann ausgegangen werden, wenn:

- 1. die Nachweisgrenze des GC-MIP-MED einer möglichst niedrigen Konzentration entspricht,
- 2. der GC-MIP-MED keine Memory-Effekte zeigt,
- 3. die Messergebnisse sich zuverlässig reproduzieren lassen und
- 4. die Apparatur langfristig ohne Störfälle arbeitet.

Der Einfluss der Betriebsparameter auf die Nachweisgrenze (Punkt 1) kann untersucht werden, indem eine konstante Menge des externen Standards Propen in den Detektor eingeleitet wird und die Spektraldichten ausgesuchter Linien und Banden bei verschiedenen Einstellungen der Betriebsparameter gemessen werden. Je höher die gemessenen Spektraldichten sind, desto besser ist die Nachweisstärke des Detektors. Die Wahl der Einstellungen erfolgte nach einem Faktorenversuchsplan. Einzelheiten und die Messergebnisse sind im nachfolgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

Alle anderen Kriterien, die für den optimalen Betrieb des Detektors wichtig sind, können nur schwer quantifiziert werden. Sie können am besten als erfüllt oder als nicht erfüllt angesehen werden. Somit handelt es sich um sogenannte Ja/Nein-Kriterien. Da die Untersuchung der

Nachweisgrenze sehr aufwendig ist, und der Aufwand mit jedem zu berücksichtigenden Betriebsparameter stark ansteigt, sind zuerst die Ja/Nein-Kriterien untersucht worden. Auf diese Weise ist es gelungen die Zahl der im Faktorenversuchsplan zu variierenden Betriebsparameter einzuschränken und die übrigen Betriebsparameter so zu wählen, dass der Betriebszustand des Detektors allen Ja/Nein-Kriterien genügt.

Memory-Effekte im Detektor treten dann auf, wenn kein oder zu wenig Sauerstoff dem Plasma zugeführt wird (siehe Abbildung 9.2-1). Erst wenn ein Gasstrom von mindestens 0,027 ml/min Sauerstoff in das Plasma eingeleitet wird, sind die Memory-Effekte auch dann nicht zu beobachten, wenn Signale verschiedener Substanzen untersucht oder die übrigen Betriebsparameter variiert werden (siehe Abbildung 9.2-2). Nicht verhindert werden können Memory-Effekte beim OH- und H-Signal (siehe Abbildung 9.2-3), wobei die Memory-Effekte beim H-Signal geringer ausfallen. Als Ursache sind sowohl die Anlagerung von Wasser als auch die Anlagerung von OH-Radikalen an die Glasoberfläche des Entladungsrohres denkbar. Bei einer Anlagerung von Ruß oder organischen Polymerisationsprodukten (siehe Abschnitt 3.1.3) wären auch die CC- und CH-Signale von Memoryeffekten betroffen. Dies geschieht aber nur dann, wenn zu wenig Sauerstoff dem Plasma zugeführt wird. Nachdem die aufgegebene Substanz das Plasma verlassen hat, kommt es zu einer allmählichen Desorption von OH oder H<sub>2</sub>O, wobei auch Reaktionsprozesse durch Kollisionen von Teilchen mit der Wand eine Rolle spielen können. Die Folge ist, dass auch nachdem die organische Substanz das Plasma verlassen hat, Wasserstoff und Sauerstoff - ob als OH-Radikal, Wasser oder auch atomar - in das Plasma eingetragen werden. Nachgewiesen werden kann die Anwesenheit von OH-Radikalen und Wasserstoffatomen. Durch Aufgabe von Wasser über den Gaschromatographen in den GC-MIP-MED kann gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Wasser im Plasma zur Entstehung von OH-Radikalen und H-Atomen führt (siehe Abbildung 9.2-4). Leider ist ein Vergleich mit einem parallel aufgezeichneten FID-Signal nicht möglich, da der FID kein Wasser detektieren kann.



Abbildung 9.2-1: Mittels MIP-MED und Flammenionisationsdetektor simultan detektierte gaschromatographische Signale von Cyclohexan, wobei die Sauerstoffzufuhr des GC-MIP-MED abgestellt war



Abbildung 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



Abbildung 9.2-3: Gaschromatographische Signale von Cyclohexan aufgezeichnet mit dem Flammenionisationsdetektor im Vergleich zum simultan erfassten H<sub>β</sub>- und OH 3064Å-Signal aufgezeichnet mit dem MIP-MED bei Zufuhr von 0,027 ml/min Sauerstoff



Abbildung 9.2-4: Gaschromatographisches Signal von Wasser aufgezeichnet mit dem MIP-MED bei Zufuhr von 0,027 ml/min Sauerstoff

Unter der Voraussetzung, dass Memory-Effekte durch das Einleiten von Sauerstoff ausgeschaltet werden, ist die Reproduzierbarkeit der Messwerte bei jeder Einstellung der Betriebsparameter gegeben. Vorsicht ist bei der Variation des Abstandes des Lichtleiters vom Beobachtungsfenster des Entladungsrohres angebracht. Die Klemmvorrichtung ist recht einfach gehalten. Auf eine aufwendige Justagevorrichtung wurde verzichtet, da der technische Aufwand im Vergleich zum Nutzen zu hoch ist. Ist der Lichtleiter erst einmal durch die Fixierschraube in seiner Position festgehalten, so kann sich der Abstand des Lichtleiters zum Beobachtungsfenster auch bei der einfachen Klemmvorrichtung nicht mehr ändern. Auch das Entfernen und Wiedereinsetzen der gesamten Klemmvorrichtung einschließlich des Lichtleiters führt zu keinerlei Veränderungen der Lichtleiterposition. Wird allerdings die Fixierschraube gelöst um den Abstand des Lichtleiters zu verändern, so kann er nur schwer exakt in die selbe Ausgangsposition zurückgeschoben werden. Vorversuche ergaben, dass sich das Lichtleiterende so nahe wie möglich am Plasma befinden sollte, damit möglichst viel des vom Plasma emittierten Lichtes in das Spektrometer gelangt. Daher wurde die Lichtleiterposition im Zuge des Faktorenversuchsplans nicht variiert, sondern der Lichtleiter in einer Stellung nahe am Beobachtungsfenster fixiert.

Damit der Detektor ohne Störfälle arbeitet, darf er nicht thermisch überlastet werden. Thermische Überlastung tritt dann ein, wenn die offene Kopplung zu hoch beheizt wird oder zu viel Mikrowellenenergie zugeführt wird. Die offene Kopplung sollte bei Temperaturen von 250 °C oder mehr betrieben werden, damit in ihr keine schwerflüchtigen Proben kondensieren können. Da die Viton-Dichtung dauerhaft nur Temperaturen von 250 °C ausgesetzt werden darf, ist wie bereits in Abschnitt 6.3.4 erwähnt 250 °C die optimale Betriebstemperatur der offenen Kopplung. Daher braucht die Temperatur in der offenen Kopplung bei der Faktorenversuchsplanung nicht mehr als Variable berücksichtigt werden. Koppelt man mehr als 33 Watt Mikrowellenleistung in den GC-MIP-MED ein, so dampfen aus der Umhüllung des Lichtleiters organische Bestandteile aus und lagern sich auf dem Beobachtungsfenster ab. Dessen Lichtdurchlässigkeit nimmt je nach Ausmaß der thermischen Überlastung dementsprechend innerhalb von Wochen oder weniger Betriebsstunden stark ab. Zusätzlich wird das Quarzfenster durch die aggressiven Ablagerungen angegriffen. Aus diesem Grund ist ein Betrieb bei mehr als 33 Watt eingekoppelter Mikrowellenleistung ohne den Detektor zu beschädigen nicht möglich.

Die offene Kopplung lässt sich am besten bei einem Druck von konstant 105 kPa betreiben. Dieser Druck liegt über dem im Labor maximal auftretenden Luftdruck, so dass er jederzeit über das an den Gasauslass der offenen Kopplung angeschlossene Nadelventil eingestellt werden kann. Trotzdem liegt er nahe genug beim äußeren Luftdruck. Er ist also niedrig genug, damit der Dom-Splittteiler optimal arbeiten kann und somit GC-MIP-MED und FID gleichzeitig betrieben werden können. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die Optimierung der Nachweisstärke des GC-MIP-MED die Untersuchung des Einflusses der folgenden Betriebsparameter sinnvoll ist:

- 1. der Argongasstrom durch das Entladungsrohr,
- 2. der Sauerstoffanteil in diesem Gasstrom bzw. der eingeleitete Sauerstoffgasstrom,
- 3. der Druck am Ausgang des Ansaugstutzens und
- 4. die Mikrowellenleistung, die in das Plasma eingekoppelt wird.

## 9.3 Optimierung der Nachweistärke nach einem Faktorenversuchsplan

Ein Faktorenversuchsplan zur Optimierung der Nachweisstärke ist eine Auflistung von Versuchen. Mit Hilfe der aufgelisteten Versuche soll gezeigt werden, wie sich die Veränderung jedes in den Versuchsplan aufgenommenen Betriebsparameters auf die Nachweisstärke des Detektors auswirkt. Die Nachweisstärke des Detektors ist durch die Spektraldichte ausgewählter Linien und Banden quantifiziert, die bei Einleitung von 0,00911 ml/min des externen Standards Propen gemessen werden. Für jeden der Betriebsparameter werden zwei Werte ausgewählt, wobei Wert 1 > Wert 2 gelten muss. Wert 1 wird mit "+" gekennzeichnet und Wert 2 mit "-". Nach dem Faktorenversuchsplan wird für alle sich aus den 4 Betriebsparametern bei zwei möglichen Einstellungen ergebende Wertekombinationen die Nachweisstärke anhand der Spektraldichtemessungen bestimmt. Demnach sind die in Tabelle 9.3-1 zu findenden 16 Kombinationen von Betriebsparametereinstellungen zu untersuchen. Die Kombinationen sind in der Reihenfolge angeordnet, in der die zugehörigen Messungen durchgeführt worden sind. Nur in dieser Reihenfolge können alle Versuche in einer Zeit von unter 125 Minuten durchgeführt werden. Die mit "+" und "-" gekennzeichneten Einstellungen sind in Tabelle 9.3-2 quantifiziert.

Abbildung 9.3-1 zeigt die Ergebnisse aller 16 Versuche. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich die untersuchten Signale in zwei Gruppen aufteilen lassen, deren Spektraldichten sich weitgehend analog verändern, wenn die Betriebsparameter verändert werden. Zu der ersten Gruppe zählen alle CC- und CH-Signale und zu der 2. Gruppe die H-Atomlinie und die OH 3064Å-Bande. Die Verbindungslinien zwischen den einzelnen Datenpunkten verlaufen innerhalb einer dieser Gruppen von Signalen weitgehend parallel. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich der Verlauf der Graphen der 1. Gruppe von Signalen im Vergleich zu dem Verlauf der Graphen der 2. Gruppe von Signalen deutlich. Die zur 2. Gruppe gehörenden Signale sind diejenigen, welche bei chromatographischen Messungen von Memory-Effekten betroffen sind (siehe Abschnitt 9.2).

Abbildung 9.3-2 bis Abbildung 9.3-5 zeigen die Messergebnisse aufgeschlüsselt nach der Veränderung eines Betriebsparameters für die Swan (2, 1)-Bande, die CH 4310Å 3-Bande, die H-Atomlinie und die OH 3064Å-Bande. Es wird deutlich, dass für alle Signale eine höhere Spektraldichte gemessen wird, wenn der höhere Druck, die höhere Generatorleistung und der niedrigere Argonstrom gewählt wird (siehe Abbildung 9.3-3 bis Abbildung 9.3-5). Erhöht man den Sauerstoffstrom in das Entladungsrohr, so sinken die Spektraldichten aller CC- und CH-Signale (siehe Abbildung 9.3-2). Da vermehrt OH-Radikale gebildet werden, erhöht sich die Spektraldichte der OH 3064Å-Bande. Zudem wird die Spektraldichte der H-Atomline leicht erhöht.

Es kann davon ausgegangen werden, dass der Detektor dann mit der höchsten Nachweisstärke arbeitet, wenn die höchste Spektraldichte gemessen wird. Demnach geht aus Abbildung 9.3-1 bis Abbildung 9.3-5 hervor, dass der Detektor mit den zu Versuch 1 und 9 gehörenden Betriebsparametern mit höchster Nachweisstärke arbeitet. Die Betriebsparameter, die zu Versuch 9 gehören, erlauben die Messung der OH 3064Å-Bande und der H-Atomlinie bei optimaler Nachweisstärke. Im Gegensatz dazu erlauben die Betriebsparameter, die zu Versuch 1 gehören, die Messung der Spektraldichte aller übrigen Banden bei optimaler Nachweisstärke. Für alle weiteren Messungen wurde der in Versuch 1 eingesetzte Satz an Betriebsparametern verwendet, weil mit diesem Parametersatz die meisten Signale mit optimaler Nachweisstärke gemessen werden können.

<i>Tabelle</i> 9.3-1: <i>Kombination von</i>	<b>Betriebsparametereinstell</b> <sub>1</sub>	ungen nach Faktorenversuchsplan
100000000000000000000000000000000000000		Ser meet I when en e

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Sauerstofffluss	1	1	-	1	1	1	1	1	+	+	+	+	+	+	+	+
Generatorleistung	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-
Gesamtfluss	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-
Druck am Ansaugstutzen	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-

<i>Tabelle</i> 9.3-2:	Quantifizierung	der Betriebs	sparametereinstellungen
	~ . 0		1 0

Einstellung	+	-
Sauerstofffluss	0,029 ml/min	0,027 ml/min
Generatorleistung	31,9 Watt	29,0 Watt
Gesamtfluss	32,5 ml/min	22,5 ml/min
Druck am Ansaugstutzen	0,3 kPa	0,24 kPa



Abbildung 9.3-1: Übersicht über die Spektraldichtemessungen aller Versuche nach dem Faktorenversuchsplan



Abbildung 9.3-2: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation der Menge des zugeführten Sauerstoffes bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter



Abbildung 9.3-3: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation der eingekoppelten Mikrowellenleistung bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter



Abbildung 9.3-4: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation des Argongasstromes bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter



Abbildung 9.3-5: Die Veränderung der Spektraldichte ausgesuchter Signale hervorgerufen durch Variation des Druckes bei ansonsten gleichen Einstellungen der Betriebsparameter

# 9.4 Abschätzung des dynamischen Messbereiches des GC-MIP-MED

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

Die Probenzufuhr aus dem Gaschromatographen in den GC-MIP-MED erlaubt es nicht, die in den Detektor gelangende Probenmenge zu bestimmen. Die exakte Messung der durch mehrere Splitsysteme aufgeteilten zahlreichen Gasströme kann nicht mit vertretbarem technischen Aufwand durchgeführt werden. Dennoch kann abgeschätzt werden, in welcher Größenordnung dem GC-MIP-MED organische Substanz zugeführt werden muss, damit mit ihm für die Chromatographie verwertbare Messergebnisse erzielt werden können. Zu diesem Zweck leitet man verschiedene Mengen des externen Standards Propen in den Detektor. Das Propen nimmt den gleichen Weg in das Plasma, über den auch eine Probe aus dem Gaschromatographen in das Plasma gelangt. Im Unterschied zum externen Standard ändert sich die zugeführte Probenmenge bei einer über den GC zugeführten Probe sehr rasch. Daher beeinflussen bei chromatographischen Signalen die beobachteten Memory-Effekte des GC- MIP-MED die Messergebnisse. Aus diesem Grund sollten die mittels permanenter Propeneinleitung ermittelten Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen nur als Schätzwerte angesehen werden.

Abbildung 9.4-1 zeigt die Spektraldichten ausgewählter Banden und die der Wasserstofflinie gegen den eingeleiteten Propenfluss. Sie wurden während der 33-stündigen Propenflussmessung in Form einer Schar von Einzelchromatogrammen aufgezeichnet. Um die Anzahl der Messwerte zu reduzieren, wurde die Glättung der chromatographischen Aufzeichnung nicht mit Hilfe einer Bewegtsegmentglättung (siehe Abschnitt 9.1, Tabelle 9.1-1, Arbeitsschritt 6), sondern mit Hilfe einer Scharmittelung über 80 Datenpunkte vorgenommen. Durch diese Maßnahme verringerte sich die Anzahl der zu verarbeitenden Datenpunkte pro Einzelchromatogramm um den Faktor 80 auf 14434. Das Zeitintervall pro Datenpunkt beträgt daher 10 s statt 125 ms. Ohne die Scharmittelung wäre das Computersystem mit der anfallenden Datenmenge überfordert gewesen. Zur leichteren Verarbeitung der Daten wurden die Basislinien für alle Einzelchromatogramme bestimmt und nach der in Abschnitt 4.9.1 beschriebenen Methode auf Null gesetzt. Anhand von Abbildung 9.4-1 wird deutlich, dass die Spektraldichte der OH 3064Å-Bande und die der Wasserstofflinie im Gegensatz zu den anderen Spektraldichten schon bei sehr geringem Propenfluss relativ hoch ist. Um eine hohe Nachweisstärke des Detektors zu erreichen ist es demnach wichtiger eine möglichst hohe Spektraldichte bei den Banden der CC- und CH-Radikale zu erzielen als bei der OH 3064Å-Bande und der H-Atomlinie. Dieser Sachverhalt untermauert die Richtigkeit der Entscheidung die Betriebsparameter von Versuch 1 des Faktorenversuchsplan denen von Versuch 9 vorzuziehen (siehe Abschnitt 9.3).

Der Propenflussregler kann Propenflüsse von 0,002 bis 0,01 ml/min bezogen auf Standardbedingungen zudosieren. Zieht man das Rauschen der Blindwerte in Betracht (siehe Tabelle 9.1-2), so kann in diesem Flussbereich mit Hilfe des Spektrometers bei allen gewählten Banden und der Wasserstofflinie eine vom Rauschen abweichende Spektraldichte eindeutig nachgewiesen werden. Ab 0,009 ml/min Propen übersteigt die Spektraldichte der CH 4310Å-Bande den Messbereich des Spektrometers. Abbildung 9.4-2 zeigt die Messwerte, welche nahe der Bestimmungsgrenzen gemessen worden sind. Mit Hilfe einer Regression auf Basis einer potentiellen Ausgleichskurve wurde der weitere Verlauf der Abhängigkeit der Spektraldichten von dem Propenfluss hin zu niedrigeren Flüssen als 0,002 ml/min interpoliert. In die Regressionsrechnung sind nur Messungen mit eingeflossen, die bei einem Fluss kleiner

oder gleich 0,0049 ml/min aufgezeichnet worden sind. Die potentielle Ausgleichskurve wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Sie hat die Form:

$$S = A \cdot (F_{Propen})^{B}$$
  
mit  

$$F_{Propen} = Propenfluss,$$

$$A =$$
über die Regressionsrechnung bestimmter Koeffizient,  

$$B =$$
über die Regressionsrechnung bestimmter Koeffizient und  

$$S =$$
Spektraldichte der zugehörigen Linie bzw. Bande.  

$$(9.4-1)$$

Die berechneten Regressionskoeffizienten sind in Tabelle 9.4-1 aufgelistet. Gleichung (9.4-1) lässt sich nach  $F_{\text{Propen}}$  auflösen:

$$F_{\text{Propen}} = \left(\frac{S}{A}\right)^{\frac{1}{B}}$$
(9.4-2)

Ist die kritische Größe von *S* bekannt, so lassen sich nach Gleichung (4.1-5) und (4.1-6) Nachweis- und Erfassungsgrenze von  $F_{\text{Propen}}$  für jede Bande bzw. Linie bestimmen. Da die Basislinien der Einzelchromatogramme auf Null gesetzt worden sind, ergibt sich die kritische Größe aus:

$$S_{\rm K} = t_{\infty,99\%} \cdot s$$
  
mit  
 $S_{\rm K} = \text{kritische Größe = kritische Spektraldichte}$   
 $t_{\infty,99\%} = \text{Student - Faktor für die einseitige Fragestellung bei einem Vertrau -}$   
 $= \text{ensniveau von 99\% und unendlichen vielen Freiheitsgraden = 2,326.}$   
 $s = \text{Standardabweichung des Rauschens.}$ 

In Analogie zu Gleichung (4.1-5) und (4.1-6) gilt nach Gleichung (9.4-2):

$$F_{\rm NG} = \left(\frac{S_{\rm K}}{A}\right)^{\frac{1}{B}}.$$

$$F_{\rm EG} = \left(\frac{S_{\rm K} + s \cdot t_{\infty,99\%}}{A}\right)^{\frac{1}{B}} = \left(\frac{2 \cdot S_{\rm K}}{A}\right)^{\frac{1}{B}} \text{ da der Blindwert hier Null ist.}$$
(9.4-4)

 $F_{\rm NG}$  = Nachweisgrenze des Propenflusses.  $F_{\rm EG}$  = Erfassungsgrenze des Propenflusses.

Als Standardabweichung des Rauschens wurden die in Tabelle 9.1-2 aufgelisteten Standardabweichungen nach Vollendung aller 6 Arbeitsschritte der Chromatogramm-

verarbeitung für ein brennendes Plasma in Gleichung (9.4-3) eingesetzt. Angesichts der hohen Anzahl an Messwerten, auf denen diese Standardabweichungen beruhen, ist der Fehler durch Verwendung eines Studentfaktors für unendlich viele Freiheitsgrade unbedeutend. Durch Einsetzen der so ermittelten kritischen Spektraldichten in die Gleichungen (9.4-4) sind die in Tabelle 9.4-1 aufgelisteten Nachweis- und Erfassungsgrenzen für verschiedene Banden und Linien berechnet worden. Überschreiten die Flüsse die Erfassungsgrenze, so ist zu erwarten, dass mehr als 99% aller Einzelmessungen die Nachweisgrenze überschreiten. D. h. ein Propenfluss kann auch dann durch Spektraldichtemessung der entsprechenden Bande oder Linie sicher nachgewiesen werden, wenn er nur für den Zeitraum einer Messung (125 ms) höher ist als die Erfassungsgrenze. Propenflüsse oberhalb der Erfassungsgrenze sind also immer sicher nachweisbar. Bei Flüssen, die sich zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze befinden, ist der Nachweis von Propen unsicher.

Tabelle 9.4-1: Die Nachweis- und Erfassungsgrenzen des GC-MIP-MED bei der Messung auf<br/>verschiedenen Banden und der H-Linie und die zu deren Ermittlung benötigten<br/>Daten

Linie/Bande	$A [(ml/min)^{-1}]$	В	S	S <sub>K</sub>	$F_{\rm NG}$ [ml/min]	$F_{\rm EG}$ [ml/min]
Swan (2, 1)	2910211	1,7347	0,94	2,18	0,00029	0,00044
Swan (1, 0)	1080830	1,6065	1,07	2,48	0,00031	0,00048
Swan (3, 2)	1752931	1,6446	1,17	2,73	0,00029	0,00045
Swan (0, 0)	4952492	1,8359	1,46	3,41	0,00044	0,00064
Swan (1, 1)	907994	1,631	1,08	2,51	0,00039	0,00060
Н	150221	1,1282	0,92	2,14	0,00005	0,00009
CH 4310Å	11235465	1,7402	1,47	3,42	0,00018	0,00027
CH 4310Å 2	998083	1,4852	1,43	3,33	0,00021	0,00033
CH 4310Å 3	1003756	1,4928	1,12	2,61	0,00018	0,00029
CH 3900Å	18100	1,0765	1,25	2,91	0,00030	0,00057
OH 3064Å	2454	0,4174	1,00	2,32	0,00000006	0,00000030



Abbildung 9.4-1: Die Abhängigkeit der Spektraldichte verschiedener Emissionsbanden und der Wasserstoffemissionslinie vom Propenfluss in das Entladungsrohr



Abbildung 9.4-2: Die Abhängigkeit der Spektraldichte verschiedener Emissionsbanden und der Wasserstoffemissionslinie vom Propenfluss in das Entladungsrohr für niedrige Propenflüsse interpoliert durch exponentielle Ausgleichskurven

Die ermittelten Nachweis- und Erfassungsgrenzen sind eine Abschätzung dafür, welcher Propengasstrom notwendig ist um überhaupt ein Propensignal einer Substanz zweifelsfrei vom Rauschen unterscheiden zu können. Für die quantitative Analytik von GC-MIP-MED-Signalen ist allerdings die Größe eines Signals entscheidend, ab der dieses mit einer ausreichenden Präzision bestimmt werden kann. Demnach ist es erforderlich die Bestimmungsgrenze einer Messwerterfassung mit Hilfe des GC-MIP-MED abzuschätzen. Wichtig ist hierbei nicht die Bestimmungsgrenze für den Propengasstrom, sondern die für die Spektraldichtebestimmung. Die unterschiedlichen Spektraldichten verschiedener Banden und Linien sind die Messgrößen, die zur qualitativen Bestimmung von Substanzen herangezogen werden sollen. Für die Bestimmungsgrenzen gilt nach Gleichung (4.1-8):

$$\Delta S_{BG} = \frac{t'_{\infty,99\%} \cdot s}{S_{BG}} \Longrightarrow S_{BG} = \frac{t'_{\infty,99\%} \cdot s}{\Delta S_{BG}}$$
  
mit  
$$\Delta S_{BG} = \text{relativer statistischer Fehler der Spektraldichte an der Be-$$

stimmungsgrenze bzw. relative Ergebnisunsicherheit,  $t'_{\infty,99\%}$  = Student - Faktor für die zweiseitige Fragestellung bei einem (9.4-5) Vertrauensniveau von 99% = 2,576,

$$S_{BG}$$
 = Spektraldichte der entsprechenden Linie oder Bande an der  
Bestimmungsgrenze und

*s* = Standardabweichung des Rauschens als Näherungswert für die Standardabweichung des Signals an der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 9.4-2 enthält die so berechneten Bestimmungsgrenzen für verschiedene Banden und die Wasserstofflinie für Propen bei kontinuierlicher Gaszufuhr. Mit Hilfe von Gleichung (9.4-2) ist es möglich die zugehörigen Propenflüsse  $F_{BG}$  abzuschätzen. Diese sind ebenfalls in der Tabelle aufgelistet. Abbildung 9.4-3 visualisiert die relative Ergebnisunsicherheit gegen den Propenfluss. Aus Tabelle 9.4-2 und Abbildung 9.4-3 kann entnommen werden, dass bei einem Fluss oberhalb von 0,0031 bzw. 0,0032 ml/min<sup>1</sup> für alle Banden mit Ausnahme der Swan (1, 1)- und CH 3900Å-Bande sowie für die Wasserstofflinie eine relative Ergebnisunsicherheit von 3% unterschritten worden ist. Die Swan (1, 1)- und CH 3900Å-Bande sind sehr spektraldichteschwache Banden. Die geringen Spektraldichten führen dazu, dass die relative Ergebnisunsicherheit von 3% bei diesen Banden erst bei recht hohen Flüssen unterschritten wird, obwohl das Rauschen der zugehörigen Blindwerte nicht auffällig hoch ist. Daher eignen sich diese Banden voraussichtlich nur eingeschränkt zur quantitativen Analytik. Alle Banden weisen zu geringen Propenflüssen hin einen recht starken Anstieg der relativen Ergebnisunsicherheit auf. Am geringsten ist dieser Anstieg bei der OH 3064Å-Bande. Die relative Ergebnisunsicherheit bei der Spektraldichtebestimmung dieser Bande liegt über fast den gesamten vermessenen Propenflussbereich bei etwa 1%.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Interpolierte Daten aus der Tabelle bzw. Rohdaten aus dem Diagramm

Der Maximalfluss, welcher mit dem Propenflussregler eingestellt werden kann, liegt bei 0,010 ml/min. Bei diesem Fluss ist das Signal der CH 4310Å-Bande bereits übergelaufen. Die Spektraldichte liegt ab 0,009 ml/min außerhalb des Messbereiches des Spektrometers. Somit ergibt sich ein für quantitative Analytik verwendbarer Messbereich von 0,0014 (siehe Tabelle 9.4-2) bis 0,009 ml/min Propen. Da der Fluss der Wasserstoffbande an der Bestimmungsgrenze bei 0,0012 liegt, wäre qualitative Analytik anhand eines Vergleiches mit deren Spektraldichte möglich. Trotzdem eignet sich auch die CH 4310Å-Bande wegen des geringen verwendbaren Messbereiches unter Umständen nur eingeschränkt für die quantitative Analytik.



Abbildung 9.4-3: Der relative statistische Fehler der Spektraldichtenbestimmung gegen den zugeführten Fluss an externem Standard

<i>Tabelle 9.4-2:</i>	Bestimmungsgrenzen der Spektraldichten bei kontinuierlicher Propenzufuhr
	und einer relativen Ergebnisunsicherheit $\Delta S_{BG}$ von 3% sowie die zugehörigen
	Gasflüsse

Linie/Bande	t′ <sub>∞, 99%</sub> ·s	S <sub>BG</sub>	F <sub>BG</sub> [ml/min]
Swan (2, 1)	2,41	80	0,0024
Swan (1, 0)	2,75	92	0,0029
Swan (3, 2)	3,02	101	0,0026
Swan (0, 0)	3,77	126	0,0031
Swan (1, 1)	2,78	93	0,0036
Н	2,37	79	0,0012
CH 4310Å	3,78	126	0,0014
CH 4310Å 2	3,69	123	0,0023
CH 4310Å 3	2,89	96	0,0020
CH 3900Å	3,22	107	0,0085
OH 3064Å	2,56	85	0,0003

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

Der Flammenionisationsdetektor ist ein massensensitiver Detektor für die Gesamtkohlenstoffmenge, die ihm in Form von organischen Verbindungen zugeführt wird. Die Fläche unter einem FID-Signal korreliert daher linear mit der in den Detektor gelangenden Gesamtsubstanzmenge einer bestimmten Substanz. Die Signalhöhe korreliert linear mit der Maximalkonzentration an Substanz, die sich im Verlauf der Aufzeichnung des Signals in dem Gasstrom befindet, welcher durch den FID strömt. Durch Vergleich von FID-Signalen mit GC-MIP-MED-Signalen, die parallel mit den beiden Detektoren aufgezeichnet worden sind, kann abgeschätzt werden, wie groß der Messbereich ist, in dem mit dem GC-MIP-MED für die Chromatographie verwendbare Signale aufgezeichnet werden können.

Abbildung 9.4-4 bis Abbildung 9.4-7 zeigen Ergebnisse einer solchen Vergleichsmessung für Propen. Das Propen wurde über den Gaschromatographen mit Hilfe einer Probenschleife aufgegeben. Betrachtet man die Abhängigkeit der GC-MIP-MED-Signalhöhe für verschiedene Banden von der Höhe des FID-Signals, so fällt auf, dass die Höhe der GC-MIP-MED-Signale zunächst potentiell (siehe Abbildung 9.4-6), dann zu höheren FID-Signalen hin linear zunimmt (siehe Abbildung 9.4-5), bevor sich die Zunahme der GC-MIP-MED-Signalhöhe wiederum abschwächt. Nur das H- und das OH 3064Å-Signal zeigen ein anderes Verhalten. Der Zusammenhang zwischen der Höhe des H-Signals und der des zugehörigen FID-Signals kann für kleine Signale über eine potentielle Ausgleichskurve und für den gesamten Signalhöhenbereich über eine logarithmische Ausgleichskurve beschrieben werden (vergleiche Abbildung 9.4-5 und Abbildung 9.4-6). Die potentiellen Ausgleichskurven in Abbildung 9.4-6 basieren auf einer Regressionsrechnung für alle Signale, bei denen die Höhe der CH4310Å- Bande kleiner als 2500 ist. Zwischen der Höhe des OH 3064Å-Signals und der des FID-Signals besteht kaum eine Korrelation. Das OH 3064Å-Signal ist unabhängig von der FID-Signalhöhe immer annähernd gleich hoch. Erreichen die GC-MIP-MED-Signalhöhen einen Wert von 3700 bis 3800 Einheiten so kommt es zu keinem weiteren Anstieg, weil der Messbereich des Spektrometers überschritten ist (vergleiche Abbildung 9.4-4 mit Abbildung 9.4-5). Anhand von Abbildung 9.4-7 wird ersichtlich, dass die GC-MIP-MED-Signale mit zunehmender FID-Signalhöhe eine wesentlich höhere Halbwertsbreite aufweisen, als das zugehörige FID-Signal. Der Signalverbreiterungseffekt ist schon ab etwa 800.000 Einheiten hohen FID-Signalen deutlich erkennbar. Abbildung 9.4-4 zeigt anhand des direkten Vergleichs von GC-MIP-MED- und FID-Signalen, dass ab 2.000.000 Einheiten hohen FID-Signalen auch im Chromatogramm eine deutliche Verschlechterung der Trennleistung zu beobachten ist. Das bedeutet, dass bei Einsatz des GC-MIP-MED zu chromatographischen Analysen, die chromatographische Trennung bei höheren Signalen wieder zu nichte gemacht wird. Trägt man die Flächen der GC-MIP-MED-Signale gegen die der FID-Signale auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang für alle Messwerte der CC- und CH-Signale, soweit nicht der Messbereich des Spektrometers überschritten worden ist. Die Streuung ist allerdings recht hoch.

Abbildung 9.4-9 und ff. zeigen die Ergebnisse von Vergleichmessungen des GC-MIP-MED und des FID für die Substanzen Cyclohexan, Benzen und Propylamin. Es wird deutlich, dass analog zu den Propensignalen bei einer FID-Signalhöhe von 800.000 Einheiten für alle drei Substanzen eine merkliche Signalverbreiterung auftritt. Der Anstieg der Signalverbreiterung mit zunehmender FID-Signalhöhe ist bei Benzen sowie Propylamin stärker als bei Cyclohexan. Die Höhe zahlreicher Benzensignale überschreitet ab etwa 1.000.000 den Spektraldichtemessbereich des Spektrometers (siehe Abbildung 9.4-11). Cyclohexan, Benzen und Propylamin verhalten sich auch bezüglich der Abhängigkeit der MIP-MED-Signalhöhen von den FID-Signalhöhen ähnlich wie Propen. Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich, wenn man die Cyclohexan- mit den Propenmessungen anhand von Abbildung 9.4-5, Abbildung 9.4-6 und Abbildung 9.4-9 vergleicht.

Wie hoch das FID-Signal an der Nachweis- und Erfassungsgrenze des GC-MIP-MED ist, lässt sich analog zur Berechnung der Nachweis- und Erfassungssgrenze in Abschnitt 9.4.1 abschätzen. Über potentielle Regression ist es möglich, für jede Linie und Bande des GC-MIP-MED im Bereich der Nachweisgrenze den Zusammenhang zwischen Spektraldichte verschiedener Linien und Banden und dem FID-Signal zu interpolieren:

$$S = A \cdot (D)^B \Rightarrow D = \left(\frac{S}{A}\right)^{\frac{1}{B}}$$

mit

D = Höhe des FID - Signals

B = über die Regressionsrechnung bestimmter Koeffizient

S =maximale Spektraldichte der zugehörigen Linie bzw. Bande = Signalhöhe.

(9.4-6)

Die so ermittelten Regressionskoeffizienten sind in Tabelle 9.4-3 aufgelistet und die resultierenden Graphen in Abbildung 9.4-6 visualisiert. Die Höhe des FID-Signals an der Nachweis- sowie der Erfassungsgrenze ist daher näherungsweise:

$$D_{\rm NG} = \left(\frac{S_{\rm K}}{A}\right)^{\frac{1}{B}}.$$

$$D_{\rm EG} = \left(\frac{S_{\rm K} + s \cdot t_{\infty,99\%}}{A}\right)^{\frac{1}{B}} = \left(\frac{2 \cdot S_{\rm K}}{A}\right)^{\frac{1}{B}}.$$
(9.4-7)

 $D_{\rm NG}$  = Höhe des FID-Signals an der Nachweisgrenze.

 $D_{\rm EG}$  = Höhe des FID-Signals an der Erfassungsgrenze.

Die FID-Signalhöhe an der Bestimmungsgrenze lässt sich durch Einsetzen der Bestimmungsgrenzen aus Tabelle 9.4-2 (Abschnitt 9.4.1) in Gleichung (9.4-6) ermitteln:

$$D_{BG} = \left(\frac{S_{BG}}{A}\right)^{\frac{1}{B}}$$
  
mit  
$$D_{BG} = \text{Höhe des FID-Signals an der Bestimmungsgrenze der Spektraldichten -} (9.4-8)$$
  
messung und  
$$S_{BG} = \text{Bestimmungsgrenze der Spektraldichtenmessung.}$$

Die Ergebnisse der Interpolation der FID-Signalhöhen, bei denen die Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze des GC-MIP-MED für Propen erreicht worden ist, sind in Tabelle 9.4-3 aufgelistet. Die verwendeten kritischen Größen  $S_K$  und Standardabweichungen ergeben sich aus dem Blindwertrauschen und sind in Tabelle 9.4-1 zu finden. Da kaum eine Korrelation zwischen der Höhe des OH 3064Å-Signals und der des FID-Signals besteht der Korrelationskoeffizient für die Ausgleichskurve in Abbildung 9.4-6 beträgt  $R^2 = 0.26$  kann die FID-Signalhöhe an der Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze für dieses Signal nicht über Gleichung (9.4-8) bestimmt werden.

Es fällt auf, dass die Spannweite zwischen der FID-Signalhöhe bei Erreichen der Nachweisund Erfassungsgrenzen der GC-MIP-MED-Signale und der FID-Signalhöhe, ab der Signalverbreiterung bei den GC-MIP-MED-Signalen auftritt (800.000 Einheiten), recht groß ist. Die Spannweite zwischen der Signalstärke bei der Bestimmungsgrenze und diesen 800.000 Einheiten beträgt jedoch weit weniger als eine Zehnerpotenz. Auch wenn angenommen wird, das bis zu einer FID-Signalhöhe von 2.000.000 Einheiten die GC-MIP-MED-Signale zwar leicht verbreitert, aber noch für die Analytik verwendbar sind, beträgt die Spannweite nur für das H-Signal mehr als eine Zehnerpotenz. Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich, wenn die 800.000 bzw. 2.000.000 Einheiten mit den Signalstärken bei der Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze ins Verhältnis gesetzt werden. Diese Signalverhältnisse sind in Tabelle 9.4-4 aufgelistet. Für das Swan (2, 1)-Signal ist bei 2.000.000 Einheiten der Spektraldichtemessbereich des Spektrometers schon leicht und für das CH4310Å-Signal stark überschritten worden (siehe Abbildung 9.4-5). Bei anderen Substanzen, beispielsweise Benzen, kann die Grenze des Messbereiches des Spektrometers schon bei viel kleineren FID-Signalen erreicht sein (siehe Abbildung 9.4-11).

Alle Abschätzungen des dynamischen Messbereiches des GC-MIP-MED wie auch die Abschätzungen der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen im vorherigen Abschnitt, dürfen nur als grobe Anhaltspunkte betrachtet werden. Die Werte basieren auf vielen Näherungen wie der Interpolation mittels potentieller Regression und der Verwendung von Messwerten, die bei konstantem Propengasstrom gewonnen worden sind. Trotzdem wird deutlich, dass der dynamische Messbereich des GC-MIP-MED bezüglich seiner Verwendbarkeit zur qualitativen Analytik stark eingeschränkt ist. Diese Einschränkung basiert vor allem auf dem sehr starken Rauschen der spektrometrischen Signale.

Tabelle 9.4-3: Die Signalstärke des FID bei der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungs-<br/>grenze des GC-MIP-MED und die zu deren Herleitung erforderlichen<br/>Regressionskoeffizienten für Propen

Linie/Bande	A	В	D <sub>NG</sub>	$D_{\rm EG}$	$S_{ m BG}$	$D_{\rm BG}$
Swan (2, 1)	$4,9814 \cdot 10^{-8}$	1,7613	21.772	32.271	151	241.995
Swan (1, 0)	3,6585.10-8	1,7576	28.544	42.344	151	295.655
Swan (3, 2)	1,1153.10-7	1,6968	22.607	34.013	146	235.801
Swan (0, 0)	5,1353·10 <sup>-9</sup>	1,7579	28.150	41.756	151	243.290
Swan (1, 1)	7,1774.10-8	1,6500	37.291	56.761	142	430.118
Н	$2,5467 \cdot 10^{-9}$	1,0722	4.564	8.712	92	152.678
CH 4310Å	5,5985·10 <sup>-7</sup>	1,6419	13.573	20.702	141	130.817
CH 4310Å 2	1,4920.10-7	1,6700	25.156	38.099	143	239.360
CH 4310Å 3	$1,5830 \cdot 10^{-7}$	1,6622	21.961	33.324	143	244.012
CH 3900Å	1,2938.10-7	1,5525	54.400	85.015	133	638.720

 

 Tabelle 9.4-4: Maximale FID-Signalhöhe, bei der keine Signalverarbeitung auftritt, im Verhältnis zur Signalhöhe bei der Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze

Linie/Bande	800.000/D <sub>NG</sub>	800.000/D <sub>EG</sub>	800.000/D <sub>BG</sub>	$2.000.000/D_{\rm BG}$
Swan (2, 1)	37	25	3,3	8,3
Swan (1, 0)	28	19	2,7	6,8
Swan (3, 2)	35	24	3,4	8,5
Swan (0, 0)	28	19	3,3	8,2
Swan (1, 1)	21	14	1,9	-*
Н	175	92	5,2	13,1
CH 4310Å	59	39	6,1	-*
CH 4310Å 2	32	21	3,3	8,4
CH 4310Å 3	36	24	3,3	8,2
CH 3900Å	15	9	1,3	3,1

\* Messbereich des Spektrometers überschritten.



Abbildung 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-Signalstärke durch 800 geteilt)



Abbildung 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



Abbildung 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



Abbildung 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



Abbildung 9.4-8: Die Fläche von Propen-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Fläche der parallel aufgezeichneten FID-Signale



Abbildung 9.4-9: Die Höhe von Cyclohexan-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale



Abbildung 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



Abbildung 9.4-11: Die Höhe von Benzen-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale



Abbildung 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



Abbildung 9.4-13: Die Höhe von Propylamin-GC-MIP-MED-Signalen in Abhängigkeit von der Höhe der parallel aufgezeichneten FID-Signale



Abbildung 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