

11 Zusammenfassung

Schon seit langem ist bekannt, dass sich Argonniederdruckplasmen zur Emissionsspektroskopie elektronisch angeregter zweiatomiger Moleküle eignen. Hierbei werden z. B. organische Substanzen in das Plasma eingeleitet, welche dort zu den zweiatomigen Spezies abreagieren. Daher eignet sich diese Art der Spektroskopie zur Analyse organischer Verbindungen. Organische Moleküle reagieren im Argonniederdruckplasma aber nicht nur zu zweiatomigen Spezies ab, sondern bilden auch Ruß und Polymerisationsprodukte. Um trotzdem organische Moleküle untersuchen zu können, wurde ein konstanter Stoffmengestrom dieser Moleküle so lange in das Plasma eingeleitet, bis sich ein stationärer Zustand ausgebildet hat. Nur so war man in der Lage, reproduzierbare Messbedingungen zu schaffen. Daher erwies sich diese Methode zur Analyse organischer Substanzen als sehr zeitaufwendig und völlig ungeeignet, verschiedene Substanzen in kurzer Messfolge zu bestimmen. Im Verlauf der Dissertation ist es gelungen, diesen grundsätzlichen Nachteil der Emissionsspektroskopie elektronisch angeregter zweiatomiger Moleküle im Argonniederdruckplasma zur qualitativen Analyse organischer Verbindungen zu beseitigen. Durch das Einleiten geringer Mengen Sauerstoff in das Argonplasma konnten die Verrußungs- und Polymerisationsprozesse unterbunden werden. Es wurde ein Detektor entwickelt, der sich sogar zum Einsatz in der Gaschromatographie eignet.

Ein molekülemissionsspektrometrischer Detektor mit einem mikrowelleninduzierten Argonplasma als Anregungsquelle (MIP-MED) besteht aus einem 20 mm dicken und 270 mm langen Entladungsrrohr, in dem das Plasma bei wenigen hPa Druck brennt. Um ein solches Entladungsrrohr an einen Gaschromatographen koppeln zu können, ist ein erheblicher apparativer Aufwand erforderlich. Dieser Aufwand ist dadurch begründet, dass die Gasströme im Entladungsrrohr völlig unabhängig von den Betriebsparametern des Gaschromatographen sein müssen. Des weiteren würde selbst eine geringe Verunreinigung des Gases im Entladungsrrohr mit Luftstickstoff unerwünschte Reaktionen mit den organischen Substanzen im Plasma nach sich ziehen und so den Betrieb des Detektors stören. Zur Ankopplung des MIP-MED wurde daher auf die in der Massenspektroskopie bereits eingesetzte offene Kopplung zurückgegriffen. Die Neukonstruktion eines solchen Moduls zur Ankopplung einer Kapillarsäule an einen im Vakuum arbeitenden Detektor wurde speziell für die Bedürfnisse des MIP-MED angepasst.

Der in dieser Arbeit entwickelte Detektor benötigt zum optimalen Betrieb sehr präzise geregelte Gasströme. Für die Argonzufuhr werden zusätzlich zu den 12,25 ml/min, die durch die offene Kopplung einströmen, weitere 10 ml/min über einen kommerziell erhältlichen Massenflussregler eingeleitet. Für die Einleitung der 0,027 ml/min Sauerstoff musste hingegen auf eine Reglereigenkonstruktion zurückgegriffen werden, da Flussregler, die solche Gasströme präzise regeln können, kommerziell nur schwer erhältlich sind.

Ebenfalls nicht als kommerzielles Produkt erhältlich sind Spektrometer, die zum einen in der Lage sind, Einzelspektren mit einer Messfrequenz aufzuzeichnen, die hoch genug ist, um die Einzelspektren zu Chromatogrammen zusammzusetzen. Zur Durchführung chromatographischer Messungen mit dem MIP-MED ist es erforderlich, dass die zeitliche Veränderung der Spektraldichten oder Intensitäten verschiedener Molekülbanden simultan und mit einer hohen Messfrequenz beobachtet und aufgezeichnet werden. Entsprechende Spektrometerhardware konnte käuflich erworben werden, aber eine Software, die den genannten Anforderungen genügt, musste im Verlauf dieser Arbeit von Grund auf neu erstellt werden.

Um den MIP-MED zur qualitativen Untersuchung organischer Verbindungen, die aus einem chromatographischen Trennprozess stammen, einsetzen zu können, bedarf es einer speziellen chemometrischen Auswertemethode. Besondere Schwierigkeiten bei der Auswertung bereiten Memoryeffekte. Zwar konnte durch Sauerstoffzufuhr verhindert werden, dass sich Polymerisat oder Ruß im Detektor anlagert, aber die Anlagerung von Wasser bzw. OH-Radikalen an den Glaswandungen des Entladungsrohres konnten nicht verhindert werden. Diese Anlagerungen führen dazu, dass Chromatogramme, die auf den Intensitäten oder Spektraldichten von OH-Signalen basieren, sehr stark von Memory-Effekten beeinflusst sind. Leichte Memory-Effekte sind auch bei den Einzelchromatogrammen zu beobachten, welche auf Basis der Intensitäten oder Spektraldichten der Wasserstofflinie H_{β} aufgezeichnet worden sind. Chromatographische Signale, die auf den Intensitäten oder Spektraldichten anderer Banden basieren, sind nicht durch Memoryeffekte deformiert. Allerdings beeinflusst die Anwesenheit von OH-Radikalen oder Wassermolekülen im Plasma dessen Eigenschaften. Daher muss der Grad des Eintrages an OH- oder Wasser durch Desorption von der Entladungsrohrwand als Faktor berücksichtigt werden, der die Größe der Signalflächen unter den nicht vom Memory-Effekten betroffenen Einzelsignalen beeinflusst.

Zur qualitativen Analyse chromatographischer MIP-MED-Signale hat sich folgende Vorgehensweise bewährt:

1. Die Signale werden in Form einer Schar von simultan bestimmten Einzelchromatogrammen auf Basis der Maximalspektraldichte verschiedener Molekülbanden aufgezeichnet.
2. Eine Normierung der Einzelchromatogramme wird durchgeführt, damit Veränderungen der Spektren durch äußere Umwelteinflüsse die Analysenergebnisse nicht beeinflussen. Die Normierung erfolgt durch Division der in den Einzelchromatogrammen gespeicherten Messwerte durch die Spektraldichte der betreffenden Linie oder Bande, die zuvor mit Hilfe des externen Standards Propen bestimmt worden ist. Zu diesem Zweck werden vor den chromatographischen Messungen 0,091 ml/min Propen in das Plasma eingeleitet und die entsprechenden Spektraldichten bestimmt. Für Einzelchromatogramme, die auf der Spektraldichtemessung von Banden zweiatomiger Spezies basieren, die andere Heteroatome als Sauerstoff enthalten, können bei der Einleitung von Propen keine entsprechenden Spektraldichten gemessen werden. Propen enthält keine Heteroatome, so dass sich keine zweiatomigen Moleküle unter Beteiligung anderer Heteroatome außer den über die Sauerstoffeinleitung zugeführten Sauerstoffatomen bilden können. Die Messwerte in den Chromatogrammen, die auf den Spektraldichten solcher heteroatomhaltigen Spezies basieren, werden daher durch die Spektraldichte einer ausgewählten Propenbande geteilt. Hierbei wird jeweils die Spektraldichte der Propenbande herangezogen, auf deren Größe äußere Umwelteinflüsse die ähnlichste Wirkung haben.
3. Die Flächen aller Einzelsignale in den Einzelchromatogrammen werden ermittelt. Zur Bestimmung der Integrationsgrenzen dient das intensivitätsstärkste CH-Signal. Auf diese Weise kann auch eine Fläche unter dem von Memory-Effekten betroffenen OH-Signal integriert werden.
4. Zum Schluss erfolgt die chemometrische Auswertung der so erhaltenen Daten mittels multivariater linearer Regression.

Die Auswertungsschritte 1 bis 4 werden mit Hilfe der selbst entwickelten Software durchgeführt. Für die multivariate Regression wurde eigens ein Datenbankmodul programmiert. Dieses speichert die chromatographischen Daten von 28 verschiedenen organischen Substanzen in zwei verschiedenen Datenbanken. Die eine Datenbank enthält die Daten von 21400 chromatographischen Signalen, die durch die Vermessung von 22 Substanzen erhalten worden sind, die sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammensetzen. Die zweite Datenbank verwaltet die Daten aus 5023 chromatographischen Messungen von 6 Substanzen, die sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

zusammensetzen. Durch umfangreiche Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Fläche unter einer bestimmten Bande oder Linie mit folgenden Größen korreliert:

1. der Fläche der Swan (2, 1)-Bande,
2. der Fläche der OH 3064Å-Bande,
3. dem Offset der OH 3064Å-Bande und
4. der Art der Substanz, von der das Signal stammt.

Aufgabe der Datenbanksoftware ist es für jede Substanz, für die Messdaten gespeichert worden sind, die Flächen für die Signale der anderen Banden zu interpolieren. Eine Interpolation ist deshalb erforderlich, da es unmöglich ist, von zwei verschiedenen Substanzen zwei Signale mit exakt den gleichen in 1., 2. und 3. beschriebenen Klassifizierungsparametern zu finden. Die Interpolation erfolgt durch eine multivariate Regression mit der Fläche der Swan (2, 1)-Bande und der OH 3064Å-Bande sowie dem Offset der OH 3064Å-Bande als Regressoren und den übrigen Banden bzw. Linien als Regressanden. Für die Regression werden nur die 15% der Signale einer Substanz verwendet, deren Regressoren dem Regressorsatz am ähnlichsten sind, welcher zu dem zu interpolierenden Signal gehört.

Es wurde festgestellt, dass die atomare Zusammensetzung der Substanz den größten Einfluss auf deren MIP-MED-Signale besitzt. Die Struktur beeinflusst das MIP-MED-Signal meistens nur im geringen Maße. In diesem Punkt unterscheidet sich die neu entwickelte Analyse-methode von den in der Literatur beschriebenen Verfahren, die ohne Sauerstoffeinleitung in das Plasma arbeiten. Bei diesen Verfahren konnte bei der Auswertung der MIP-MED-Signale ein wesentlich stärkerer Einfluss der Substanzstruktur nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung von organischen Substanzen, die Heteroatome enthalten, hat sich abgezeichnet, dass sich der Detektor vor allem zur Untersuchung stickstoffhaltiger Verbindungen eignet. Die CN-Banden gehören zu denen, die die höchsten Spektraldichten aufweisen. Aber auch andere Heteroatome wie Schwefel (CS-Banden) und Brom (Atomlinien) lassen sich nachweisen.

Alles in allem ist es im Verlauf dieser Arbeit gelungen, einen molekülemissionsspektrometrischen Detektor auf Basis eines mikrowelleninduzierten Argonniederdruckplasmas (MIP-MED) zu entwickeln, welcher sich an einen Gaschromatographen (GC) koppeln lässt. Dieser GC-MIP-MED hat sich für die qualitative Analytik als prinzipiell geeignet erwiesen.