

**Kopplung der
Curie-Punkt-Pyrolyse
mit einem
Ionenmobilitätsspektrometer
zur Kunststoffidentifizierung**

Von der

Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Duisburg-Essen

(Campus Duisburg)

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor(s) der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Tatjana Steltz

aus Kalkar

Referent: Prof. Dr. Alfred Golloch

Korreferent: Prof. Dr. Karl Molt

Tag der mündlichen Prüfung: 22.09.2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1998 bis März 2004 an der Universität Duisburg unter Anleitung von Prof. Dr. Alfred Golloch, dem ich für die Stellung des interessanten Themas, für seine stetige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, für die wertvollen Diskussionen, für „unbequeme Fragen“ und nicht zuletzt für das in mich gesetzte Vertrauen recht herzlich danke.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Karl Molt für die Übernahme des Korreferates.

Herrn J. Stach und den Mitarbeitern der Firma „Bruker-Saxonia Analytik GmbH“ danke ich für die gute Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft.

Zudem danke ich Herrn Byhahn der Firma „Fischer technology GmbH“ für vorbildliche Betreuung der Pyrolyse-Anlage und gute Ratschläge.

Herrn J. Kupperschmid und seiner Mannschaft von der Werkstatt Feinmechanik der Universität Duisburg möchte ich danken für die aufgebrauchte Geduld und das große Geschick bei der Fertigung einiger apparativer Teile.

Bei allen Mitarbeitern des Fachbereichs Instrumentelle Analytik und besonders bei Frau R. Schragmann möchte ich mich für die freundliche Atmosphäre und tatkräftige Unterstützung herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann. Sein starker Rückhalt bei allen Höhen und Tiefen und sein Glaube an mich haben es ermöglicht, dass diese Arbeit zustande gekommen ist.

Was wir heute tun, entscheidet darüber, wie die Welt morgen aussieht.

Marie von Ebner-Eschenbach

Für meinen Mann Hans-Lothar

Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Einleitung	1-1
2	Aufgabenstellung	2-1
3	Aufbau und Funktionsweise eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS)	3-1
3.1	Prinzipieller Aufbau und Arbeitsweise eines IMS	3-1
3.2	Apparative Details und Modifizierung eines Ionenmobilitätsspektrometers	3-10
3.2.1	Ionisierungsquellen	3-10
3.2.1.1	Radioaktive Ionisierung	3-10
3.2.1.2	Photo-Ionisierung	3-11
3.2.1.3	Coronaentladung	3-15
3.2.1.4	Feldionisation	3-17
3.2.2	Methoden der Mobilitätsbestimmung	3-18
3.2.2.1	„Aspiration condenser“	3-18
3.2.2.2	„Swept-field aspiration condenser“	3-19
3.2.2.3	„High-field asymmetric waveform“-IMS (FAIMS)	3-20
3.2.3	IMS mit hoher Auflösung	3-23
3.3	Kopplungssysteme	3-25
3.3.1	IMS als Detektor für chromatographische Trennverfahren	3-26
3.3.2	IMS als Interface zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer	3-28
3.3.3	IMS als Ionisierungs-, Trennungs- und Fokussierungsquelle für die MS-Analyse	3-29
3.3.4	IMS mit Pyrolyse	3-31
3.4	Chemometrische Auswertemethoden von IMS-Daten	3-33
4	Experimenteller Teil	4-1
4.1	Gerätebeschreibung	4-1
4.1.1	Ionenmobilitätsspektrometer	4-2
4.1.2	Curie-Punkt Pyrolysator	4-2
4.2	Aufbau der Verdünnungseinheit	4-4
4.3	Beschreibung des Messvorgangs	4-7
4.4	Verwendete Software und Auswertemethoden der multivariaten Analyse	4-10
4.4.1	Clusteranalyse	4-11
4.4.2	Neuronale Netze	4-12

5	Optimierung der Messbedingungen	5-1
6	Ergebnisse und Diskussion	6-1
6.1	Liste der ausgewählten Kunststoffproben und Beschreibung der Auswertemethode	6-1
6.2	Reproduzierbarkeit	6-5
6.3	Vergleich der Messergebnisse der Kunststoffproben	6-9
6.3.1	Polyurethan (PUR)	6-9
6.3.2	Polyvinylchlorid (PVC)	6-14
6.3.3	Copolymer aus Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)	6-17
6.3.4	Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) und Polyamid (PA)	6-20
6.3.5	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)	6-23
6.4	Merkmalauswahl	6-27
6.4.1	Methode A	6-27
6.4.2	Methode B	6-32
6.5	Clusteranalyse	6-35
6.5.1	Auf Basis ausgesuchter Merkmale nach der Methode A	6-35
6.5.1.1	Polyurethan (PUR)	6-35
6.5.1.2	Polyvinylchlorid (PVC)	6-41
6.5.1.3	Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)	6-44
6.5.1.4	Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) und Polyamid (PA)	6-47
6.5.1.5	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)	6-50
6.5.2	Clusteranalyse auf Basis ausgesuchter Merkmale nach der Methode B	6-53
6.5.2.1	Polyurethan (PUR)	6-53
6.5.2.2	Polyvinylchlorid (PVC)	6-56
6.5.2.3	Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)	6-59
6.5.2.4	Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) und Polyamid (PA)	6-62
6.5.2.5	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)	6-65
6.6	Neuronale Netze	6-68
6.6.1	Analyse mittels RBF-Netz (Methode A)	6-72
6.6.2	Analyse mittels RBF-Netz (Methode B)	6-77

7	Zusammenfassung	7-1
8	Literaturverzeichnis	8-1
9	Abbildungsverzeichnis	9-1
10	Tabellenverzeichnis	10-1

1 Einleitung

Das Problem der chemischen Analyse von festen, nichtflüchtigen Verbindungen organischer Struktur wird mit vielfältigen Methoden der instrumentellen Analytik gelöst. Für die Strukturauflklärung werden vorwiegend folgende analytischen Methoden eingesetzt:

- Infrarot-Absorptionsspektroskopie
- Kernresonanzspektroskopie
- Elektronenspektroskopie
- Methoden der thermischen Analyse
- Massenspektrometrie

Die Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IR) basiert auf der Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung im Infrarot-Bereich. Das erhaltene IR-Spektrum ist charakteristisch und ermöglicht deshalb Rückschlüsse auf die Probenstruktur zu ziehen. Mittels IR-Spektroskopie erhält man folgende Informationen:

- Substanzidentifizierung durch Spektrenvergleich
- Strukturaufklärung unbekannter Stoffe in Verbindung mit anderen analytischen Methoden
- Bestimmung funktioneller Gruppen mit Hilfe einer Korrelationstabelle und die quantitative Analyse von Gemischen

Zur Analyse der festen Proben werden häufig KBr-Presslinge eingesetzt oder die ATR-Mess-technik angewendet.

Die zunehmende Anwendung der **Abgeschwächten Totalreflexion (ATR)** ermöglicht eine direkte Analyse von Feststoffen wie Polymeren, Filmen, Fäden, Garnen, Geweben, Pulvern und Fasern. Bei dieser Technik wird die zu untersuchende Probe auf einen Kristall aus IR-durchlässigem Material gelegt. Voraussetzung ist, dass der Brechungsindex des Kristalls größer ist als der der zu untersuchenden Probe. Diese Methode beruht auf der Störung der Totalreflektion an einer ebenen Oberfläche des Kristalls.

Der wichtige Vorteil der ATR-Technik liegt im minimalen Aufwand bei der Vorbereitung von festen Proben (nur Andrücken oder Zerkleinern und dann Andrücken). Nachteile entstehen durch die unterschiedliche Empfindlichkeit des verwendeten Kristalls gegenüber aggressiven Substanzen, Ablagerungen und Kratzern. Der Einsatz eines Diamanten eliminiert diese Probleme, erhöht aber die Anschaffungskosten.

Bei der IR-Analyse von Polymeren mit komplizierter Zusammensetzung ist es nicht möglich, die vollständige Identifizierung der IR-Banden durchzuführen. Trotzdem lassen sich zahlreiche Atomgruppen sicher mittels Vergleichsspektren und Zuordnungstabellen nachweisen. Die nahe IR-Spektroskopie (NIR) hat sich durch ihre Schnelligkeit und Robustheit zur Kunststofferkennung gut bewährt.

Die verwendeten Lichtleiter bei der NIR werden aus preiswerten Materialien hergestellt (Quarz und Kunststofffasern). Im mittleren IR-Bereich sind diese Materialien für IR-Strahlung undurchlässig, was den Einsatz teurerer Fasern aus Halogeniden oder Saphir erfordert.

Die Besonderheit der Kernresonanzspektroskopie (NMR) besteht in der Möglichkeit, die Kernspins in unterschiedlicher chemischer Umgebung durch die spezifische isotrope chemische Verschiebung zu unterscheiden. Diese analytische Methode basiert auf der Messung der Absorption der elektromagnetischen Strahlung im Hochfrequenzbereich von 4 MHz bis 600 MHz, die durch die Einwirkung eines starken Magnetfeldes auf die zu untersuchende Probe entsteht. Es ist eine sehr verbreitete Methode, um die Strukturen von organischen und anorganischen Substanzen aufzuklären. Dabei wird die klassische ^1H -NMR-Spektroskopie gewöhnlich zur Identifizierung von flüssigen Proben, Analysen von Mehrkomponentengemischen, quantitativen Analysen funktioneller organischer Gruppen und Elementanalysen eingesetzt. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass etliche Stoffe in den verwendbaren Lösungsmitteln unlöslich sind.

In der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind strukturbedingte Unterschiede in der Resonanzfrequenz durch Spinwechselwirkungen wie Anisotropie der chemischen Verschiebung oder dipolare Kopplung im Festkörper nicht erkennbar. Die starke Linienverbreiterung (kHz-Bereich für Festkörper im Vergleich zu Hz-Bereich für Flüssigkeiten) verdeckt die Feinstruktur von festen Proben. Dieses Problem wird durch den Einsatz diverser Techniken gelöst ^[1 – 5].

Die Kombination dieser Techniken erlaubt die Morphologieanalyse an Polymeren mittels effizienter Detektion von hochaufgelösten Festkörper-NMR-Spektren durchzuführen.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der Oberfläche eines Festkörpers (nicht aber der gesamten Probe) eignen sich die Methoden der Elektronenspektroskopie, wie z.B. die Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA). Die Möglichkeiten von ESCA zur Strukturaufklärung sind mit IR- und NMR-Spektroskopie vergleichbar. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, Reaktionen und Konzentrationsänderungen an der Oberfläche von Polymeren (z.B. durch Alterung, Luftoxidation, Abrieb, Ausrüstung von Fasern) zu untersuchen ^[6]. Diese Methode kann unter der Voraussetzung, dass die Oberfläche die gleiche Zusammensetzung wie die innere Struktur der Probe hat, ergänzende Informationen zu den Ergebnissen der anderen spektrometrischen Methoden liefern. So können die sonst mit IR-Analyse kaum unterscheidbaren SO- und SO₂-Gruppen mittels ESCA problemlos identifiziert werden.

Die morphologischen und topographischen Oberflächeninformationen mit gleichzeitiger qualitativer und quantitativer Analyse liefert die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) durch das Abtasten der Oberfläche mit einem Elektronenstrahl und die Elektronensondenmikroanalyse (EPMA). Mittels der SEM-Methode wird die Bestimmung der räumlichen Struktur von Schaumstoffen, Syntheseledern und Geweben, die Verteilung von Pigmenten und Füllstoffpartikeln in Kunststoffen und Lackfilmen, das Auffinden der heterogenen Partikel in Polymeren in hoher Schärfentiefe und mit vielen Vergrößerungsmöglichkeiten durchgeführt.

Zu den häufig verwendeten Methoden der Thermischen Analyse zur Charakterisierung von Feststoffen gehören die Thermogravimetrie (TG) und die Differenzthermoanalyse (DTA). Das Prinzip der Thermogravimetrie (TG) ist einfach. Es wird die Massenänderung einer Probe mit der Zeit kontinuierlich aufgezeichnet, während sie in einer kontrollierten Atmosphäre einem Temperaturprogramm unterworfen ist. Als Ergebnis erhält man ein Thermogramm, das die chemischen Informationen über die Zersetzungsmechanismen der zu untersuchenden Proben liefert und als ein charakteristisches Identifizierungsmerkmal z.B. zur Polymererkennung herangezogen werden kann.

Die Differenzthermoanalyse (DTA) basiert auf der Messung des Temperaturunterschiedes der Probe und eines Referenzmaterials in Abhängigkeit von der Temperaturänderung. Die dT/dT -Kurven liefern die chemischen und physikalischen Informationen über die zu untersuchenden Proben und sind charakteristisch für bestimmte Arten der Feststoffe. Deshalb kann der Verlauf der Kurve genauso wie bei der Thermogravimetrie zur Identifizierung von z. B. Polymerproben verwendet werden. Oft sind aber die miteinander gekoppelten endothermen oder exothermen Zersetzungs-, Abbau- und Vernetzungsreaktionen so kompliziert, dass die erhaltenen Ergebnisse nicht genügend Informationen liefern. Dieses Problem wird durch die Kombination der Thermischen Analyse mit anderen analytischen Methoden wie Gaschromatographie (GC), Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und Massenspektrometrie (MS) oder mittels zusätzlicher Untersuchungen durch TG-GC und GC/MS gelöst. Ein weiterer Nachteil der Thermischen Analyse ist der hohe Zeitaufwand.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Analysemethoden, die Aussagen nur über Teilbereiche der Struktur ermöglichen, liefert die Massenspektrometrie (MS) umfangreiche Informationen über die gesamte Struktur der zu untersuchenden Verbindung. Dazu gehören die Bestimmung der molaren Masse (MALDI-TOF-MS), die Ermittlung der Summenformeln, Strukturinformationen aus Fragmentierungsmustern sowie die Identifizierung einer Substanz durch Vergleich von Spektren.

Zur Durchführung der MS-Analyse werden kleinste Substanzmengen (Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe und Gemische) entnommen und mittels spezieller Probenzufuhr- und Einlass-Systeme in das Hochvakuum des Massenspektrometers (von 10^{-5} Torr bis 10^{-8} Torr) eingeschleust. Die durch den Ionisierungsprozess entstandenen Kationen, Anionen und Radikationen werden zu einem Massenanalysator beschleunigt, wo die Trennung der ionisierten Fragmente mittels elektrischer und magnetischer Felder stattfindet. Anschließend werden die Ionen mit unterschiedlichem Masse/Ladungsverhältnis mittels eines Detektors registriert und die erhaltenen Spektren durch die zur Verfügung stehenden Bibliotheken ausgewertet.

Zur Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen werden verschiedene Einlass-Systeme benötigt. Der sogenannte Direkt-Einlass eignet sich gut für die Analyse von festen Stoffen. Dabei werden 0,001 bis 0,1 mg der Probe mittels beheizbarer Sonden, Schubstangen, Spiralen oder Mikrotiegeln direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers befördert.

Der große Vorteil der matrix-unterstützten Laser-Desorption-Ionisation (MALDI) ist die direkte und besonders schonende Ionisation ohne vorherige Verflüchtigung der zu untersuchenden Substanz. Zur Durchführung der Analyse wird die Probe in eine spezielle Matrix eingebettet, getrocknet und mittels eines pulsmodulierten Lasers (Nd-YAG oder N_2 -Laser) fast unfragmentiert ionisiert. Der zweite Vorteil der MALDI-TOF-MS ist ihr großer dynamischer Bereich von ionenbildenden Substanzen (von 5 bis 3.000.000 Da) und die Möglichkeit, die Makromoleküle mit Molekülmassen bis zu ca. 1,5 MDa zu bestimmen. Aus diesem Grund wird diese Methode in den letzten Jahren oft zur Analyse von Biopolymeren und synthetischen Polymeren eingesetzt.

Einen neuen Bereich der Massenspektrometrie besonders für die Untersuchung von Festkörpern stellt die Element-, Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse dar. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) basiert auf dem Beschuss der Oberfläche mit einem Ionenstrahl aus Ar^+ -, Cs^+ -, O_2^+ -, O^- - oder Ga^+ -Ionen. Die Energie der Primärionen liegt im Bereich von 5 keV bis 20 keV. Durch das Auftreffen des Ionenstrahls auf die Oberfläche (Eindringtiefe 1 bis 10 nm) entsteht neben den neutralen Atomen eine geringe Anzahl von positiven oder negativen Sekundärionen, die zu weiterer Analyse in das MS gebracht werden. Die SIMS liefert ähnlich wie ESCA Aussagen über die chemische Zusammensetzung und die molekulare Struktur der Oberfläche. Ein Nachteil dieser Methode zeigt sich durch die Überlagerung der anderen Analytmassen durch die Molekülioneninterferenzen von Typ M_2^+ , MO^+ , MO_2^+ , M_2O^+ .

Ein kommerziell erhältliches Lasermikrosonden-Massenspektrometer bietet die Ionisation und Verflüchtigung auf einem $0,5 \mu\text{m}$ -Punkt (die Energiedichte beträgt 10^{10} bis 10^{11} Wcm^{-2}) der zu untersuchenden Oberfläche mittels eines pulsmodulierten Neodym-YAG-Lasers (4. Harmonische, 266 nm).

Eine bewährte Technik, um Feststoffe wie Polymere, Biopolymere und komplexe Naturstoffe durch thermische Spaltung in kleine Bruchstücke zu bringen, ist die Pyrolyse. In Verbindung mit der Pyrolyse sind mehrere MS-Methoden entstanden: Pyrolyse-Massenspektrometrie (Py-MS) ^[7], Pyrolyse/Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) ^[8], Pyrolyse/Gaschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (Py-GC/MS/MS). Mittels Pyrolyse werden charakteristische Molekülbruchstücke erzeugt und weiter ohne Sekundärreaktionen online in einem Massenspektrometer oder GC/MS detektiert.

Bei der Pyrolyse wird die zu analysierende Probe in definierter Atmosphäre oder im Vakuum unter Einwirkung thermischer Energie in Fragmente zersetzt. Die entstandenen Bruchstücke werden anschließend mittels weiterer analytischer Methoden identifiziert. Durch ihre hohe Reproduzierbarkeit wird die Pyrolyse dort eingesetzt, wo es nicht um die Nachweise der einzelnen Fragmente geht, sondern um die sogenannten „Fingerprints“. Es gibt drei Arten der Pyrolyseverfahren: schnelle Ofenpyrolyse, Curie-Punkt-Pyrolyse und Zeit-/temperatur aufgelöste Pyrolyse. Die Reproduzierbarkeit der Pyrolyse bestimmt die Qualität der analytischen Daten. Die Curie-Punkt-Pyrolyse bietet die höchste Schnelligkeit und größte Exaktheit beim Erreichen der Pyrolysetemperatur.

Die oben dargestellten analytischen Verfahren zur Feststoffanalyse haben einen gemeinsamen wesentlichen Nachteil. Die Anschaffungskosten sind zurzeit noch sehr hoch (Tabelle 1.1).

Tab. 1.1 Vergleich der Anschaffungskosten

Gerät	Preis in Tausend Euro
FT-IR	Von 12 bis über 110
FT-NMR	Von 70 bis über 500
Geräte für Elektronenspektroskopie	Von 75 bis 750
MS	Von 50 bis 400

Es werden deshalb neue Wege gesucht, um die Analyse von festen Proben organischer Herkunft möglichst preisfreundlich aber mit ähnlicher Effizienz durchführen zu können. Eine gute Alternative zu oben beschriebenen Methoden, wie aus der Tabelle 1.2 hervorgeht, könnte der Einsatz eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) sein.

Tab. 1.2 Die Gegenüberstellung von Eigenschaften analytischer Methoden zur Analyse von Feststoffen organischer Struktur.

Eigenschaften	IR	NMR	ESCA	SEM	TG	DTA	MS	IMS
Einfacher Instrumenteller Aufbau	-	-	-	-	+	+	-	+
Größe	+	-	-	-	+	+	-	+
Fähigkeit zur Echtzeitüberwachung	+	-	-	-	-	-	+	+
Detektionszeit	+	-	-	-	-	-	+	+
Anschaffungskosten	-	-	-	-	+	+	-	+
Betriebskosten	+	-	-	-	+	+	-	+
Empfindlichkeit	-	-	-	-	-	-	+	+
Handhabung	+	-	-	-	+	+	-	+
Probenmenge	+	-	-	-	-	-	+	+

2 Aufgabenstellung

Zielsetzung dieser Arbeit war es, die Vorteile der Curie-Punkt-Pyrolyse mit den Möglichkeiten der Ionenmobilitätspektrometrie (IMS-Detektion) zu verbinden. Zusätzlich sollten die erarbeiteten Resultate mit Hilfe der multivariaten Analyse ausgewertet werden, um die Informationen der experimentellen Daten möglichst optimal zu extrahieren und zu verwerten.

Als Ergebnis sollte ein neues Analysensystem zur Detektion nichtflüchtiger Verbindungen organischer Struktur entwickelt und charakterisiert werden, das sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen sollte:

- Keine spezielle Probenvorbereitung
- Zeitersparnis
- Schnelligkeit
- Zuverlässigkeit
- Reproduzierbarkeit
- Geringer Kostenaufwand für die Beschaffung
- Niedrige Betriebskosten

Als Modellsubstanzen zur Erprobung des Systems sollten verschiedene Kunststoffe verwendet werden, da sie als Prototyp nichtflüchtiger organischer Substanzen anzusehen sind. Sie sind leicht verfügbar, einfach aufzubewahren und unempfindlich gegen äußere Einflüsse.

3 Aufbau und Funktionsweise eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS)

3.1 Prinzipieller Aufbau und Arbeitsweise eines IMS

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) ist eine analytische Methode, die zur Detektion und Bestimmung von chemischen Kampfstoffen ^{[9], [10]}, Drogen ^{[11], [12], [13]}, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln ^{[14], [15], [16]} und verschiedenen flüchtigen, organischen Gefahrstoffen an Arbeitsplätzen und in der Umwelt ^[17] eingesetzt wird.

Die grundlegenden Prinzipien der IMS-Theorie werden von Eiceman, Karpas ^[18] und anderen ^[19-33] ausführlich behandelt. Stach ^[34] stellt weitere Entwicklungen der Funktionen und Komponenten der IMS und die damit verbundene Verbreitung der Anwendungsmöglichkeiten vor. In ^[35] wird der Weg der Ionenmobilitätsspektrometrie von der Entstehung bis zu Applikationen nach 1990 diskutiert.

Ein Ionenmobilitätsspektrometer besteht aus zusammengesetzten und gegeneinander isolierten Metallringen in Form einer Messröhre. Diese Röhre ist durch ein Schaltgitter in zwei Räume aufgeteilt: Reaktions- und Driftraum (Abbildung 3.1). Jeder Ring ist mit einer Reihe von Widerständen verbunden. Diese Anordnung ermöglicht den langsamen Aufbau von Spannungen von einem Ring zum anderen, während entlang der Messröhre eine Beschleunigungsspannung entsteht. Als Isoliermaterial dient Glas oder Keramik. Die Abstände zwischen den Ringen und deren Radius beeinflussen die Homogenität des elektrischen Feldes.

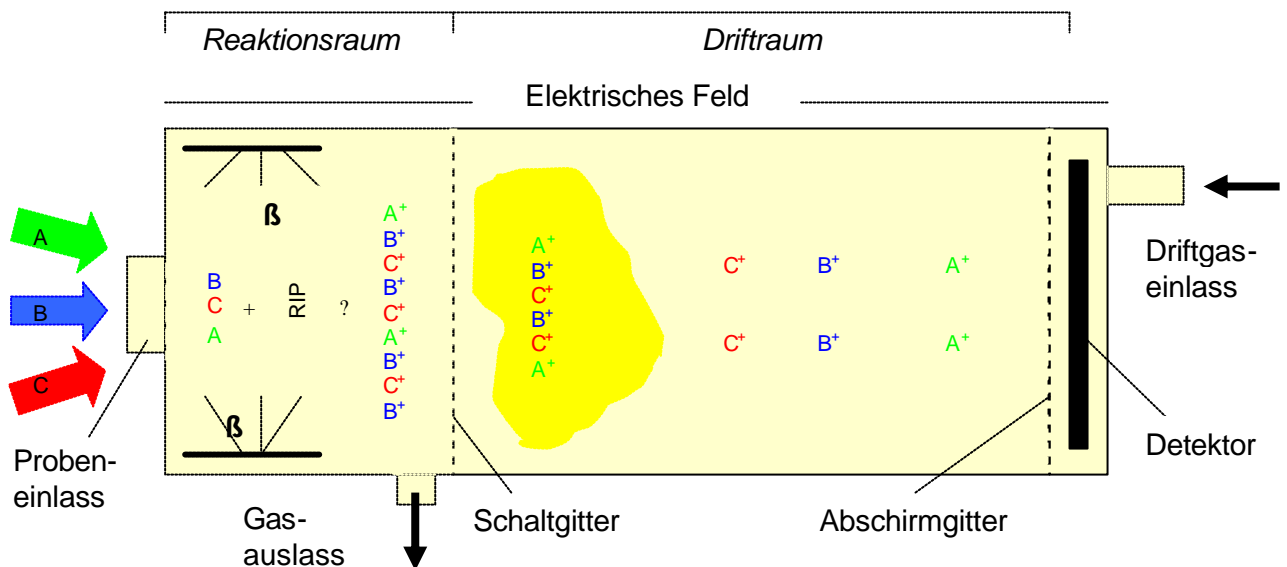


Abb. 3.1 Aufbau eines IMS

Die Driftröhre wird von Verunreinigungen durch ständige Spülung mittels eines Driftgases (Stickstoff, Luft oder anderes Gas) unter Umgebungsdruck gesäubert, was zur Minimierung der Peakverbreiterung und des Empfindlichkeitsverlustes bei Ionenmolekülreaktionen im Driftraum führt. Es gibt zwei Möglichkeiten für die Richtung des Driftgasstromes: unidirektional und bidirektional. Bei der unidirektionalen Flussrichtung strömt das Driftgas entgegen der Beschleunigungsrichtung der ionisierten Moleküle von einem Ende der Messröhre, wo sich der Detektor befindet, durch den Drift- und Reaktionsraum und verlässt die Messröhre im Bereich des Einlasses. Im Falle der bidirektionalen Flussrichtung bewegen sich zwei Driftgasströme von dem Detektor und von dem Einlass aufeinander zu und verlassen im Bereich des Schaltgitters die Messröhre (Abbildung 3.2).

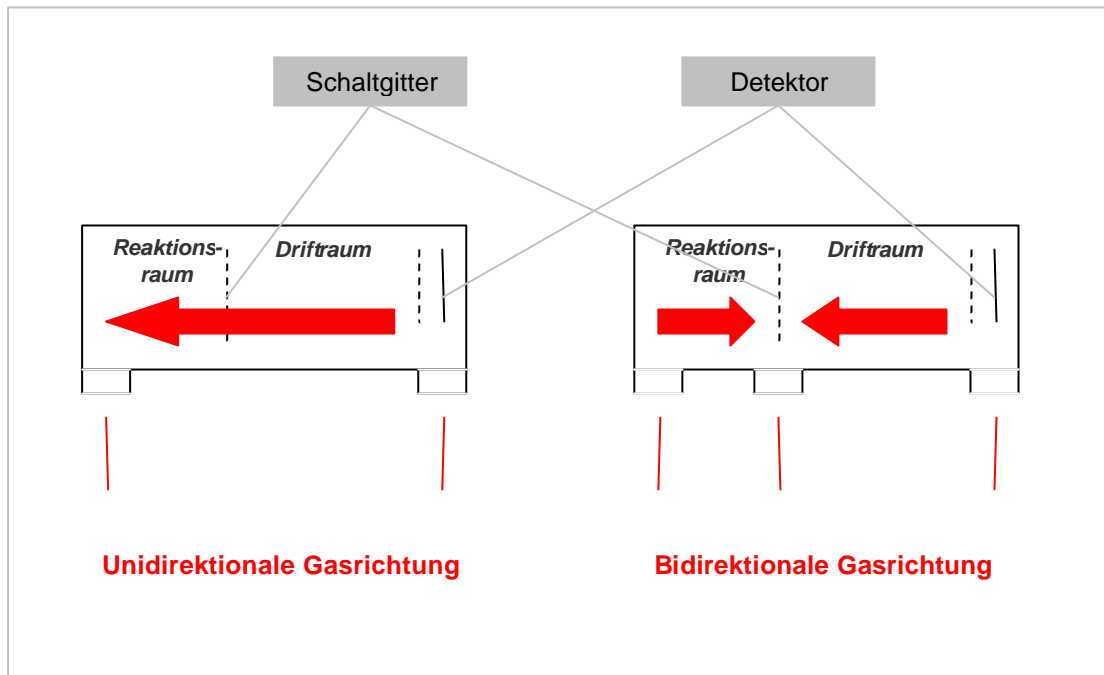


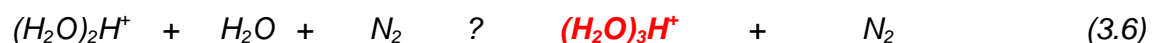
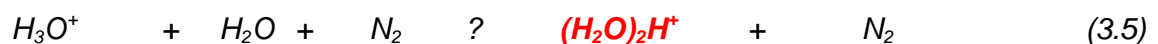
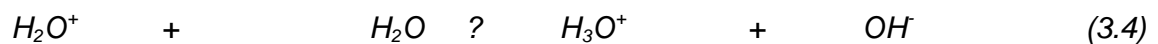
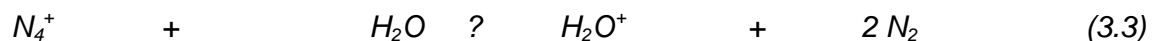
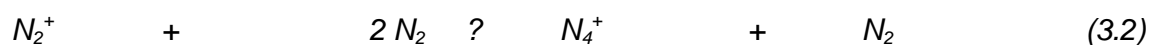
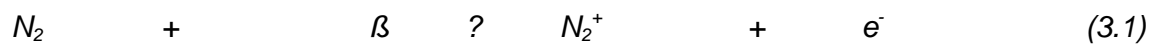
Abb. 3.2 Variationen der Flussrichtungen des Driftgases in einem IMS

Als Detektor dient die Faraday-Platte, um die Ladungen von Ionen, die auf die Platte aufprallen, zu registrieren. Die eingebauten Gitter lassen die Bewegung von Ionen durch den Driftraum zu oder blockieren sie. Das so genannte Schaltgitter befindet sich zwischen Reaktions- und Driftraum. Es besteht gewöhnlich aus in einer Ebene parallel angeordneten Drähten und ist senkrecht zu der Richtung der Ionenbeschleunigung ausgerichtet (Bradbury und Nielsen-Gitter). Die Alternative dazu ist ein Tyndall-Gitter. Ein Tyndall-Gitter besteht aus zwei Gittern, die mit einem Abstand von 1 mm zueinander positioniert sind. Nach dem Öffnen des Schaltgitters (von 100 μ s bis 300 μ s) passieren die Produkt-Ionen den Driftraum in Richtung des Detektors. Viele Ionenmobilitätsspektrometer verfügen über ein Abschirmgitter, das in möglichst geringem Abstand zum Detektor positioniert ist (ca. 0,5 mm). Seine Aufgabe ist die kapazitive Entkopplung des Detektors von ankommenden Ionen und damit die Verbesserung der erhaltenen Spektren durch die Bildung von schmalen Peaks.

Die zu analysierenden Proben werden in den gasförmigen Zustand überführt und mit einem Trägergas in den Reaktionsraum transportiert. Es werden folgende Einlasssysteme benutzt, um die Proben in ein IMS einzubringen:

- Spritzeninjektion
- Thermische Desorption
- Permeations- oder Diffusionsgefäße
- Membraneneinlasssysteme

Im Reaktionsraum findet die Ionisierung des Driftgases statt (z.B. β -Strahlungsquelle ^{63}Ni). Dieser Prozess führt zur Entstehung einer ganzen Kette von Ionisierungsreaktionen mit anschließender Reaktant-Ionen-Bildung (die Gleichungen 3.1 – 3.6 mit Stickstoff als Driftgas) vom Typ $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ [18]:



Dabei ist die Anzahl der Wassermoleküle im Cluster n von der Temperatur und der Feuchtigkeit des Driftgases abhängig und liegt zwischen 0 und 3. Wird Luft als Driftgas oder Trägergas verwendet, entstehen Wassercluster vom Typ $(\text{H}_2\text{O})_x \text{NO}^+$, wobei x gleich 0 oder 1 ist.

Bei der Anwesenheit von Spuren von Ammonium bilden sich Wassercluster der Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{O})_k \text{NH}_4^+$, wobei k dem Bereich von 0 bis 3 entspricht (Abbildung 3.3) ^[33].

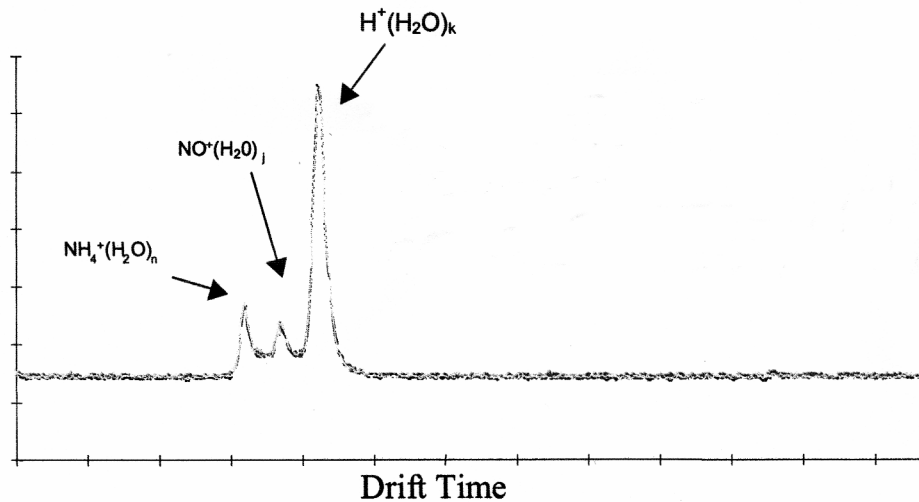


Abb. 3.3 Bildung von positiven Reaktant-Ionen-Peaks

Die negativ geladenen Reaktant-Ionen werden durch Anlagerung von Elektronen (bei Stickstoff als Driftgas) oder Wasseranlagerung (bei Luft als Driftgas) gebildet. Es entstehen Wassercluster der Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{O})_y \text{O}_2^-$.

Die Chemie und Physik der Cluster ist ein neuer und sehr intensiv untersuchter Bereich der modernen Naturwissenschaften. Die Erforschung der Cluster bewegt sich im Grenzbereich zur Nanotechnologie und ermöglicht das Studium des Überganges von Atomen und Molekülen zu den makroskopischen Festkörpern. Die Cluster können verschiedene Formen und Größen annehmen. Man kann sie als große Moleküle oder sehr kleine Tröpfchen oder wie kleine Festkörper behandeln. Die zurzeit bestehenden Erkenntnisse über Cluster sind ausführlich von Haberland diskutiert ^[36].

Die Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen Reaktant-Ionen ($(H_2O)_nH^+$, $(H_2O)_nO_2^-$) und Proben-Molekülen (M , nL , $M-X$) führen zur Entstehung der Produkt-Ionen:

			Produkt-Ionen		
M	+	$(H_2O)_nH^+$?	MH^+ + nH_2O	<i>Protonentransfer</i>
nL	+	MH^+	?	MH^+L_n	<i>Clusterbildung</i>
M	+	MH^+	?	M_2H^+	<i>Dimerisierung</i>
nL	+	M_2H^+	?	$M_2H^+L_n$	<i>Bildung der Cluster-Dimeren</i>
M	+	$(H_2O)_nO_2^-$?	MO_2^- + nH_2O	<i>Ionentransfer</i>
M	+	$(H_2O)_nO_2^-$?	M^+ + O_2 + nH_2O	<i>Ladungstransfer</i>
$M-X$	+	$(H_2O)_nO_2^-$?	X^+ + M + O_2 + H_2O	<i>Dissoziativer Ladungstransfer</i>
M	+	e^-	?	M^-	<i>Elektronen-Bindung</i>
$M-X$	+	e^-	?	M^- + X^-	<i>Dissoziative Elektronen-Bindung</i>

Dabei $n = 1 - 3$

Die Ionisierungsprozesse, die in einem IMS stattfinden, setzen sich aus mehreren Teilschritten zusammen ^[34]:

- Primäre Ionisierung (Bildung der Reaktant-Ionen)
- Ionen-Molekül-Reaktionen (Bildung der Produkt-Ionen)
- Rekombination von positiven und negativen Ionen
- Diffusion der Ionen zu den Wänden der Diffusionsröhre
- Transport der Ionen aus dem Reaktionsraum in Gegenrichtung zum Driftgas unter dem Einfluss des elektrischen Feldes

Nach dem Verlassen des Reaktionsraumes gelangen die Produkt-Ionen in den Driftraum, wo sie unter Wirkung eines angelegten elektrischen Feldes beschleunigt werden. Die Cluster-Ionen mit unterschiedlicher Masse oder Struktur bewegen sich gegen die Strömungsrichtung des Driftgases zur Faraday-Platte des Detektors mit unterschiedlicher, mittlerer Geschwindigkeit u_d ($cm\ s^{-1}$). Die mittlere Geschwindigkeit der Ionen ist durch die Zahl der Kollisionsstöße in der Driftröhre mit den neutralen Driftgas-Molekülen bestimmt. Die Zahl der Kollisionsstöße ist direkt proportional zu dem in der Driftröhre bestehenden elektrischen Feld E_d (3.7).

$$u_d = K E_d \quad (3.7)$$

Der Proportionalitätskoeffizient K (die Ionenmobilität) ist eine charakteristische Größe, die gewöhnlich in $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$ angegeben wird.

Die Gleichung (3.7) ist nur für ein elektrisches Feld mit niedriger Energie ($< 1000\ Vcm^{-1}$) gültig. Bei Erhöhung der Feldstärke ist u_d nicht mehr direkt proportional zu E_d .

Bei einem elektrischen Feld mit niedriger Energie verhält sich die Zeit t_d , die die Produkt-Ionen benötigen, um den Detektor zu erreichen, umgekehrt proportional zur Driftgeschwindigkeit (Gleichungen 3.8 – 3.10):

$$K = \frac{\mathbf{u}_d}{E_d} \quad (3.8)$$

$$\mathbf{u}_d = \frac{l_d}{t_d} \quad (3.9)$$

$$K = \frac{l_d^2}{V_d t_d} \quad (3.10)$$

Damit ist die Ionenmobilitätskonstante der erzeugten Ionen proportional dem Quadrat der Länge l_d der Driftstrecke und umgekehrt proportional der angelegten Spannung V_d entlang der Driftstrecke l_d und der Zeit t_d , die die Ionen benötigen, um die Faraday-Platte des Detektors zu erreichen.

Die Verbindung zwischen Ionenmobilität und Stoßprozessen in einem Niedrigenergie-Ionenmobilitätsspektrometer beschreibt die Gleichung von Revercomb und Mason ^[37] (3.11):

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2p}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Omega_D} \quad (3.11)$$

- q Ionenladung
- N Dichte des Driftgases [Moleküle cm^{-3}]
- k Boltzmann-Konstante $1,381 \cdot 10^{23}$ [J K^{-1}]
- T Arbeitstemperatur [K]
- m Masse eines Ions
- M Masse eines neutralen Driftgas-Moleküls
- Ω_D Der Stoßquerschnitt von Ionen- und Driftgasmolekülen

Wenn die Arbeitsparameter wie Temperatur, Druck und Dichte des Driftgases konstant gehalten werden, hängt die Mobilität nur von der Ladung der Ionen, von der reduzierten Masse der kollidierten Ion-Driftgas-Paare $\mu \left(m = \frac{mM}{m+M} \right)$ und dem Stoßquerschnitt O_D ab (3.12):

$$K \propto \frac{q}{m^{1/2} \Omega_D} \quad (3.12)$$

Die Mobilität K ist durch die reduzierte Masse μ bestimmt, wenn die Ionen im Vergleich zu den Driftgasmolekülen sehr klein sind, während für schwere Ionen $\mu \sim M$ gilt und der Ionen-Mobilitätskoeffizient K nur durch O_D bestimmt wird. Der Stoßquerschnitt wird durch Ionengröße, Form und Polarität beeinflusst.

Die IMS-Analysen werden unter Umgebungsdruck und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei steigt die Dichte des Driftgases bei Erhöhung des Druckes und mit Senkung der Temperatur. Um den Vergleich von Ergebnissen zu erleichtern, wird eine an Standardbedingungen ($T_0 = 273 \text{ K}$ und $P_0 = 1,013 \text{ kPa}$) angepasste Größe eingeführt, die so genannte reduzierte Ionenmobilität K_0 (3.13):

$$K_0 = K \left(\frac{273}{T} \right) \left(\frac{P}{760} \right) \quad (3.13)$$

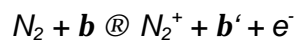
Der Begriff reduzierte Ionenmobilität macht deutlich, dass das Verhältnis der Driftzeiten von zwei beliebigen Ionen eines Mobilitätsspektrums nicht von der Temperatur und dem Druck abhängig ist. Es ist eine Funktion der Zusammensetzung der spektrumbildenden Cluster-Ionen, genauer gesagt ihrer Ladungsverhältnisse bezüglich Temperatur und Druck.

3.2 Apparative Details und Modifizierung eines Ionenmobilitätsspektrometers

3.2.1 Ionisierungsquellen

3.2.1.1 Radioaktive Ionisierung

Bei der Ionenmobilitätsspektrometrie wird traditionell die radioaktive ^{63}Ni -Folie als Ionisierungsquelle eingesetzt. Es handelt sich um einen β -Strahler mit einer mittleren Energie von 0,067 MeV und einer Halbwertszeit von 85 Jahren. Die Ionisation der Gasmoleküle findet durch ihre Kollision mit β -Teilchen statt:

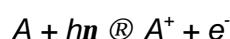


b' ist ein b -Teilchen mit reduzierter Energie

^{241}Am (5 MeV) wird bei IMS-Bestimmungen von Ethanol im Bier ^[38], bei der Detektion von Pestiziden in Lösungen ^{[14], [15]} und bei Zersetzungsprodukten von chemischen Kampfstoffen wie Soman und VX ^[9] als radioaktive Quelle verwendet. Die radioaktiven Ionisierungsquellen haben den Vorteil, dass sie keine Energie (z.B. beim Feldeinsatz des tragbaren IMS) benötigen und über Jahre stabil sind.

3.2.1.2 Photo-Ionisierung

Seit 1980 wird versucht, die radioaktiven Strahler durch andere Ionisierungsquellen zu ersetzen. Die Photo-Ionisierungsquellen wie Laser und Photoionisierungslampen sind eine Alternative. Bei diesen Ionisierungsquellen findet die Ionisierung nur dann statt, wenn das Ionisierungspotential der Strahlungsquelle größer als die Dissoziationsenergie der Probe ist:



A	Probenmolekül
$h\nu$	emittierte Lichtquanten
A^+	Ionisiertes Probenmolekül

Die Laseranwendungen haben sich als sehr vielseitig gezeigt. Es haben sich mittlerweile zwei Gruppen gebildet:

- Laser als Photo-Ionisierungsquelle
- Laser als Desorptionquelle

Der Einsatz von resonanzverstärkter Zwei-Photonen-Ionisation (R2PI), erzielt durch Verbindung eines Nd:YAG-Lasers (3. Harmonische, 355 nm) mit einem abstimmbaren Farbstofflaser für IMS-Bestimmungen der Isomeren von Xylol, wird von Lubman und Kronick vorgestellt^[39]. Der Nd:YAG-Laser wird dabei als Pumpquelle für den Farbstofflaser verwendet. Zur Erzeugung abstimmbarer UV-Strahlung wird die Frequenzverdopplung an dem Farbstofflaser mittels eines in KD*P (KD_2PO_4)-Kristalls durchgeführt. Zur IMS-Analyse von Benzol, Naphthalin und Toluol wird eine ähnliche Gerätezusammenstellung verwendet^[40]. Der Unterschied ist aber bei dem benutzten Nd:YAG-Laser: 4. Harmonische (266 nm) oder der 2. Harmonische (532 nm). In der Abbildung 3.4 wird ein modifiziertes IMS (Plasmachromatograf) mit zwei alternativen Möglichkeiten zur Probenionisierung (radioaktiv mittels ^{63}Ni und Photoionisierung durch den Nd:YAG-Laser) schematisch dargestellt.

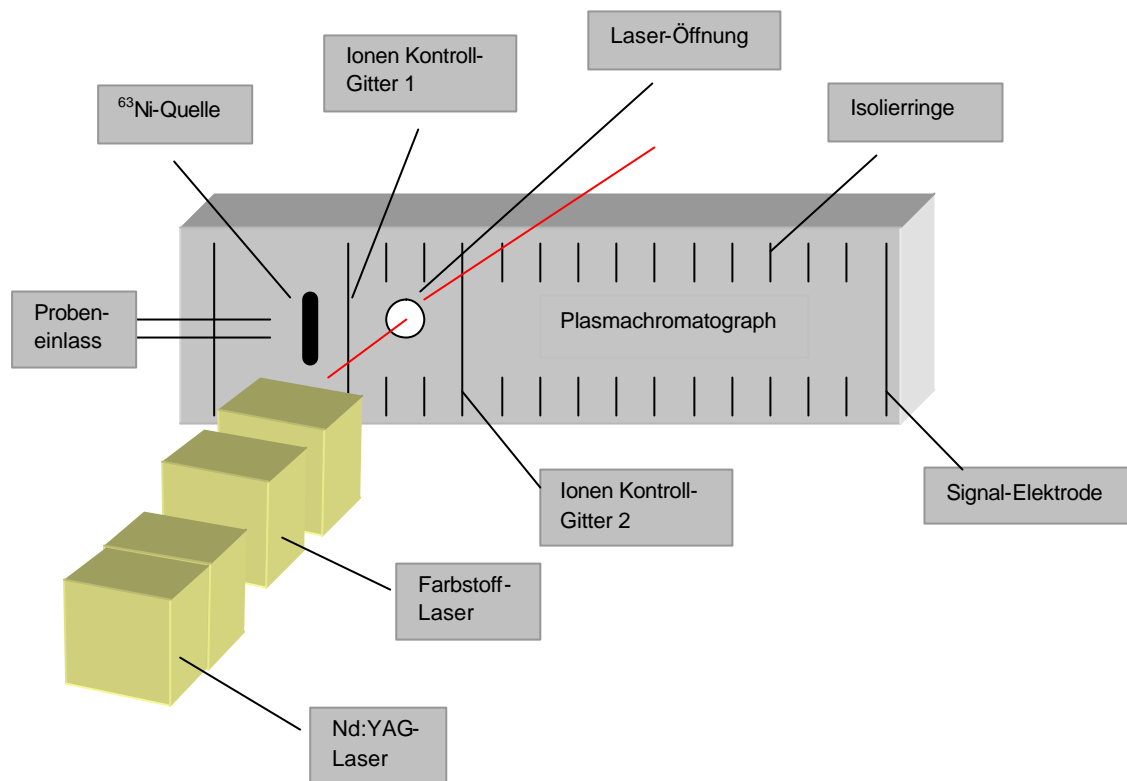


Abb. 3.4 Für Laser-Ionisation modifiziertes IMS (Plasmachromatograph) ^[40]

Dieser Aufbau wird in ^[41] zum Erzielen der Wellenlängen von 280 nm, 310 nm, 320 nm, 293 nm und 590 nm verwendet. Die Verbesserung der Auswahl an Wellenlängenbereichen bringt der Einsatz eines Excimer Lasers: KrF für eine Wellenlänge von 249 nm und ArF für die Wellenlänge von 194 nm. Die Nutzung verschiedener Wellenlängen bringt eine Verbesserung der Laser-IMS-Analyse, um selektive Bestimmungen von organischen Substanzen durchführen zu können. In ^[42] untersuchte Lubman die Temperaturabhängigkeit (der Temperaturbereich von 85°C bis 220°C) der reduzierten Ionenmobilität K_0 an einer ganzen Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Verbindung mit verschiedenen Ionisierungsmethoden: resonanzverstärkte Zwei-Photonen-Ionisation (R2PI) und radioaktive Ionisation.

Der Wirkung der Änderung von Laserstrahl-Parametern eines Nd:YAG (4. Harmonische, 266 nm) Lasers bei der Laserionisation am Beispiel von Benzol-, Toluol-, und Naphtalin-Bestimmungen wird in ^[43] demonstriert. In ^[44] wird der Laser als „sanfte“ Ionisierungsquelle anstatt ⁶³Ni für IMS/MS-Bestimmungen von aromatischen Molekülen erfolgreich eingesetzt. Die Verwendung einer UV-Laser-Strahlung erzielt durch einen Nd:YAG Laser (4. Harmonische, 266 nm) oder einen ArF-Excimer-Laser (248 nm) bei einem Mini-IMS wird von Jun Xu und anderen in ^[45] vorgestellt.

Ein wichtiger Vorteil der Laser-Ionisation ist die Minimierung des Problems nichtspezifischer Ionisation. Die Multiphoton-Ionisierungsprozesse ermöglichen direkte Ionisation organischer Substanzen durch UV-Strahlung mit der Bildung von ausschließlich Molekülionen unter der Voraussetzung, dass der Laser mit ausreichend niedriger Intensität arbeitet. Das auf diese Weise entstandene Spektrum zeigt nur Peaks von ionisierten Probenmolekülen. Diese Technik liefert eine extrem effiziente Ionisation von großen organischen Molekülen.

Bei einer in ^[46] vorgestellten Laser-IMS-Identifizierung nichtflüchtiger Öl-Verschmutzungen in Erdböden handelt es sich um die Desorption nicht flüchtiger Substanzen mittels Nd:YAG-Lasers (1064 nm) mit anschließender „resonance enhanced multi-photon ionization (REMPI)“. Als Pumpquelle für den „tunable frequency-doubled optical parametric oscillator (OPO)“, der für die Ionisation der desorbierten Spezies sorgt, wird derselbe Nd:YAG-Laser (aber jetzt 3. Harmonische, 355nm) verwendet (Abbildung 3.5).

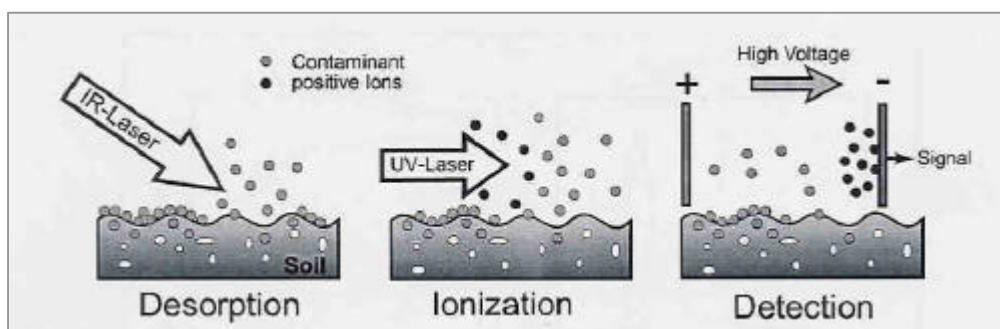


Abb. 3.5 Laser-IMS-Anwendungsschema für Bodenanalyse vor Ort nach ^[46]

Die Detektion nichtflüchtiger Verbindungen mittels Laser-Desorption (LD)-IMS/MS wird auch von Koalitis und Lubman beschrieben ^[47]. Zur Desorption eines dünnen Filmes der zu untersuchenden Substanz, die auf einen Probenträger aufgebracht ist („Sanfte Verflüchtigung“) wird der Nd:YAG Laser (2. Harmonische, 532 nm und 4. Harmonische 266 nm) eingesetzt. Die in den Gaszustand überführte Probe wird anschließend der IMS(⁶³Ni)/MS-Analyse unterworfen. In ^[48] wird die Laser-Desorption-Ionisation der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von einer Glasoberfläche und bei der IMS-Detektion demonstriert. Die Driftröhre eines IMS wird mit einem Nd:YAG-Laser (4. Harmonische, 266 nm) ausgerüstet. Der Laserstrahl wird hier für gleichzeitige Desorption und Ionisation der auf dem Borosilikatstab aufgetragenen Probe eingesetzt. Simpson und andere nutzen Laser-Desorption-IMS zur Analyse von Polymerstoffen ^[49].

In ^[50] wird eine Niederdruck-Kr-Lampe (10,0 eV) als Ionisierungsquelle in einem Ionenmobilitätsdetektor verwendet. Die Photoionisation führt zu verbesserter Selektivität bei der Detektion aromatischer Substanzen, die in einer Kapillarsäule getrennt wurden.

Sielemann und Baumbach benutzen eine UV-Lampe (10,6 eV) für IMS-Bestimmungen von Trans-1,2-dichloroethen, Trichloroethen und Tetrachloroethen ^[51], Benzol, Toluol, m-Xylol ^[52], Aceton, 2-Butanon und Diethylketon in der Gasphase ^[53] in Verbindung mit einer multikapillaren Säule.

Die Verwendung einer Wasserstofflampe (10,2 eV) als Photo-Ionisierungsquelle (PI) für IMS-Bestimmungen wird in ^[54] beschrieben. Die Wirkung der verschiedenen Ausrichtungen der Lampe (axiale und seitliche) zum Driftgasfluss wird bei der Photoionisation in Luft mit anschließender IMS-Analyse an 10 organischen Substanzen demonstriert ^[55]. Als nachteilig zeigt sich die axiale Positionierung der UV-Lampe, da sie -bedingt durch das Eindringen der Photonen durch das Bradbury-Nielson-Gitter- zu einer unerwünschten Ionisation der Analyten im Driftraum führt.

Durch die Verwendung der Photoionisierungslampen werden keine Reaktant-Ionen gebildet. Das Spektrum zeigt nur die durch Photoionisation entstandenen Produkt-Ionen. Viele Stoffe, die mittels ⁶³Ni-IMS kaum detektierbar sind wegen ihrer niedrigen Protonenaffinität wie z.B. Benzol, Toluol und Xylol, weisen bei der UV-IMS-Analyse Bestimmungsgrenzen im unteren ppb-Bereich auf.

3.2.1.3 Coronaentladung

Alternativen zu den zuvor beschriebenen IMS-Ionisierungsquellen sind die Coronaentladung nutzenden Ionisierungsquellen:

- Elektrospray-Ionisation (ESI)
- Coronaspray-Ionisation (CSI)
- Coronaentladung (CD)
- Teilentladung (PD)

Bei der Elektrospray- oder Coronaspray-Zerstäubung und -Ionisierung wird die ^{63}Ni -Quelle durch eine Elektrospraynadel mit einer Gegenelektrode in Form eines Ringes oder einer Platte ersetzt. Die Proben werden durch einen Teflonschlauch und der Elektrospray-Nadel in das IMS eingebracht. Elektrospray oder Coronaspray entsteht durch das Anlegen eines Potentials zwischen der Nadelspitze und einer gegenüber positionierten Erdungsplatte („point-to-plane discharge“) oder einem gegenüber positionierten Elektrospray-Ring.

Der während der Messungen detektierte Strom wird als Funktion des Potentials, der Temperatur und der Fließgeschwindigkeit untersucht ^[56]. Eine Verbesserung der ESI-IMS-Bestimmungen wird in ^[57] durch das Herausnehmen der Nadel aus der Driftregion des IMS, eine Isolierung der Spitze der Nadel und die Verwendung eines Nadelkühlsystems erreicht. Die Leistungsfähigkeit eines Fourier-Transformations-ESI-IMS wird in ^[58] untersucht. Die Optimierung der ESI-IMS-Analyse wird in ^[59] demonstriert. ESI wird erfolgreich bei der hoch auflösenden IMS-Analyse organischer Substanzen ^[60] und bei der hoch auflösenden IMS/MS-Bestimmung eingesetzt ^{[61], [62], [63], [64], [56]}. Die Anwendung der ESI-IMS als Detektionsmethode für HPLC-Trennungen ist von Doung-Sun Lee und anderen beschrieben ^[66]. Die negative ESI-IMS-Analyse und verschiedene Einflussparameter werden in ^[67] untersucht.

Die Analyse von biologischen Proben mittels ESI-FAIMS/MS sind in [68], [69], [70], [71], [72] beschrieben. Die Entwicklung eines neuen Sekundär-ESI (SESI)-IMS/MS zur Detektion von Drogen wird in [73] ausführlich behandelt. Die SESI-Ionisierungsmethode basiert auf Wechselwirkungen in der Gasphase zwischen geladenen Partikeln der ESI und neutralen Gasmolekülen der Probe. SESI zeigt höhere Ionisationseffizienz von kleinen flüchtigen Molekülen im Vergleich zu ESI.

Der Einsatz der gekühlten Elektrospraynadel und schnelle Druckdesolvation der gesprühten Tröpfchen hat die Elektrospray-Ionisierung zu einer leistungsfähigen Methode für die Überführung von Flüssigkeiten in die Gasphase bei der IMS-Analyse gemacht. Somit können die polaren Schädlingsbekämpfungsmittel, Drogen, Explosivstoffe und biologische Proben direkt aus wässrigen Proben mit großer Empfindlichkeit ermittelt werden.

Die Analyse von Alkanen [74], aromatischen Kohlenwasserstoffen [75] und die Vor-Ort-Analyse von Chlorbenzol in Wasser [17] mittels einer „corona discharge“ (CD)-IMS-Ionisierungsquelle wird von Borsdorf und anderen beschrieben. Khayamian und andere nutzen die CD-IMS zur Durchführung direkter quantitativer Analysen von Aceton [76].

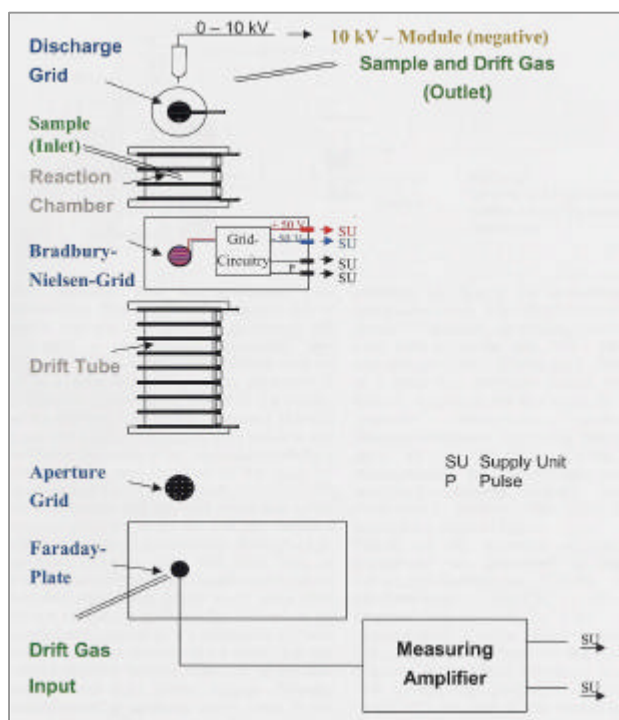


Abb. 3.6 Schema eines PD-IMS [52]

Teilentladung PD-IMS zur IMS-Detektion von chlorierten und fluorierten Substanzen wird von Schmidt und anderen in [52] vorgestellt. Hier wird die Teilentladung durch das Anlegen von 10 kV an die Elektrode („point-to-plane“ Aufbaugeometrie) erreicht (Abbildung 3.6).

Teilentladung als Ionisationsquelle bei der Mini-IMS wird in [77] vorgestellt.

3.2.1.4 Feldionisation

Bei dieser Messtechnik wird ^{63}Ni durch eine Feldionisationsquelle (surface ionization SI) -ein so genannter Emitter- ersetzt. Der Emitter (Arbeitstemperatur 375°C) wird am zylindrischen Verschluss des Einganges des Driftrohres angebracht. Die Emitteroberfläche besteht aus einer MoO Schicht. Dafür werden 8×38 mm große Mo-Kristalle bei 500°C für 15 min in O_2 eingetaucht. Diese neue Ionisierungsquelle für IMS wird zur Analyse von Substanzen mit niedriger Ionisierungsenergie wie Amine und Herbizide verwendet ^[78].

Die Feldionisationsquelle hat folgende Merkmale:

- nicht radioaktiv
- nicht empfindlich gegenüber H_2O , CO_2 , CO , N_2 und O_2
- kein Reaktionsraum nötig (Längensparnis von ca. 30% der Länge des Reaktionsrohres, da keine Ionen-Molekülreaktionen)
- Feldionisation ist stoffspezifisch (SI-IMS ist ein selektiver Detektor)

3.2.2 Methoden der Mobilitätsbestimmung

3.2.2.1 „Aspiration condenser“

Bei einem klassischen IMS werden die Ionen nach der Ionisierung in einem Reaktionsraum in einen Driftraum gebracht und mittels eines konstant gehaltenen elektrischen Feldes zum Detektor beschleunigt. Die Ionen bewegen sich mit unterschiedlicher mittlerer Geschwindigkeit und deshalb erreichen sie den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten. Die Registrierung der Veränderung des detektierten Stromes mit der Zeit wird in Form eines Spektrums dargestellt.

Bei einer „aspiration“-Analyse -entwickelt von Puumalainen 1991- bewegt sich die Gasprobe nach der Ionisation mittels eines Trägergases durch den „condenser“ oder eine Reihe von „condensers“, die ein elektrisches Feld aufweisen, das senkrecht zur Ionenflussrichtung angelegt ist^[79]. Die Ionen der Probe werden gleichzeitig auf unterschiedlichen Detektorplatten gesammelt. Bei dieser Methode werden die Ionen sehr effektiv bezüglich ihrer Mobilität detektiert. Die leichteren und kleineren Ionen mit einer höheren Ionenmobilität fallen überwiegend auf die erste Detektorplatte, die schweren und größeren Ionen können nicht so leicht abgelenkt werden und landen deshalb bei weiter entfernt positionierten Elektroden. Abbildung 3.7 zeigt den Vergleich eines IMS mit einem „aspiration condenser“.

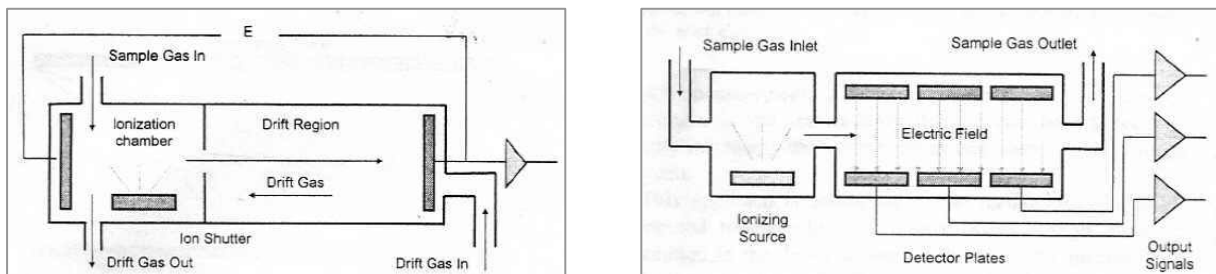


Abb. 3.7 Schema eines IMS (links) und eines „aspiration condenser“ (rechts)^[80]

3.2.2.2 „Swept-field aspiration condenser“

Mit dem „swept-field aspiration condenser“ kann die Mobilität von Ionen auf eine weitere Art bestimmt werden. Sie wurde 1998 von Sacristan eingeführt ^[80]. Bei dieser Detektionsmethode wird nur eine Kollektorelektrode im Gegensatz zum oben dargestellten „aspiration condenser“ verwendet (Abbildung 3.8).

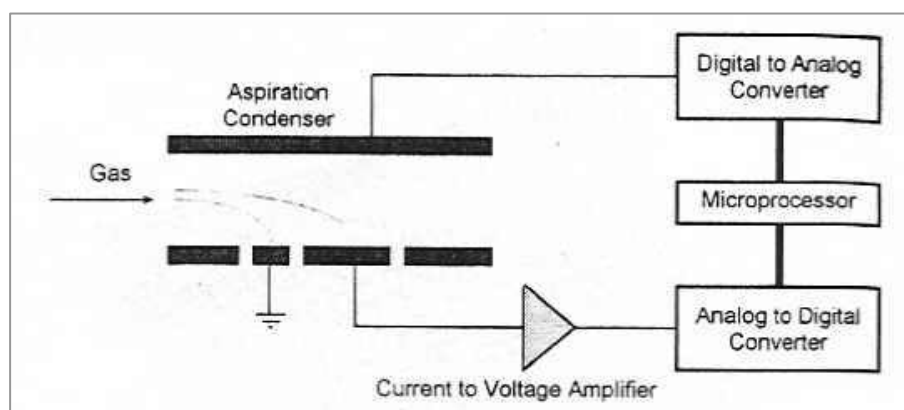


Abb. 3.8 Schema eines „swept-field aspiration condenser“ ^[80]

Die erste (Front-) Elektrode fängt die Ionen mit höherer Mobilität, deshalb ist die Zahl der Ionen, die auf der späteren (Kollektor-) Elektrode landen, begrenzt. Der auf der Kollektorelektrode detektierte Strom ist ein gewichtetes Integral des Ionenmobilitätsspektrums über einen bestimmten Bereich der Ionenmobilität.

Dieses gewichtete Integral ist eine Einfangeffizienz-Funktion –auch G-Funktion (Green’s Function) genannt– und ist abhängig von der Zellengeometrie, Gasflussrate und der angelegten Spannung. Für eine bestimmte Geometrie und Flussgeschwindigkeit hängt die G Funktion nur vom elektrischen Feld ab. Bei langsamer Erhöhung der Ablenkungsspannung (schrittweise) wird eine charakteristische Kurve $I(V)$ erhalten. Diese Kurve enthält alle Informationen über die Ionenmobilität der Probe. Diese Informationen werden mittels einer speziellen inversen Transformation in ein gewöhnliches IMS-Spektrum umgewandelt. Diese Methode ist eine gute Alternative zur IMS-Analyse gasförmiger Substanzen ^[80].

3.2.2.3 „High-field asymmetric waveform“-IMS (FAIMS)

In einem klassischen Niedrigfeld-IMS ist die Ionendriftgeschwindigkeit proportional zur angelegten Spannung (beim Niedrigfeld-IMS ca. 200 V cm^{-1}) und die Ionenmobilitätskonstante ist unabhängig vom elektrischen Feld und eine Funktion der Zeit. Bei einem Hochfeld-IMS (ca. 10000 V cm^{-1}) ist dagegen die Ionengeschwindigkeit nicht mehr proportional der angelegten Spannung. Die Ionenmobilität wird eine Funktion des angelegten Feldes E . Deshalb wird die Ionenmobilität durch eine andere Größe ersetzt, die so genannte Hochfeld-Mobilität K_h . Die Abhängigkeit K_h von E ist die Grundlage für die Entwicklung von FAIMS („high-field asymmetric waveform“-IMS).

In einem FAIMS werden Ionen auf Grund von Unterschieden der Ionenmobilität in hohem Feld K_h relativ zu ihrer Ionenmobilität im niedrigen Feld K_o getrennt. Die FAIMS-Trennungen werden mittels Anlegen einer Ausgleichsspannung durchgeführt. Es wird die Änderung der Ionenmobilität und nicht die absolute Ionenmobilität gemessen.

Die Abhängigkeit der Mobilität vom Elektrischen Feld wird durch die Gleichung (3.14) gegeben:

$$K_h(E) = K_o [1 + f(E)] \quad (3.14)$$

K_o ist die Ionenmobilität bei $E = 0$

$f(E)$ beschreibt die funktionelle Abhängigkeit der Ionenmobilität vom elektrischen Feld

In Abbildung (3.9) werden die möglichen Beispiele der Ionenmobilitätsänderung durch Erhöhung des elektrischen Feldes gezeigt.

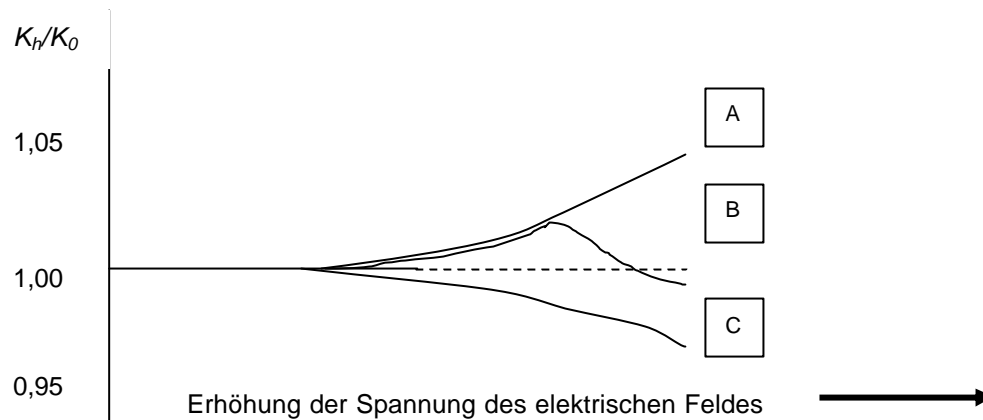


Abb. 3.9 Abhängigkeit der Ionenmobilität vom elektrischen Feld

FAIMS besteht aus zwei parallel zueinander angeordneten Platten. An einer wird ein Grundpotenzial angelegt, während die andere ein asymmetrisches, wellenförmiges Potenzial $V(t)$ (Dispersionsspannung DV) aufweist (Abbildung 3.10).

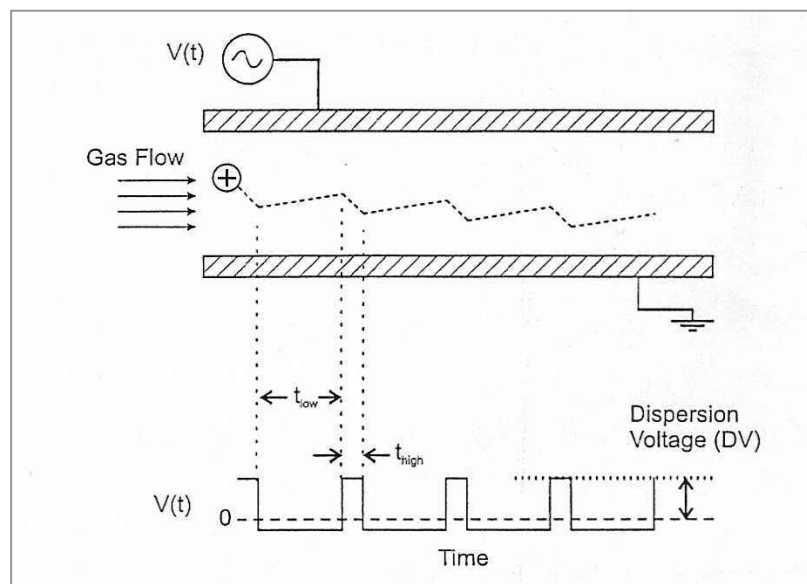


Abb. 3.10 Arbeitsprinzip des FAIMS

Die Wellenform des Potentials wird durch zwei Komponenten gebildet: kurze Hochspannung und lange Niederspannung. Die zusammengesetzte Spannungsänderung für einen Wellenform-Zyklus ist gleich 0. Wenn sich ein Ion (Typ A aus der Abbildung 3.9, leicht mit hoher Mobilität) -getragen durch einen Gasstrom- zwischen zwei parallelen Platten bewegt, braucht das Ion durch das Hoch-Feld eine längere Zeit als durch das Nieder-Feld, weil es durch die höhere Spannung stärker abgelenkt wird. Die Flugbahnänderung dieser Bewegung wird in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Wird an den Platten eine konstante, so genannte negative Kompensationsspannung CV angelegt, wird die Ablenkungsbewegung zwischen den Platten gestoppt. Weil die Ionenmobilität bei hohem Feld abhängig ist von unbekanntem Eigenschaften der Proben, werden sich nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von K_0 zu K erfolgreich parallel zu den Platten bei gegebener Kompensationsspannung bewegen. Daher ist FAIMS geeignet zur selektiven Ionen-Trennung.

Zusammenfassend zeigen FAIMS und IMS folgende Unterschiede:

- FAIMS ist ein Ionenfilter, der eine gute Selektion von Ionen verschiedener Struktur gewährleistet
- Bei IMS bewegen sich die Ionen axial zu dem angelegten elektrischen Feld. Bei FAIMS bewegen sich Ionen axial zur Gasflussrichtung aber senkrecht zum angelegten elektrischen Feld
- FAIMS arbeitet bei Raumtemperatur
- FAIMS mit zylindrischem Aufbau fokussiert die durchgelassenen Ionen

Bei FAIMS gibt es keinen Ionen-Verlust durch Diffusionsprozesse an den Wänden der Driftrohre. Daher ergibt sich eine höhere Detektionsempfindlichkeit als bei IMS ^{[16], [61], [68], [69], [70], [71], [72], [81]}.

3.2.3 IMS mit hoher Auflösung

Die IMS-Auflösung R wird gewöhnlich durch die Gleichung (3.15) beschrieben:

$$R = t_d / W \quad (3.15)$$

wobei t_d die Driftzeit in ms, und W die Ionenpulsdauer (gemessen bei der Hälfte des Intensitäts-Maximums) in ms ist.

Für das erste Ionenmobilitätsspektrum für Dimethylsulfoxid wurde 1970 die Auflösung von 30 ermittelt. Seitdem zeigen die meisten kommerziell erhältlichen IMS ein ähnliches Auflösungsvermögen. Heute typische Auflösungsvermögen für IMS sind z.B. 50 (AVM „advanced vapor monitor“, Graseby Dynamics, Ltd., Watford, Herts, WD25JX, U.K.) bzw. 50 bis 100 (PCP, 2155 Indian Road, West Palm Beach, FL). Eine niedrige Auflösung begrenzt das analytische Potenzial eines IMS. Deshalb werden neue Wege gesucht, um die Auflösung zu vergrößern.

Eine Verbesserung wird durch die Verlängerung der Driftröhre mit gleichzeitiger Erhöhung der elektrischen Spannung erreicht. Dass die Erhöhung der Spannung eine Vergrößerung der Länge der Driftröhre benötigt, liegt an folgenden Ursachen:

- Erhöhung der Spannung V ohne Verlängerung der Driftröhrlänge L führt zur Erhöhung des elektrischen Feldes E , weil gilt: $E = V / L$
- Bei einem IMS mit einem niedrigen elektrischen Feld ist die Ionengeschwindigkeit proportional zu dem angelegten elektrischen Feld. Die Durchführung der IMS-Messungen benötigt das Erhalten dieses Gleichgewichts unter einer Bedingung: das E/N-Verhältnis darf nicht größer als $1 \text{ bis } 2 * 10^{-17} \text{ [V cm}^2\text{]}$ sein, wobei $N = 2,46 * 10^{-19} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ bei 25°C und 1 Atm.
Das typische elektrische Feld liegt zwischen $246 \text{ und } 493 \text{ V/cm.}$

In ^[31] wird das Erreichen eines Auflösungsvermögens von 172 durch das Anlegen eines Potentials von 14000 V entlang der Driftröhre mit der Länge 63 cm und dem Druck von 500 Torr beschrieben.

In ^[61] werden verschiedene Wege aufgezeigt, um eine Verbesserung der Auflösung zu erreichen. Es ist die schon oben erwähnte Erhöhung der Spannung mit gleichzeitiger Verlängerung der Driftröhre, Erhöhung der Homogenität des elektrischen Feldes, Erhöhung der Detektionsgeschwindigkeit und die Senkung der Driftröhrentemperatur. Beim hier vorgestellten ESI-IMS/MS-System (Länge des Desolvationsbereiches 7,2 cm, Länge der Driftröhre 13 cm, Temperatur des Driftgases 250°C, Druck in der Driftröhre ~ 700 Torr, elektrisches Feld des Desolvations- und Driftbereiches 280 V/cm, Elektrospraypotential 4000 V, Driftgasgeschwindigkeit 800 ml/min) beträgt das Auflösungsvermögen bei der Untersuchung von Peptiden 57, 71 bzw. 78. In ^[82] wird mittels gleicher Einrichtung eine Auflösung von 80 erzielt. Dieses Systems wird erfolgreich angewendet zur Analyse der Zersetzungsprodukten von chemischen Kampfstoffen ^[10] bzw. bei Drogenuntersuchungen ^[65].

3.3 Kopplungssysteme

Die schnelle Ausweitung der Einsatzgebiete der IMS ist nicht nur der Änderung des Aufbaus der Messröhre mit neuen Gasflussmodifikationen und dem Verwenden anderer Ionisierungsquellen zu verdanken, sondern auch der Entwicklung verschiedener Kopplungs- und Kombinationsmöglichkeiten der IMS mit anderen Mess- und Probenezufuhrsystemen.

Im Zeitraum von 1970 bis 2002 sind folgende Kopplungssysteme in Verbindung mit IMS entstanden:

- **IMS als Detektor für chromatographische Trennmethode**
 - GC/IMS bzw. „Plasmachromatographie“(PC), GC/Photoionisation-IMS
 - SFC/IMS
 - HPLC/ESI-IMS

- **IMS als Interface zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer**
 - GC/IMS/MS

- **IMS als Ionisierungs-, Trennungs- und Fokussierungsquelle mit MS-Analyse**
 - Laser-Ionisation-IMS/MS
 - IMS/MS/MS
 - ESI-IMS/MS, SESI-IMS/MS
 - ESI-FAIMS/MS, ESI-FAIMS/QqTOFMS
 - ESI-(hohe Auflösung)IMS/MS

- **IMS mit Pyrolyse**

3.3.1 IMS als Detektor für chromatographische Trennverfahren

Schon die ersten kommerziell erhältlichen Geräte wie z.B. der Beta-VI Plasma Chromatograph (1970, Fa. Franklin GNO, West Palm Beach, FL., U.S.A.) werden als empfindliche Detektoren für Gaschromatographie eingesetzt. Dabei werden die gepackte Säule und die Kapillarsäule für die gaschromatographischen Untersuchungen von Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet ^[19]. Das auf diesem Wege entstandene Plasmagramm wurde als „neue Charakterisierung des GC-Peaks zusätzlich zur zeitgleichen Detektion“ betrachtet. Das Gaschromatograph-Plasmachromatograph (GC/PC) Interface System (Abbildung 3.11) erlaubt durch positive und negative plasmachromatographische Spektren die qualitative Identifikation von verschiedenen Untersuchungssubstanzen wie z.B. N-Alkylhalide ^[83], aliphatische N-Nitrosamine ^[84], normale Alkane ^[85], Phosphor-Ester ^[86] und Barbiturate ^[87] durchzuführen. In ^[88] wird die Verbesserung der Funktionsweise des GC/IMS durch Änderung des Gasflusses, Umbau der Driftröhre und Reduktion des Volumens der Ionisierungskammer erreicht.

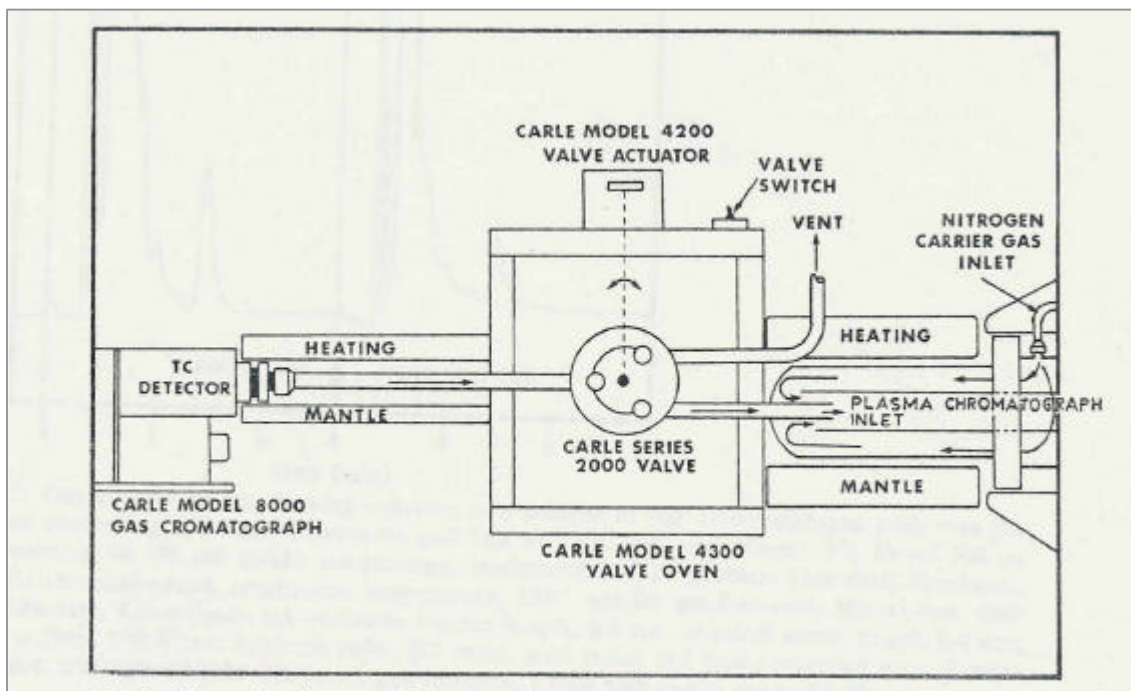


Abb. 3.11 Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Plasmachromatographen ^[83]

Eine effektive Kopplung eines Kapillar-Gaschromatographen mit einem Ionenmobilitätsspektrometer wird in ^[50] vorgestellt. Der neue Ionenmobilitätsdetektor (IMD) verfügt über eine modifizierte Messröhre und die Möglichkeit, die Standard- ⁶³Ni-Folie durch eine Niederdruck-Photoionisationslampe 10.0 eV Krypton (123,6 nm) zu ersetzen. Es werden Bestimmungen von Benzol, Naphthalin und tert-Butylbenzol durchgeführt und miteinander verglichen. Der Photoionisations-IMD als GC-Detektor erweist sich in bestimmten Bereichen für selektive Nachweise von Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht als besser geeignet im Vergleich zum IMD mit der ⁶³Ni als Ionisierungsquelle.

Karpas und andere diskutieren über qualitative und quantitative Aspekte der GC/IMS-Analyse von chlorierten und bromierten Alkanen und Alkenen in Stickstoff, Luft und der Mischung N₂/CO₂ in Luft ^[89]. Eine wesentliche Verbesserung der Bestimmungsgrenze des GC-IMS (bis zu <10 ppb) bringen speziell entwickelte, tragbare GC-IMS-Geräte „high speed automated vapor sampling (AVS)“ ^[90]. Eine Erhöhung der Selektivität bei der GC/IMS-Analyse von Gemischen aus 45 flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und 19 Organophosphorsubstanzen (OPC) wird in ^[91] erreicht durch den abwechselnden Einsatz von verschiedenen Zusatzgasen wie Luft, Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO). Sielemann stellt in ^[92] ein neues Kopplungssystem (Multi-Kapillar-Gaschromatograph mit einem IMS) zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen vor.

Rokushika und Hiroyaki diskutieren die Anwendung des IMS als Detektor bei der überkritischen Flüssigkeitschromatographie (SFC). Es wird ein SFC mit einem UV-Absorptionsdetektor und einem Ionenmobilitätsspektrometer gekoppelt (SCF/IMS), um Untersuchungen an einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Methyl-Estern durchzuführen ^[93]. Der Vergleich der zwei Systeme SCF/IMS und GC/IMS bezüglich Driftzeit und Mobilität bei der Drogenanalyse wird von Eatherton und anderen diskutiert ^[94]. In ^[95] wird das SFC/IMS Interface zur Trennung und darauf folgenden Analyse von Substanzen verwendet, die keine chromophore Gruppen haben und daher nicht mittels UV-Absorption detektiert werden können.

In ^[66] wird das erste Mal über den Einsatz der ESI-IMS (Elektrosprayionisation-Ionenmobilitätsspektrometrie) zur Detektion von HPLC-Trennungen berichtet. Dieses System ermöglicht die quantitative und selektive Analyse von flüchtigen und nicht chromophoren organischen Substanzen wie z.B. Carbohydraten.

Ein tragbares und völlig automatisiertes Pyrolyse-GC/IMS System wird an der **Universität Utah** „**Center for Micro Analysis and Reaction Chemistry (UUCMARC)**“ entwickelt ^[96]. Hier eignen sich die schnelle automatisierte Probensammlung, die Desorption/Pyrolyse und die anschließende GC/IMS-Analyse sehr gut zur Identifikation von biologischen Proben.

3.3.2 IMS als Interface zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer

In einem Alpha II Plasmachromatograph-Massenspektrometer wird das IMS unter dem Namen Plasmachromatograph als Interface zwischen GC und MS erfolgreich eingesetzt. Dieses System eröffnet neue Möglichkeiten für fundamentale Studien der durch Ionisierungsprozesse entstandenen Ionenmolekülcluster von DMSO ^[19], Alkoholen ^[97], p-Nitrophenol ^[98], Benzol, Hexachlorobenzol und 1-Chlorbutan ^[23].

3.3.3 IMS als Ionisierungs-, Trennungs- und Fokussierungsquelle für die MS-Analyse

Das kommerziell erhältliche IMS vom Typ Phemto-Chem 160 (Fa. PCP, Inc., West Palm Beach, Florida, U.S.A.) ist ein Beispiel für ein Interface eines IMS mit einem Quadrupol Massenspektrometer (IMS/MS). Dieses modifizierte Gerät nutzen Koalidtis und Lubman für die Durchführung von Vergleichsmessungen an Reihen von aromatischen Proben wie Benzol, Toluol, Anilin, Quinolin, Triazin, Pirazin, O-Oxylol, 1-Methylnaphthalin und Naphthalin. Die Ionenmolekülcluster der untersuchten Substanzen verlassen das IMS und gelangen durch ein Pinhole unter Vakuum in das MS für weitere Massenanalysen. Die Bestimmungen finden unter Austausch der Ionisierungsquellen (eine ^{63}Ni β -Folie und ein Nd:YAG Laser (4. Harmonische, 266 nm)) bei gleichzeitiger Änderung von 5 Arten des Driftgases statt ^[44]. Das IMS/MS-System wird zur Detektion von Drogen ^{[63], [99], [100]}, Explosivstoffen ^[101], zur Analyse von Arzneimitteln ^[102] und zu Nikotin-Bestimmungen ^[103] eingesetzt. Das IMS/MS-Interface hat sich gut zum Studium der positiven Ionenmobilitätsspektren von aliphatischen und aromatischen Aminen bewährt ^[104]. Die Kopplung eines TAGA 6000 Tandemmassenspektrometers (Fa. Sciex, Toronto, Ontario, Kanada) mit einem IMS wird erfolgreich für die chemische Charakterisierung von aus einem Probengenerator ausströmenden Explosivstoffen wie 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) eingesetzt ^[105]. Studien von positiven Ionenmolekülreaktionen mittels IMS-MS System sind in ^[106] diskutiert.

Ching Wu und andere untersuchen Peptide mittels einen ESI-IMS/MS-Systems ^[62]. Sekundär Elektrosprayionisation (SESI) wird erfolgreich in ^[73] zur Untersuchung von Drogen eingesetzt. Dabei zeigt SESI im Vergleich zu ESI für kleine flüchtige Moleküle eine höhere Ionisierungseffizienz.

In ^[81] wird über die erstmals verwendete FAIMS („High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry“) berichtet. Es wird die Kopplung mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (FAIMS/MS) und die anschließende MS-Identifikation des beobachteten FAIMS-Ausgleichsspannungsspektrums vorgestellt. Guevremont und andere beschreiben in ^[70] die Fokussierung der ionisierten Probenmoleküle mittels FAIMS und die Entwicklung einer unter Raumtemperatur und bei 760 Torr funktionierenden dreidimensionalen Ionenfalle.

In ^[68], ^[69], ^[72] wird ein ESI-FAIMS/MS-System zur Analyse von biologischen Proben verwendet. Eine andere Art des IMS/MS-Systems wird in ^[16] für Peptiduntersuchungen eingesetzt. Hier wird die Kopplung eines ESI-FAIMS mit einem Hybrid-Quadrupol-„time-of-flight“-Massenspektrometer (ESI-FAIMS/QqTOFMS) demonstriert.

Ching Wu und andere entwickeln eine Kopplung der Elektrosprayionisation (ESI) „High-Resolution“ Ionenmobilitätsspektrometer mit dem Quadrupol-Massenspektrometer ^[61] und zeigen die Anwendung dieses Systems zur Trennung von Peptiden ^[82] und die Identifikation der Zeretzungsprodukte von chemischen Kampfstoffen ^[10]. Matz und andere beschreiben in ^[64] die Möglichkeit der zweidimensionalen Trennungen von Aminosäuren durch die Verwendung der ESI-IMS (hohe Auflösung)/MS-Analyse.

Über eine neue Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit dem Triple Quadrupol Massenspektrometer (IMS/MS/MS) berichten Harden und Shoff ^[107]. Bei diesem Verfahren werden die Methylisocyanate (MIC) mit einem tragbaren Mini-IMS detektiert. Die parallelen Bestimmungen von MIC in einem IMS/MS/MS sind denkbar einfach. Nach dem Verlassen des IMS werden die Produkt-Ionen im ersten MS massenselektiert. Im zweiten MS finden die Fragmentierung und im dritten MS die anschließende Massenidentifizierung statt. In ^[71] wird ein IMS/MS/MS-System (Kopplung eines ESI-FAIMS-Systems mit einem Triple Quadrupol Massenspektrometer) zur Detektion von biologischen Proben eingesetzt.

Eine zusammenfassende Darstellung der Entwicklung der Kopplungsmöglichkeiten von Ionenmobilitätsspektrometrie mit massenspektrometrischen Analysemethoden für den Zeitraum von 1970 bis 2001 geben Collins und Lee in ^[108].

3.3.4 IMS mit Pyrolyse

Die Pyrolyse wird zur Probenvorbereitung bei der IMS-Analyse von festem Protein^[109] und biologischen Aerosolen^{[110], [96]} eingesetzt. Die Besonderheit dieser Anwendung liegt darin, dass die Pyrolyse in normaler Luftatmosphäre stattfindet. Das erlaubt u.a. die Durchführung von Analysen im Freien.

Für die Proteinbestimmung wird die Probe (0,5 mg) bei einer Pyrolysetemperatur von 700°C zersetzt und mit einem Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von 150 ml/h zur Corona-Entladungsquelle des IMS bei Raumtemperatur gebracht. Nach der Ionisierung wird die Probe zu einem Massenspektrometer zur anschließenden m/z-Analyse geleitet^[109].

Das 1997 beschriebene Pyrolyse/thermische Desorption-GC/IMS-System zur Analyse von biologischen Aerosolen verbindet völlig automatisiert Sammeln, thermische Desorption oder Pyrolyse mit schneller Echtzeitregistrierung der detektierten Substanzen^[110]. Diese Einrichtung besteht aus einem Teilchenkonzentrator, einer speziell ausgeführten thermischen Desorption/Pyrolyseeinheit, einem automatisierten Proben-Zuführsystem (AVS) und einem kommerziell erhältlichen, tragbaren GC/IMS. Das Arbeitsprinzip ist denkbar einfach.

Die Aerosole können mit einem gekoppelten Probenkonzentrator mit der Geschwindigkeit von 5 l/min oder direkt mit der Geschwindigkeit von 50 l/min mit Hilfe einer Membranluftpumpe angesaugt werden. Schutz gegen Verunreinigungen bietet ein 200er-Maschensieb aus Edelstahl. Die Partikel werden auf einem reinen SiO₂-Mikrofasernfilter gesammelt und mittels Pyrolyse/thermischer Desorption fragmentiert. Die Pyrolyseeinheit besteht aus einem Keramiksieb (64% offen) mit eingebautem Heizfaden. Das automatisierte Probeneinführungssystem (AVS) dient zur Injektion eines Teils der pyrolysierten Probe in die beheizte, kurze Kapillarsäule (80°C). Nach der Trennung in der Säule wird die Probe im IMS analysiert. Die Temperatur von AVC und IMS wird bei 100°C gehalten.

Bei einem anderen Pyrolyse–GC/IMS–System werden die Aerosole mittels eines kommerziell erhältlichen „Luft-zu-Luft“-Aerosolkonzentrators gesammelt ^[96]. Der Konzentrador ist mit einer Pyrolysequarzröhre gekoppelt. Die biologischen Proben werden auf eine Fritte innerhalb der Quarzröhre gebracht und bei 350°C pyrolysiert. Ein Teil des Pyrolysates wird mittels einer GC–Säule getrennt und mit dem getrockneten Luftstrom zum IMS zur anschließenden Analyse transportiert. Die Probe wird in einem Aerosolkonzentrator gesammelt und innerhalb von 5 s bis 120°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird 10 s gehalten und dann erfolgt die Pyrolyse (4 s Aufheizung bis 350°C und anschließend 5 s reine Zersetzung).

3.4 Chemometrische Auswertemethoden von IMS-Daten

Neue Anforderungen zur Optimierung der IMS-Bestimmungen bezüglich Signalauswertung, Detektionsempfindlichkeit, Verbesserung der Selektivität und anderer Einsatzmöglichkeiten führen zur zunehmenden Verwendung von statistischen und mathematischen Methoden.

Bei der IMS gibt es vier verschiedene Methoden, um elektrische Signale in Spektren umzuwandeln: „Single-scan“-(SS), „signal-averaged“-(SA), „scanning-second-gate“-(SSG) und Fourier-Transformations-(FT)-Methode. Die Fourier-Transformation wird benutzt, um das Mobilitäts-Interferogramm in ein normales IMS-Spektrum umzuwandeln. Diese Technik ermöglicht erstens die Erfassung von etwa 25% der die Driftröhre passierenden Ionen (bei SS-, SA- und SSG-Methode nur um 1%) und zweitens ein Minimum an Detektionszeit von etwa 10 s^[112]. Im Vergleich zur signal-averaged-Elektrosprayionisation-Ionenmobilitätsspektrometrie (SA-ESI-IMS) erlaubt die Fourier-Transformation (FT-ESI-IMS) die Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses und die Vergrößerung des Auflösungsvermögens^[58]. In^[113] wird die Fourier-Transformation zur Komprimierung der Messdaten herangezogen. Dabei werden die IMS-Daten zu 97% komprimiert, ohne die signifikante Information zu verlieren.

Die Verwendung zweidimensionaler „wavelet-transformation“ erlaubt die Komprimierung der IMS-Daten von mehr als 99% ohne Verlust der Spektreninformationen zu erzielen^[114].

Die Durchführung der qualitativen und quantitativen Auswertung von IMS-Spektren mittels Datenkonvolution wird durch modifizierte Jansson Algorithmen erreicht. Diese Technik erleichtert die Untersuchung des Einflusses von Feuchtigkeit, Temperatur, Konzentration und der Probenzusammensetzung auf die chemischen Prozesse^[57].

Die Anwendung der zweidimensionalen Korrelations-Analyse auf die IMS-Daten werden ausführlich von Harrington u.a. vorgestellt. Bei dieser Methode werden die Verhältnisse zwischen den Variablen im multivariaten Datensatz und ihr zeitliches Verhalten beim Anlegen einer Korrelationsfunktion visualisiert^[116].

Eine alternative Methode zur Bearbeitung größerer Datenmengen ist die „**simple-to-use-interactive self-modelling mixture analysis**“ (SIMPLISMA). Die Anwendung dieser Methode bringt eine viermal schnellere Datenverarbeitung als bei konventionellen analog-zu-digital Wandlern ^{[117], [118], [119]}.

In den letzten Jahren werden zunehmend unterschiedliche **neuronale Netze (NN)** zur Auswertung von IMS-Daten herangezogen.

1993 wird die Mustererkennung von Kunststoff-IMS-Spektren mittels eines „**artificial neural network**“ (ANN) durchgeführt ^[49]. Das „hyperprism neural network“ wird in ^[120] zur Interpretation von organischen Substanzen auf Basis von IMS-Spektren eingesetzt.

1994 werden qualitative Informationen durch Bearbeitung der IMS-Spektren von N,N-Dimethylformamid und HF mittels neuronaler Netze erhalten ^[121]. Das Training von NN für qualitative und quantitative Analysen von komplexen Mischungen erfolgt in weniger als 10 min ^[122].

1996 wird die erfolgreiche Anwendung des „cascade correlation“ neuronalen Netzes (CCN) zur Untersuchung von IMS-Spektren für die quantitative Analyse von VOC in ^[123] vorgestellt.

1999 wird das neuronale Netz zur Klassifikation von 3137 IMS-Spektren für 204 Substanzen mit unterschiedlichen Konzentrationen in chemische Klassen oder funktionelle Gruppen verwendet. Die Konzentrationsabhängigkeit kann dabei sehr gut zu Klassifizierungszwecken genutzt werden ^[124]. In ^[125] werden neue Möglichkeiten aufgezeigt, um das Verhalten des NN mit großen IMS-Datenmengen korrekt zu bewerten.

2001 NN wird zur Identifikation von Pestiziden erfolgreich eingesetzt ^[15].

2002 werden die multiple lineare Regression (MLR) und das „computational“ neuronale Netzwerk (CNN) benutzt, um die Vorhersage von Peptiden auf Basis von IMS-Daten durchzuführen ^[126].

4 Experimenteller Teil

4.1 Gerätebeschreibung

Der Aufbau der Py/IMS-Messanlage mit einer Verdünnungskammer ist in Abbildung 4.1 dargestellt:

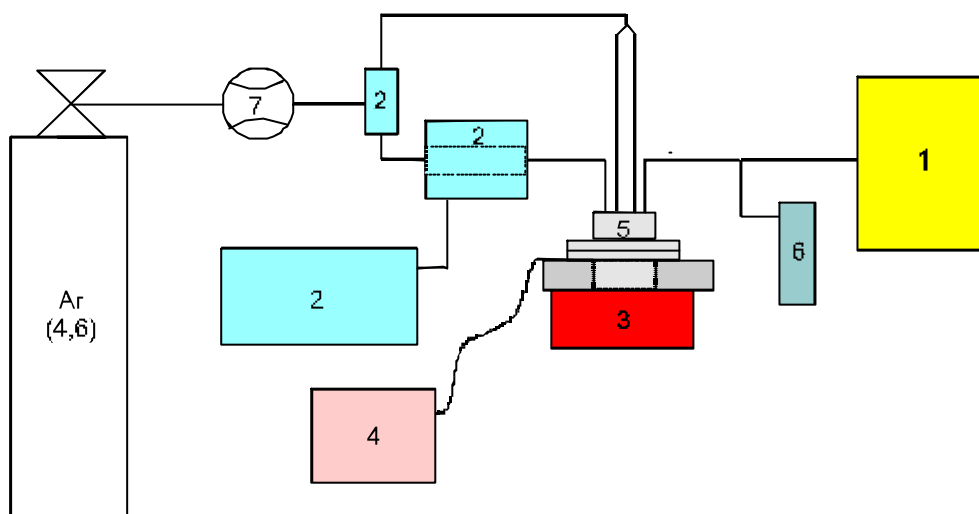


Abb. 4.1 Aufbau der Py/IMS-Messanlage

Legende zur Abbildung 4.1:

- 1 ein tragbares Ionenmobilitätsspektrometer für die online-Analytik von toxischen Verbindungen vom Typ RAID-1 IMS (Fa. Bruker Saxonia Analytik GmbH, Leipzig)
- 2 Pyrolyseeinheit (Fa. FISCHER technology GmbH, Bonn)
- 3 umgebaute Heizplatte Typ IKA – COMBIMAG RCT (Fa. Janke & Kunkel KG)
- 4 kompakter Mikroprozessorregler JUMOdTRON 16.1 B 70.3011 (Fa. M. K. Juchheim GmbH & Co, Fulda)
- 5 Verdünnungseinheit (Universität Duisburg)
- 6 Gastrockner
- 7 Klein-Durchflussmesser mit Glasmesskonden DK 800 (Fa. Krohne Messtechnik GmbH & Co. KG, Duisburg)

4.1.1 Ionenmobilitätsspektrometer

Das in dieser Arbeit verwendete RAID-1 (**R**apid **A**larm and **I**dentification **D**evice) Ionenmobilitätsspektrometer ist ein Gerät, das sowohl stationär als auch mobil eingesetzt werden kann. Das IMS ist 210 x 165 x 75 mm groß, hat ein Gewicht von 3 kg inkl. Batteriepack und ist ausgestattet mit einer radioaktiven ^{63}Ni -Ionisierungsquelle und einem Membraneinlass.

4.1.2 Curie-Punkt Pyrolysator

In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Bauteile des verwendeten Fischer Curie-Punkt-Pyrolysators Model 0316M aufgelistet.

Tab. 4.1 Liste der Bauteile der Pyrolysemesseinrichtung

Nr.	Zubehör	Beschreibung
1	CPP Hochleistungs-Generator Modell 0316M	Impulsleistung: ca. 1kW Abmessungen (h x b x t): 180 x 120 x 310 mm Netzanschluss: 220V, 50Hz, 10A
2	Pyrolysen-Zeitgeber	Digital einstellbar 0,1 – 9,9 Sekunden
3	Elektronischer Temperaturregler für Pyrolysekammerbeheizung	20°C – 250°C
4	Pyrolyse-Reaktor	Mit ca. 0,7 m Impulskabel, Aluminium-Gehäuse
5	Elektrisches Umschaltsystem für Trägergas	Drei-Wege-Magnetventil
6	Ferromagnetischer Probenträger	Ausführungsform B (Röhrchenform): Länge 85 mm, Außendurchmesser des Röhrchens 1,5 mm, Innendurchmesser 1,1 mm, Temperatur 255°C

Für diese Untersuchung wird ein umgebauter CPP – Injektor verwendet. Der Pyrolyse-Injektor (Abbildung 4.2) besteht aus einem Glasrohr (Länge 75 mm, innerer Durchmesser 4 mm, äußerer Durchmesser 6 mm) mit zwei Edelstahladaptern 6,4 mm auf 1/16“ (1,59 mm), Inlet aus Quarzglas und ferromagnetischem Probenträger. Das Pyrolyserohr befindet sich im Pyrolyse-Reaktor und wird mit dem 3Wege-Magnetventil und der Sammelkammer mittels Edelstahladapter und Dichtungsringen (Fa. Fischer technology GmbH, Bonn) gasdicht verbunden.

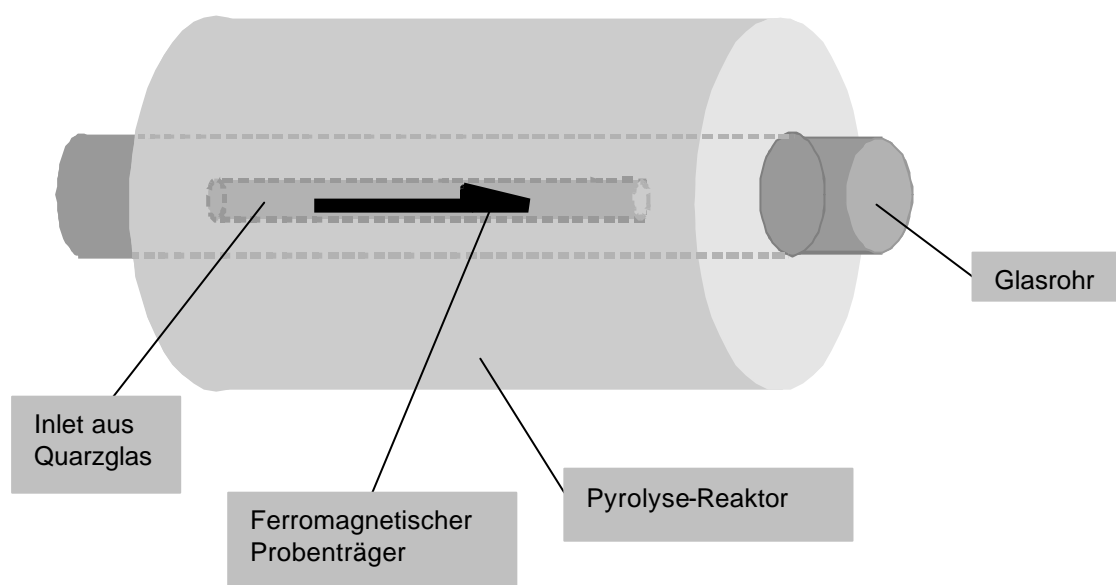


Abb. 4.2 Der Pyrolyse-Injektor

4.2 Aufbau der Verdünnungseinheit

Die Verdünnungseinheit besteht aus zwei miteinander durch Swagelok-Verschraubungen verbundenen Teilen: die Sammelkammer aus Edelstahl (Nr. 1.4301) mit dem Volumen von 0,007 Litern (Abbildung 4.3) und das Kopplungsteil für die Verbindung mit dem IMS (Abbildung 4.8).

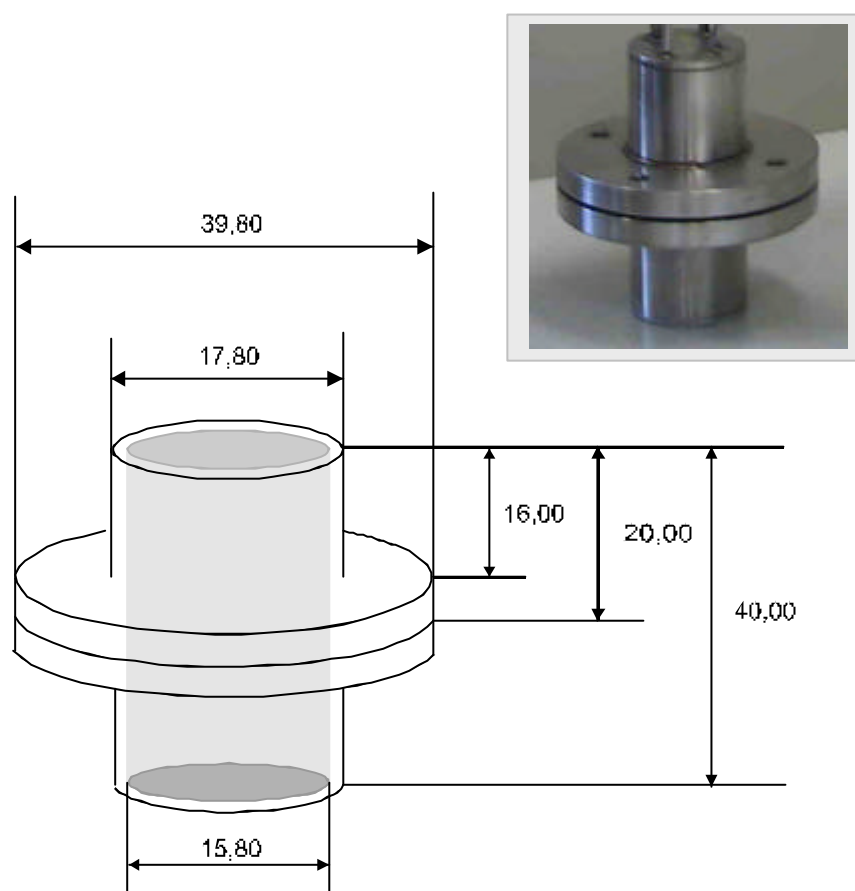


Abb. 4.3 Die Sammelkammer, Maße in mm

Der untere Teil der Sammelkammer wird in ein Aluminium-Gehäuse (Wärmeplatte) eingefügt. Die Kammer wird dann anschließend über eine Vitondichtung (Abbildung 4.6) mit der Wärmeplatte mit durchgehenden Schrauben gasdicht verbunden (Abbildung 4.4).

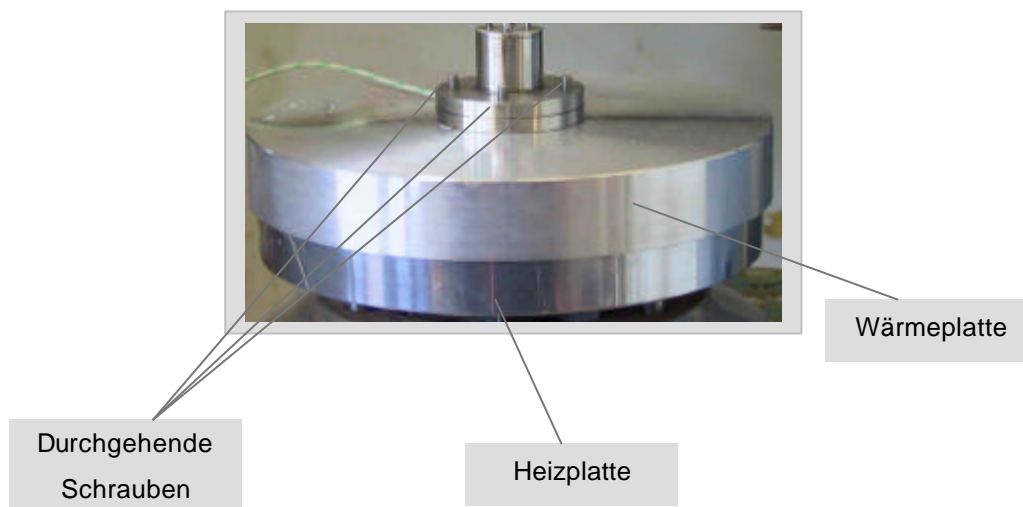


Abb. 4.4 Aufbau der Sammelkammer und Wärmevorrichtung

Das Schema der Probenzufuhr und -verdünnung ist in Abbildung 4.5 aufgezeigt.

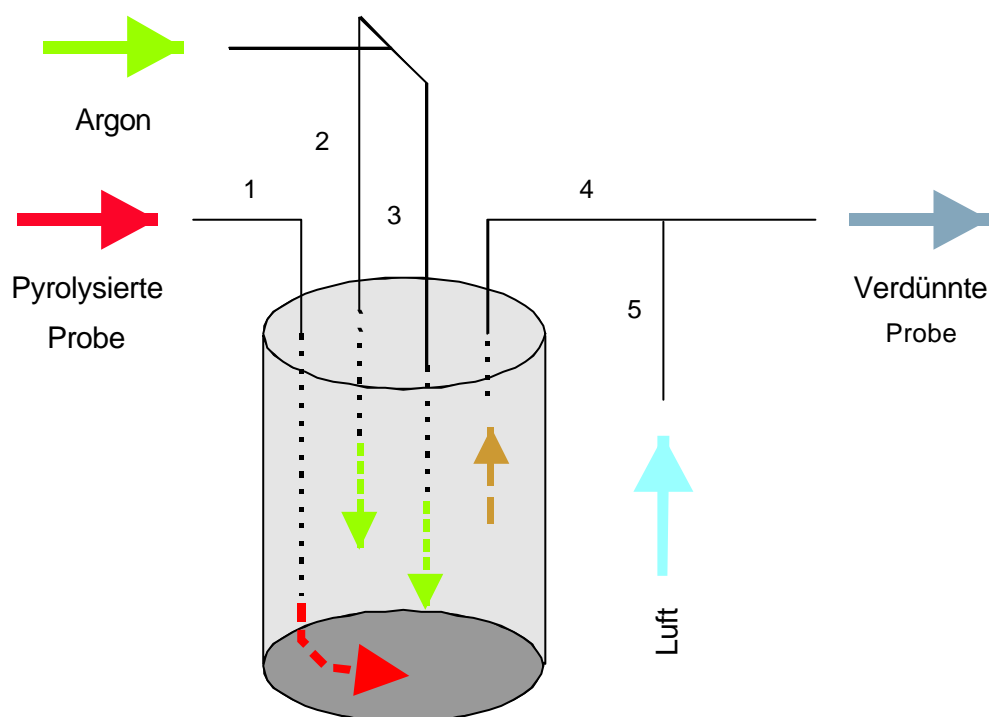


Abb. 4.5 Schema der Probenzufuhr und -verdünnung in der Sammelkammer

Die pyrolysierte Probe wird durch die Leitung 1 während des Messzyklus in die Zelle mit dem Trägergas eingebracht. Mittels Trägergasstrom aus den Leitungen 2 und 3 wird die Probe mitgenommen und in Leitung 4 weiter transportiert. Dort wird die pyrolysierte Probe mit getrockneter Luft aus Leitung 5 verdünnt.

Zur Kopplung der Probensammelkammer mit dem IMS wird ein Verbindungsstück verwendet (Abbildung 4.6). Um eine gasdichte Verbindung zu erzielen, ist der Staubfilter des IMS in das Verbindungsstück eingeschoben und mit Teflonband gedichtet. Der Innendurchmesser des Kopplungssteiles entspricht dem äußeren Durchmesser des IMS-Staubfilters.

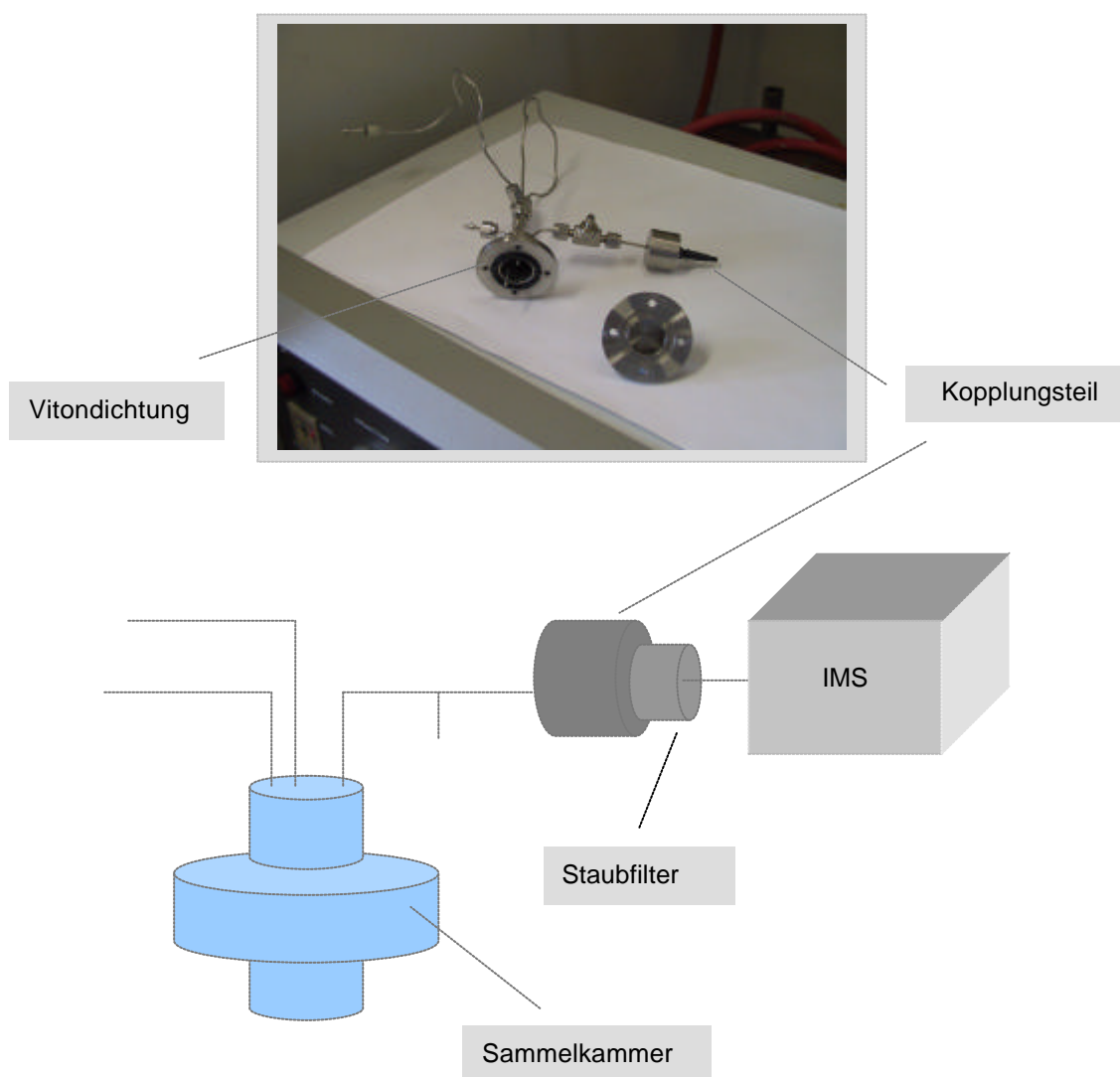


Abb. 4.6 Kopplung IMS mit der Verdünnungseinheit

4.3 Beschreibung des Messvorgangs

Die Pyrolyse der Proben bei 255°C erfolgte unter Ar-Schutzatmosphäre. Der zur Pyrolyse erforderliche Gasstrom musste durch ein geeignetes Verdünnungs- und Konditionierungssystem mit der Probennahme durch das IMS und dessen Gasströme in Einklang gebracht werden. Bei der Probenezufuhr werden die Automatisierung des 3-Wege-Magnetventils und das Saugprinzip des IMS berücksichtigt. Die Sauggeschwindigkeit des Ionenmobilitätsspektrometers ohne davor geschaltete Zusatzgeräte beträgt 417 ml/min (25 l/h). Wird angesaugte Außenluft durch einen Trockner geleitet, vermindert sich die Fließgeschwindigkeit auf 400 ml/min (24 l/h). Bei einer zusätzlichen Kopplung der Py-Einheit mit dem IMS reduziert sich die Fließgeschwindigkeit noch mal bis zu 367 ml/min (22 l/h).

Ablauf des Messvorganges:

Die Kunststoffproben werden mit einem Messer zerkleinert, gewogen und mittels eines Probenträgers in Röhrchenform in die Pyrolysekammer eingebracht. Die automatisierte Gasverteilung wird durch das 3-Wege-Magnetventil gewährleistet. Nach Start der Pyrolyse strömt das Trägergas mit der Geschwindigkeit 10 ml/min durch die Pyrolysekammer und leitet die pyrolysierten Substanzen durch die Leitung 1 in die Verdünnungszelle, wie in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt. Nach sieben Sekunden findet die Umschaltung des Trägergasstromes statt und Argon fließt durch die Leitung 2. Das Trägergas nimmt die pyrolysierte Probenmenge aus der Sammelkammer mit und transportiert sie in Leitung 3, wo sie sich mit der angesaugten, getrockneten Außenluft vermischt. Anschließend wird die verdünnte Probe mit einem Gasfluss von 367 ml/min in das Ionenmobilitätsspektrometer transportiert.

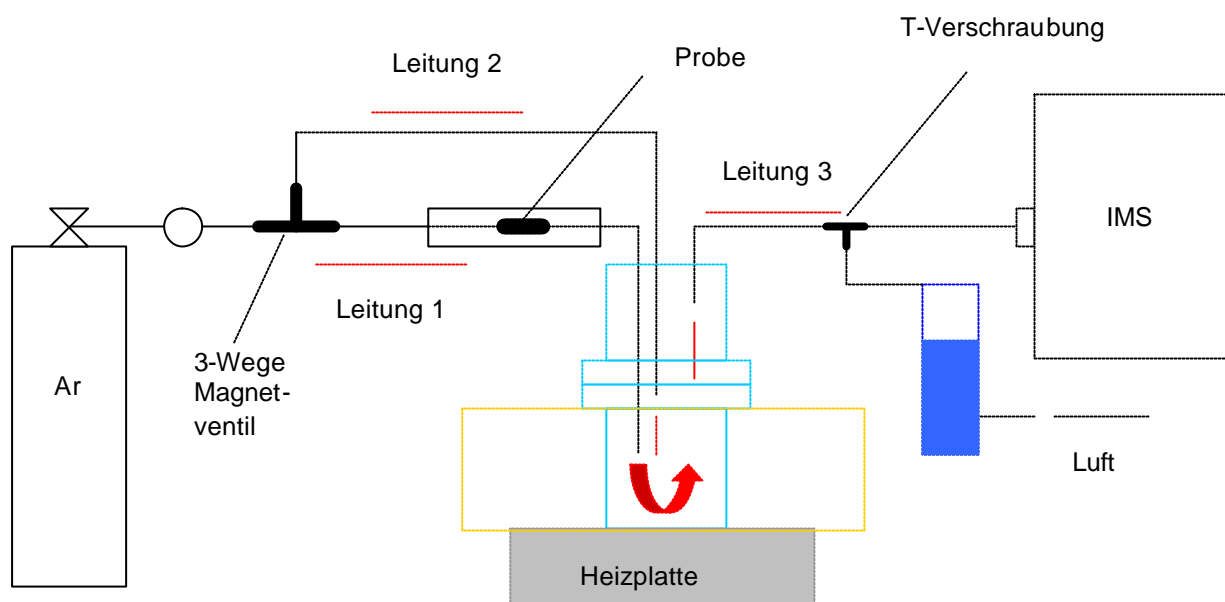


Abb. 4.7 Blockdiagramm des Py/IMS

Nach Durchführung der Analyse wird das System gereinigt. Die Sammelkammer wird an der T-Verschraubung vom IMS getrennt (Abbildung 4.8) und zwischen 10 und 30 Minuten mit Argon gespült.

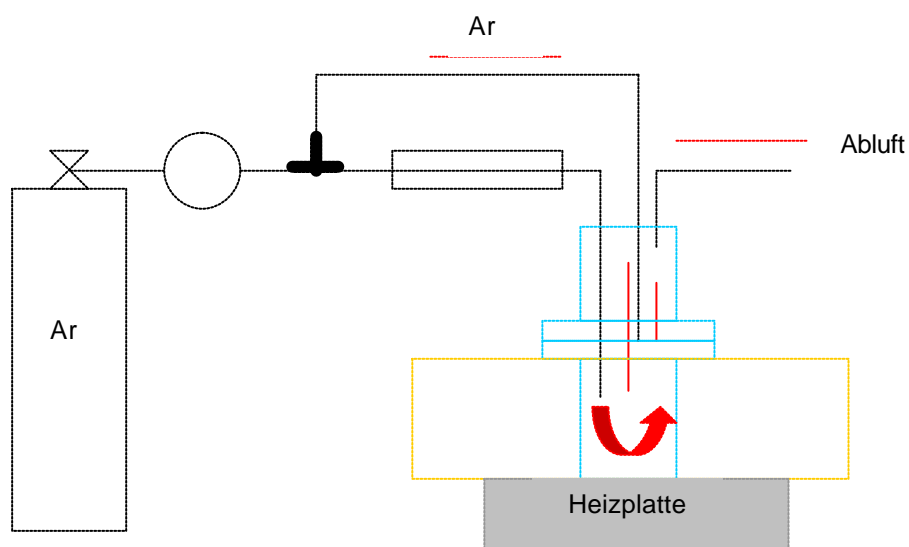


Abb. 4.8 Reinigung der Sammelkammer

Zum Säubern wird das IMS mit getrockneter Luft gespült (Abbildung 4.9).

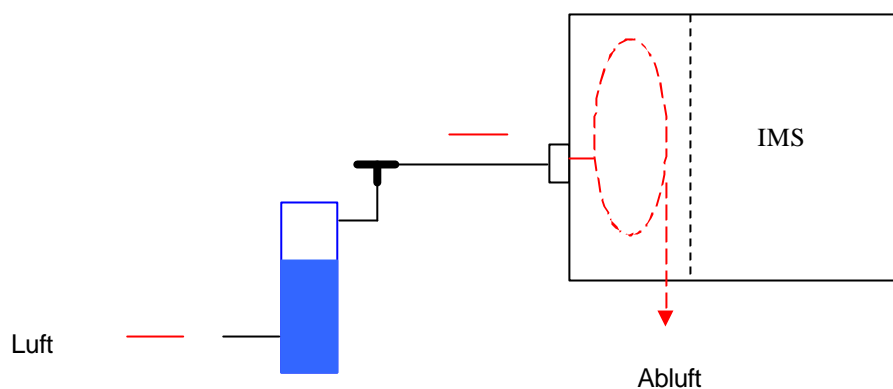


Abb. 4.9 Reinigung des IMS

Nach Beendigung der Messreihe werden alle Leitungen der Verdünnungseinheit mit einem organischen Lösungsmittel im Ultraschallbad gereinigt und getrocknet.

4.4 Verwendete Software und Auswertemethoden der multivariaten Analyse

Zur Datenanalyse der erhaltenen Messergebnisse wurde die Software „Teach/Me“ von H. Lohninger (Springer Verlag, 2001) ^[127] verwendet. Diese Software bietet die verschiedenen mathematischen und grafischen Hilfsmittel zur Darstellung und Interpretation von Daten, um die inneren Verbindungen in der Struktur der Daten aufzuzeigen.

Die zu untersuchenden Daten werden in Form einer Matrix gespeichert (interne Daten). Die Zeilen der Datenmatrix enthalten die Objekte (Proben), die Spalten beschreiben die Variablen (Merkmale). Durch 3D-Rotation werden die Daten visualisiert und anschließend mittels Clusteranalyse und neuronalen Netzen interpretiert. Abbildung 4.10 stellt die Vorgehensweise der Datenbearbeitung dar.

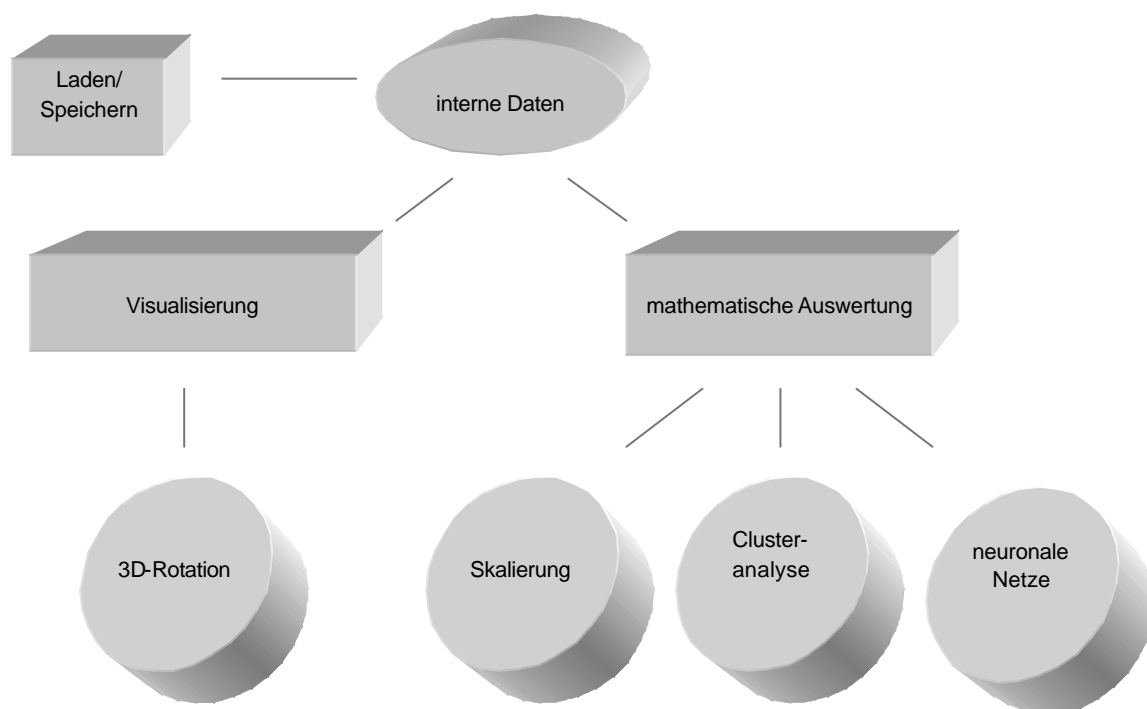


Abb. 4.10 Schema der Datenanalyse mit dem Programm „Teach Me“

4.4.1 Clusteranalyse

Als erste Methode für die Auswertung der Daten wird die Clusteranalyse verwendet. Sie erlaubt durch eine Reihe von Algorithmen die Strukturen (Cluster) in höherdimensionalen Daten zu finden^[128]. Dabei werden die Distanzen der Objekte in einem Cluster möglichst gering gehalten. Der Abstand zwischen den Clustern bleibt nach multivariater Distanz jedoch groß. Das Clusterverfahren ermöglicht die Beantwortung folgender Fragen:

- Wie viele Gruppen (Cluster) können in dem zu untersuchenden Datenmaterial entstehen?
- Welches Objekt gehört zu dem jeweils gebildeten Cluster?
- Wie ähnlich oder unterschiedlich sind die Cluster im Vergleich untereinander?

Die Clusteranalysemethoden können in zwei am häufigsten benutzte Gruppen aufgeteilt werden:

- Hierarchische Clusteranalyse
- Nicht hierarchische Clusteranalyse.

Das Prinzip der hierarchischen Clusteranalyse, die für die Datenauswertung eingesetzt wird, ist einfach. Am Anfang werden so viele Cluster wie Datenobjekte gebildet. Dann fusionieren zwei Cluster mit dem kleinsten Abstand, um die Zahl der Cluster um eins zu verringern. Die dadurch veränderte Distanzmatrix für die verbleibenden Cluster wird neu berechnet. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis alle Objekte und Gruppen (Cluster) zu einem einzigen Cluster zusammengelegt werden. Auf diese Weise erhält man durch die Aufzeichnung der Abstände der gebildeten Gruppen das Dendrogramm.

Die Qualität der hierarchischen Clusteranalyse wird durch das verwendete Distanzmaß und Fusionierungs-Algorithmen bestimmt. Für diese Auswertung der Messdaten wird als Fusionierungs-Algorithmus die Methode nach Ward und als Distanzmaß die Euklidische Distanz zur Durchführung der Clusteranalyse verwendet. Die Tabelle 4.2 enthält die Beschreibung dieser Merkmale.

Tab. 4.2 Charakteristik der verwendeten Merkmale der Clusteranalyse^[128]

Bezeichnung	Charakteristik	Eigenschaften
Euklidische Distanz		Geometrischer Abstand
Methode nach Ward	Bildung des Clusters, bei dem die Gesamtvarianz (beim Einsatz von quadrierten euklidischen Distanzen) am geringsten ansteigt	Reale Struktur des Datensatzes wird gut wiedergegeben, wenn die Cluster eine vergleichbare Größe besitzen

4.4.2 Neuronale Netze

Die nächste multivariate Methode, die bei dieser Untersuchung eingesetzt wird, ist die Methode der neuronalen Netze. Dieses Auswerteverfahren verbindet die Schnelligkeit konventioneller Rechner mit der Funktionsweise, die dem menschlichen Gehirn beziehungsweise der netzwerkartigen Struktur der Nervenverbände ähnlich ist. Diese Methode erlaubt die mentalen Fähigkeiten der Menschen wie z.B. Lernen von Beispielen, Abstrahieren und schnelle Erkennung von komplizierten Mustern auf die Lösung von Problemen im wirtschaftlichen Anwendungsbereich wie Vorhersagen, Mustererkennung und –vervollständigung und Klassifizierungsaufgaben anzuwenden^{[129], [130]}.

Die neuronalen Netze werden nicht wie gewöhnliche Programme erstellt, sondern dank ihrer Lernfähigkeit trainiert. Dieser Lernvorgang anhand von Daten ermöglicht die Generalisierung (die Übertragung auf neue, unbekannte Problemfälle). Damit wird die Möglichkeit geschaffen, die Ähnlichkeiten mit trainierten Mustern zu erkennen und anschließend auszuwerten.

Die künstlichen neuronalen Netze weisen folgende Eigenschaften auf:

- Erkennung und Anpassung an veränderte Objekte
- Die Möglichkeit des Einsatzes in parallelen Rechnersystemen
- Das Adaptionsverfahren führt zur Selbstorganisation
- Nicht empfindlich gegen verrauschte Daten

In Tabelle 4.3 sind die verschiedenen Arten von neuronalen Netzen zusammengefasst:

Tab. 4.3 Die zurzeit vorwiegend verwendeten Arten von neuronalen Netzen^[129]

Abkürzung	Netzwerktyp
ADALINE	Adaptive Linear Neural Element
ART	Adaptive Resonant Theory
AM	Associative Memory
BAM	Bidirectional Associative Memory
Boltzmann	Boltzmann Machine
BSB	Brain-State-in a-Box
CCN	Cascade Correlation
CPN	Counter Propagation
GRNN	Generalized Regression Neural Network
LVQ	Learning Vektor Quantisation
RBF	Radial Basis Function
RNN	Recurrent Neural Networks
SOFM	Self-Organizing Feature Map
MLFF mit BP	Multiplayer Feedforward Backpropagation

Die Software „Teach/Me“ bietet die Möglichkeit, die Datenauswertung mittels neuronalen Netzen von Typ „**R**adial **B**asis **F**unction Netzwerk (RBF)“ durchzuführen. RBF gehört zu den Signal-Übertragungs-Netzen. Es bedeutet, dass ein Eingangssignal in ein Ausgangssignal mit möglicher Dimensionsänderung übergeht. Das RBF-Netzwerk (Abbildung 4.11) besteht aus drei Schichten: Eingabe-, Ausgabe- und versteckter Schicht.

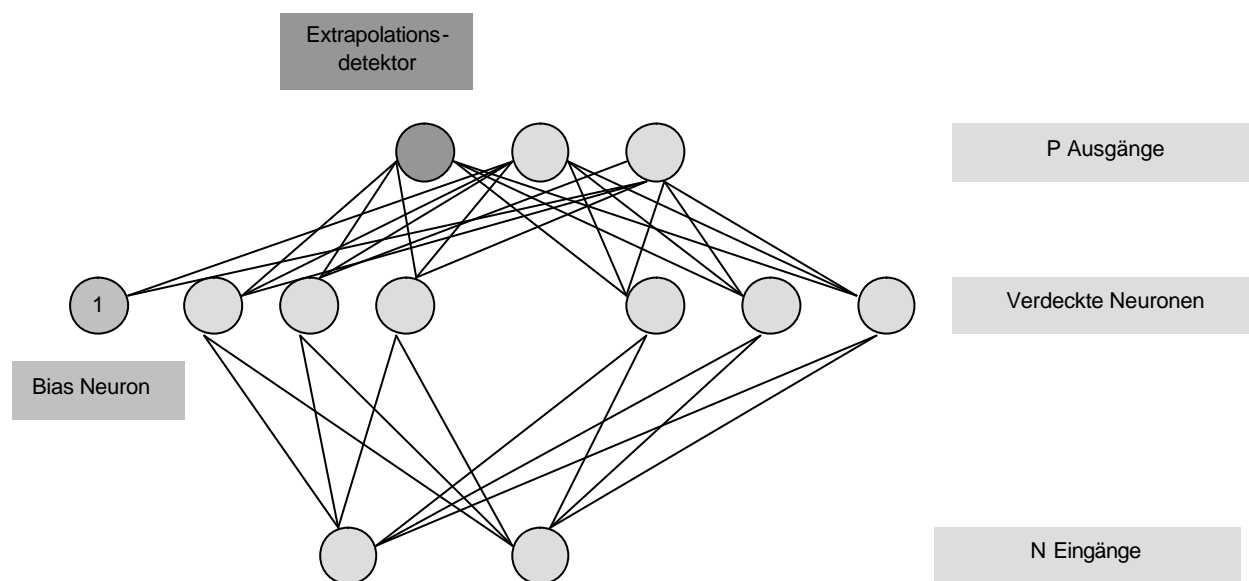


Abb. 4.11 Aufbau des RBF-Netzwerkes ^[127]

Die Eingangsschicht verteilt die Eingabedaten an die versteckten Neuronen. Das versteckte Neuron hat eine nicht lineare Transferfunktion, die den Gauß'schen Peak beschreibt. Die Ausgangsneuronen haben im Gegensatz zu versteckten Neuronen eine lineare Transferfunktion. „Die Ausgangsschicht eines RBF-Netzwerks kombiniert die Kernfunktion aller versteckten Neuronen mit einer linear gewichteten Summe dieser Funktionen“ ^{[127], [130]}.

Die Form der Gauß'schen Funktion hängt von R- und S-Parametern ab. Der Parameter R bestimmt die Spitzenform der Basisfunktion. Wenn $R = 0$ ist, dann nimmt die Kurve die Glockenform einer klassischen Gauß-Funktion an (Abbildung 4.12). Je größer der R-Parameter ist, desto mehr nimmt die Spitze eine flächige Form an. Der S-Parameter bestimmt die Steigung der Basisfunktionen. Die Qualität des RBF-Netzes hängt von der Form der Gauß-Funktionen der jeweiligen versteckten Neuronen ab.

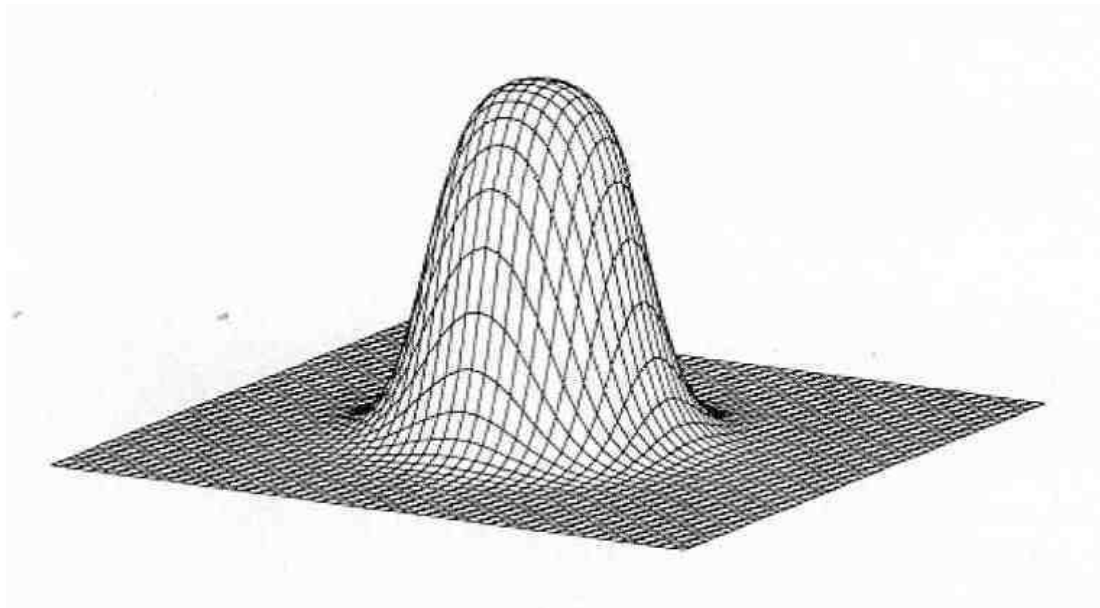


Abb. 4.12 Die Gauß'sche Funktion ^[127]

Abbildung 4.13 veranschaulicht die Möglichkeit des RBF-Netzwerkes als Kernschätzer bei Änderung der oben beschriebenen Parameter. Das hier dargestellte Netzwerk besteht aus fünf versteckten Neuronen.

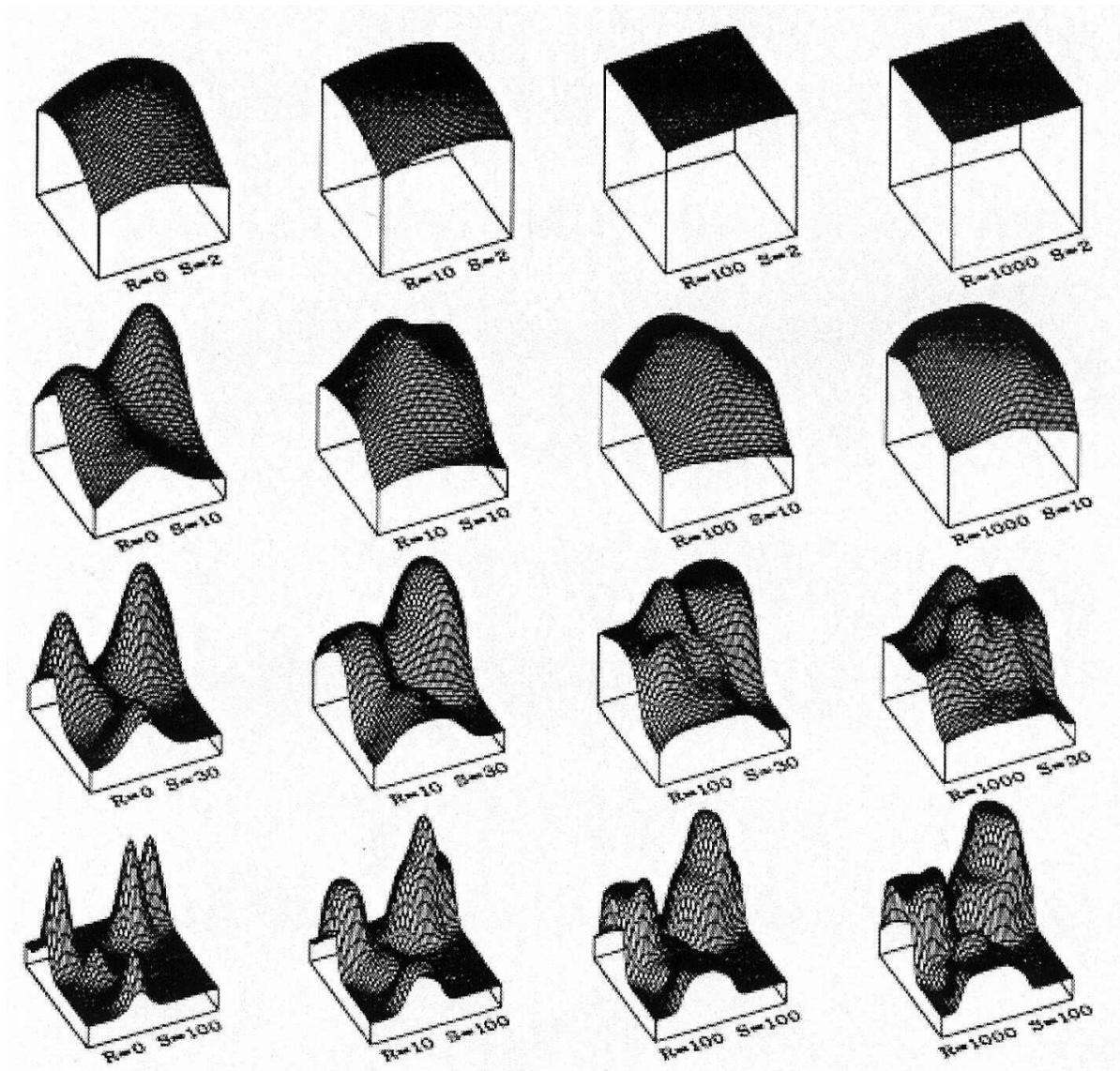


Abb. 4.13 Abhängigkeit der Response-Funktion von den S- und R-Parametern^[127]

5 Optimierung der Messbedingungen

Die Optimierung der Messbedingungen wurde anhand einer Polymethacrylsäuremethylester (PMMA)-Probe durchgeführt. Um die Versuchsbedingungen optimieren zu können, sollte mindestens eine mit guter Reproduzierbarkeit messbare Größe gefunden werden, bei der durch das Variieren der Messparameter ein optimaler Wert (Maximum) bestimmt werden kann. In dieser Arbeit werden vier solche zu optimierende Zielgrößen ausgesucht. Die ersten zwei sind die Mittelwerte der PMMA-Intensität in [pA] bei den K_0 -Werten $1,81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Abbildung 5.1). Zur Auswertung werden jeweils die Spektren bei Scan-Zeiten von 10, 20 und 30 s verwendet.

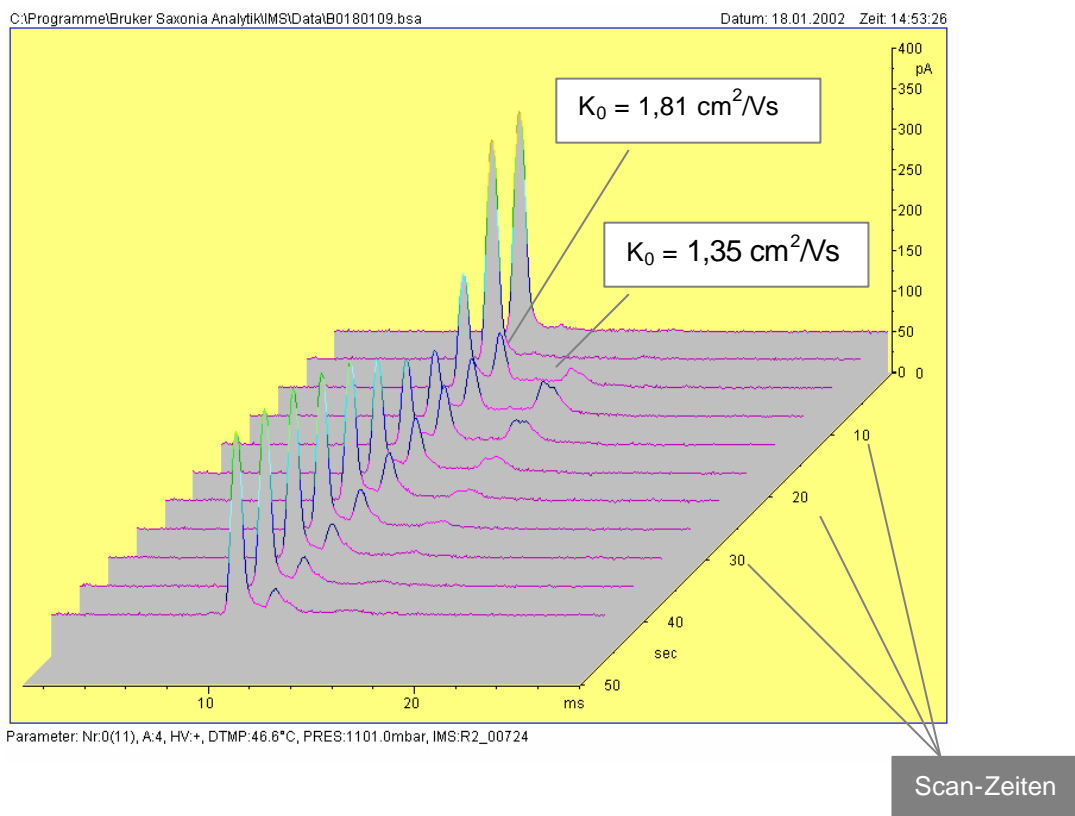


Abb. 5.1 Spektrenreihe von PMMA

Die dritte und vierte Zielgröße sind die Mittelwerte der PMMA-Intensität [r.Peak] bei den K_0 -Werten 1,81 cm^2/Vs und 1,35 cm^2/Vs . Der Mittelwert der zu optimierenden Größen wird jeweils nach folgendem Schema ermittelt (Abbildung 5.2):

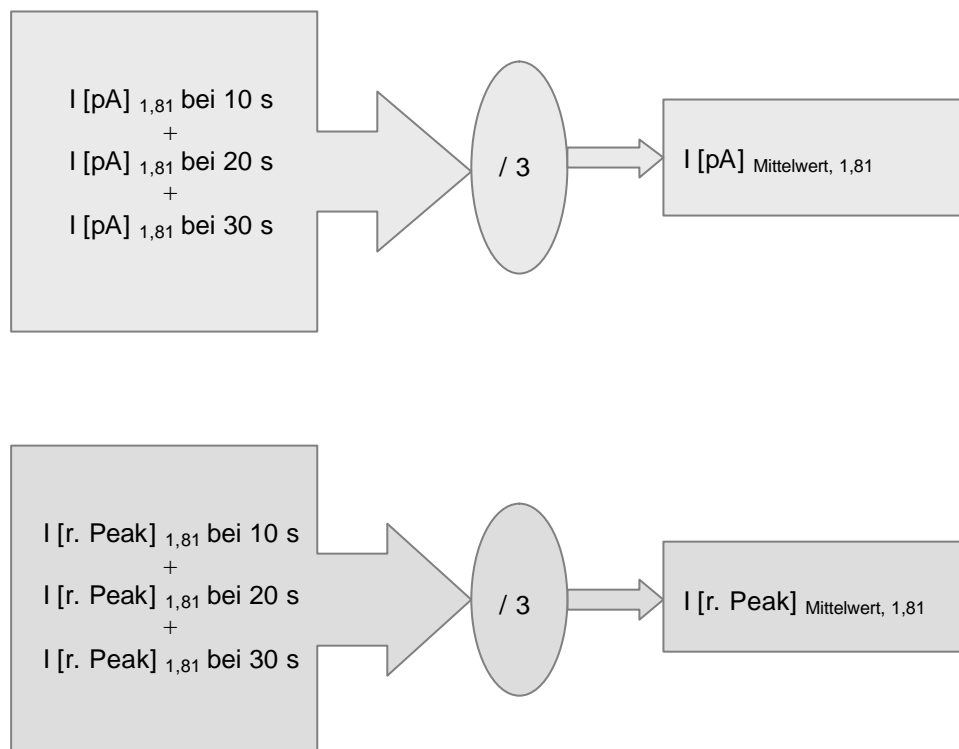


Abb. 5.2 Die Berechnung der Zielgrößen für PMMA-Peak beim K_0 -Wert von 1,81 cm^2/Vs

Um alle möglichen Einflüsse auf die Messqualität herauszufinden, werden folgende Parameter untersucht:

- Masse der Probe in mg
- Pyrolysedauer in s
- Temperatur der Verdünnungskammer in °C
- Durchfluss des Ar-Trärgases in ml/min

Die Masse der Probe wurde von 0,1 bis 0,2 mg variiert, die Pyrolysedauer ist von fünf bis neun Sekunden verändert, die Temperatur der Verdünnungskammer wird bei 40°C, 50°C, 60°C und 70°C konstant gehalten. Der Ar-Durchfluss wird stufenweise um 5 ml/min von 5 auf 20 ml/min erhöht. Die Messungen erfolgen mehrfach. Es werden insgesamt 42 Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tab. 5.1 Optimierung der Versuchsbedingungen für PMMA

Proben - bezeichnung	Masse [mg]	Pyrolyse- dauer [s]	Temperatur der Verdünnungs- kammer [°C]	Ar- Durchfluss [ml/min]	Zielgrößen			
					I _{1,81} [pA]	I _{1,35} [pA]	I _{1,81} [r. Peak]	I _{1,35} [r. Peak]
B029118	0,1	7	70	10	173,19	44,37	0,50	0,15
B030111	0,1	7	70	10	176,76	36,48	0,52	0,13
B0061214	0,2	7	70	10	151,23	35,05	0,47	0,13
B0061215	0,2	7	70	10	158,25	36,82	0,48	0,13
B0061200	0,1	5	70	10	140,63	25,54	0,42	0,09
B0061201	0,1	5	70	10	113,92	18,47	0,34	0,07
B0061202	0,1	5	70	10	115,12	24,44	0,35	0,09
B0061203	0,1	6	70	10	147,35	35,98	0,44	0,13
B0061204	0,1	6	70	10	118,77	26,34	0,36	0,10
B0061205	0,1	6	70	10	133,59	31,22	0,39	0,11
B0061209	0,1	8	70	10	132,72	26,62	0,40	0,09
B0061210	0,1	8	70	10	117,37	28,59	0,35	0,11
B0061211	0,1	9	70	10	124,12	31,57	0,38	0,12
B0061212	0,1	9	70	10	132,46	30,88	0,39	0,10
B0061213	0,1	9	70	10	149,64	30,94	0,43	0,11
B029116	0,1	7	70	5	102,70	23,36	0,29	0,07
B029117	0,1	7	70	5	163,90	35,36	0,48	0,13
B030119	0,1	7	70	5	136,29	24,42	0,41	0,09
B0301112	0,1	7	70	15	177,67	44,45	0,52	0,16
B003122	0,1	7	70	15	140,25	25,87	0,44	0,09
B003123	0,1	7	70	15	152,42	26,63	0,47	0,10
B030113	0,1	7	70	20	118,34	27,70	0,85	0,10
B003124	0,1	7	70	20	114,22	22,07	0,35	0,08
B003125	0,1	7	70	20	126,44	20,85	0,37	0,08
B003126	0,1	7	70	20	130,30	21,81	0,40	0,08
B0031210	0,1	7	50	10	119,71	18,16	0,36	0,07
B0031211	0,1	7	50	10	110,02	20,64	0,33	0,07
B0031212	0,1	7	50	10	150,15	35,13	0,45	0,12
B003127	0,1	7	60	10	100,22	17,42	0,30	0,07
B003128	0,1	7	60	10	146,02	28,13	0,44	0,10
B003129	0,1	7	60	10	150,33	31,17	0,44	0,11
B029111	0,1	7	40	5	117,89	23,86	0,35	0,09
B030113	0,1	7	40	5	181,04	29,78	0,54	0,11
B030114	0,1	7	40	5	79,84	14,85	0,23	0,05
B030115	0,1	7	40	5	118,41	18,29	0,35	0,06
B029112	0,1	7	50	5	98,87	20,79	0,29	0,07
B029113	0,1	7	50	5	127,90	23,84	0,37	0,08
B029116	0,1	7	50	5	102,70	23,36	0,29	0,07
B029117	0,1	7	50	5	163,90	35,36	0,48	0,13
B029114	0,1	7	60	5	137,56	27,20	0,40	0,10
B029115	0,1	7	60	5	107,61	23,72	0,31	0,08
B030118	0,1	7	60	5	113,01	23,12	0,34	0,08

Die Qualität der Resultate kann den Maximal-Werten der ausgesuchten Zielgrößen entnommen werden (rot und blau markierte Werte der Tabelle 5.1). Zur Feststellung wird das Programm „Teach/Me“ verwendet. Das Programm bietet die Möglichkeit, durch eine geeignete Gegenüberstellung der verschiedenen Spalten herauszufinden, bei welchen Parametern die Zielvariablen ihr Maximum erreichen. Die höchsten Werte der untersuchten Variablen werden markiert (Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4).

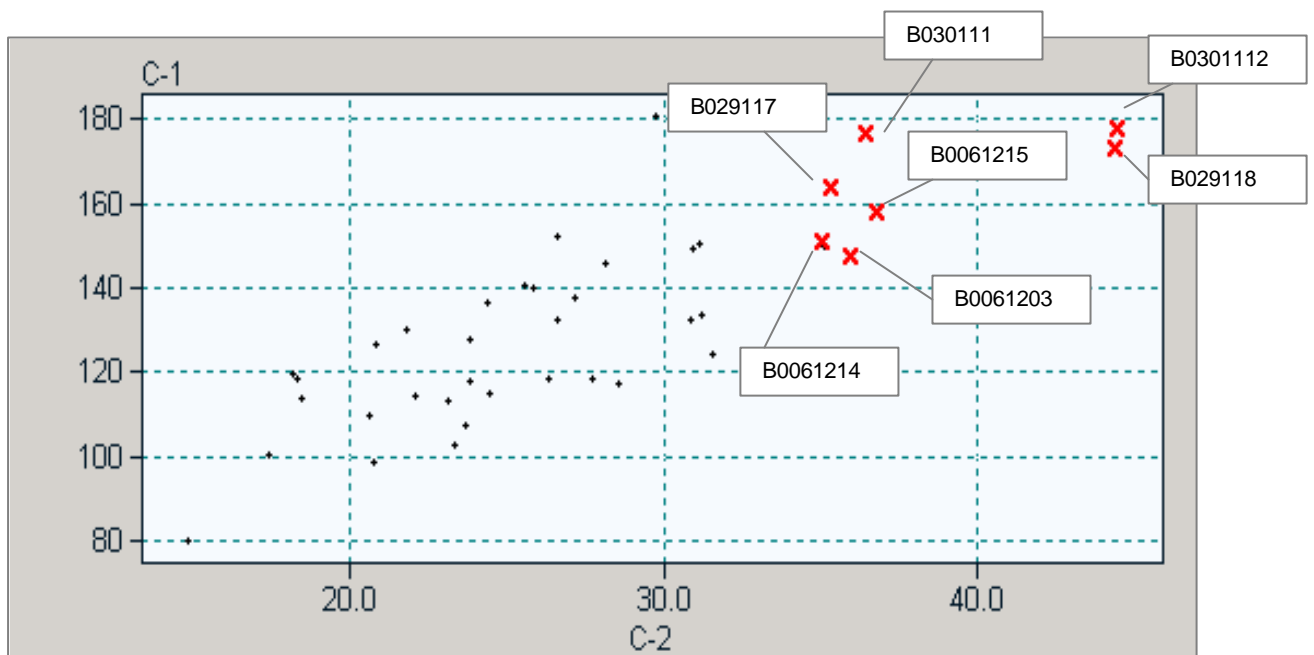


Abb. 5.3 Zusammenhang zwischen C-1 (I_M bei $K_0 = 1,81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [pA] und C-2 (I_M bei $K_0 = 1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [pA]

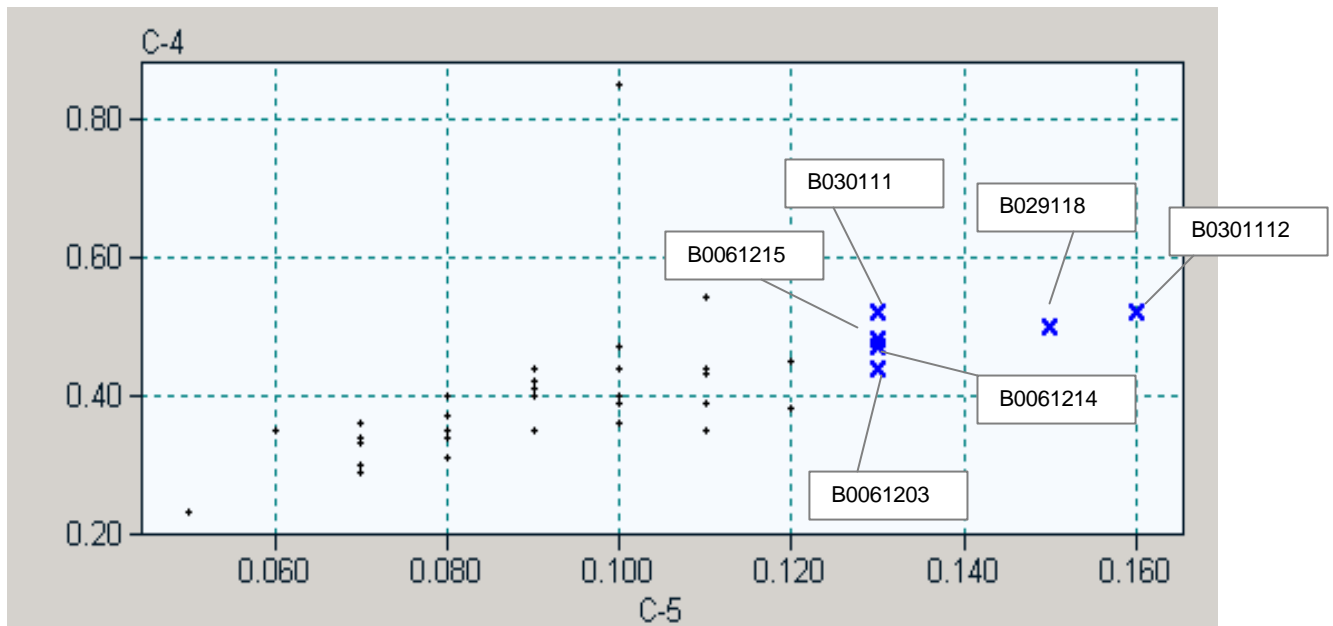


Abb. 5.4 Zusammenhang zwischen C-1 (I_M bei $K_0 = 1,81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [r. Peak] und C-2 (I_M bei $K_0 = 1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [r. Peak]

Die markierten Punkte aus der Grafik (rote Kreuze in Abbildung 5.3 und blaue Kreuze in Abbildung 5.4) erscheinen gleichzeitig in der Tabelle (5.1) als markierte Daten. Diese Markierungen erlauben den Rückschluss auf die optimierten Parameter, bei welchen die Zielgrößen ihr Maximum erreichen.

Alle vier ausgesuchten Zielvariablen zeigen ihre Maxima bei der Pyrolysedauer von 7 s, die Temperatur der Probekammer beträgt dabei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Ar-Durchfluss ist 10 ml/min . Die untersuchte Massenerhöhung der Probe hat zwar keinen Einfluss auf das Erreichen des optimalen Ergebnisses, führt aber zu längeren Spülzeiten bei der Reinigung des Systems. Deswegen werden weitere Messungen mit der Probenmasse von $0,1 \text{ mg}$ durchgeführt.

Die bei PMMA gefundenen Optimierungparameter werden bei der Untersuchung von weiteren ausgesuchten Proben beibehalten.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Liste der ausgewählten Kunststoffproben und Beschreibung der Auswertemethode

Die Leistungsfähigkeit des entwickelten Systems zur Kunststoffanalyse wird durch Messungen an einer Reihe von Kunststoffproben überprüft. Die Tabelle 6.1 enthält eine Liste von ausgesuchten Kunststoffproben.

Tab. 6.1 *Liste der für die Analyse ausgesuchten Proben*

lfd. Nr.	Name	Abkürzung
1	Polyurethan	PUR
2	Polymethacrylsäuremethylester	PMMA
3	Polyvinylchlorid	PVC
4	Polyamid	PA
5	Copolymer aus Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol	ABS
6	Polybutylenterephthalat	PBT
7	Polystyrol	PS
8	Polyethylen	PE
9	Polypropylen	PP
10	Polycarbonat	PC

Bei den Polyurethan-(PUR)-Schaumstoffmustern handelt es sich um vier Arten (Tabelle 6.2).

Tab. 6.2 Charakterisierung der vier PUR-Sorten

Name	PUR 2	PUR 1	PUR 3	PUR 4
Beschreibung	PUR-Ether		PUR-Ester	PUR-Integral-Formschaum
Flammschutzmittel	mit	ohne		
Auf der Basis von:	Toluoldiisocyanat Isomerengemische (2,4- und 2,6-TDI)			Diphenylmethan - 4,4' - diisocyanat (MDI) und Etherpolyol

Die PVC-Proben bestehen aus vier Mustern an Hart-PVC, die unterschiedliche Farben aufweisen (Tabelle 6.3).

Tab. 6.3 Unterschiedliche Sorten von PVC

Name	A0	A1	A2	A3
Farbe	weiß	beige	grau	rot

Bei dem Vergleich und der Auswertung der Spektren werden das Einzelspektrum (Abbildung 6.1), die 3-D Ansicht der Spektrenreihe (Abbildung 6.2), die 3-D Dichtedarstellung (Abbildung 6.3) und die Trenddarstellung (Abbildung 6.4) berücksichtigt. Die dadurch erhaltenen, zeitabhängigen, dreidimensionalen analytischen Informationen werden durch die Datenmatrizen mit charakteristischen Merkmalen beschrieben.

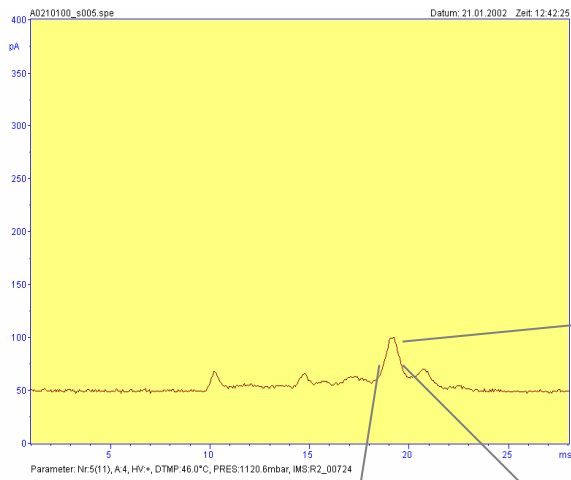


Abb. 6.1 Einzelspektrum von PVC (A0)

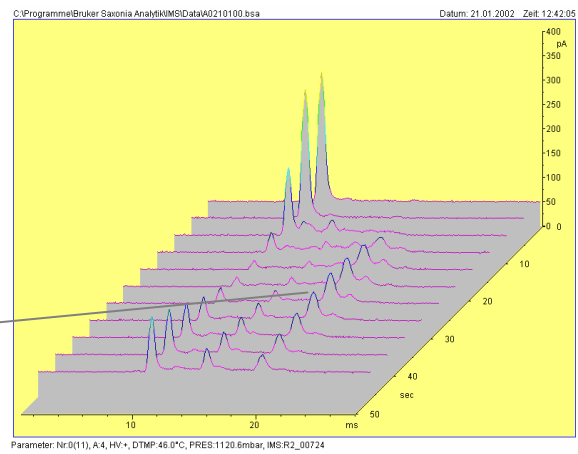


Abb. 6.2 3-D Ansicht der Spektrenreihe von PVC (A0)

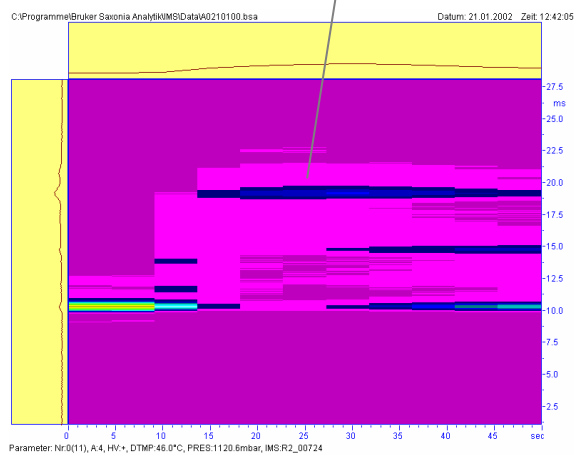


Abb. 6.3 3-D Dichte von PVC (A0)

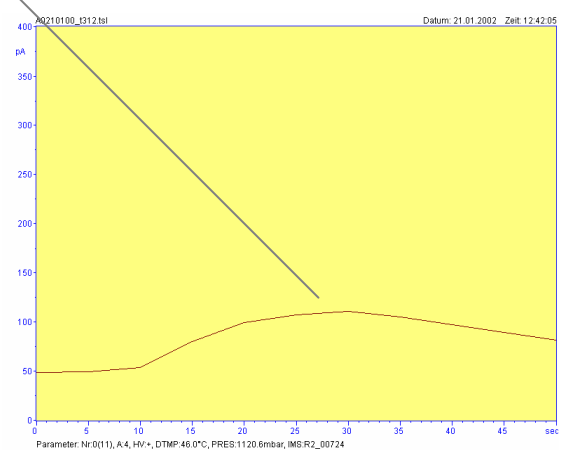


Abb. 6.4 Zeitverlauf (Trend) von PVC (A0) Peak_{max} bei $K_0 = 1,13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Diese Matrizen werden weiter den Prozeduren der multivariaten Datenanalyse unterzogen. Um bessere Strukturierung bei diesem Prozess zu erreichen, werden die Kunststoffmuster in fünf Gruppen unterteilt (Tabelle 6.4). In dieser Arbeit sind alle Auswertungen auf jeweils eine Gruppe bezogen.

Tab. 6.4 Gruppen der untersuchten Kunststoffproben

Gruppe 1	PUR 1	PUR 2	PUR 3	PUR 4
Gruppe 2	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A3)
Gruppe 3	ABS	PBT	PS	
Gruppe 4	PMMA	PA		
Gruppe 5	PE	PP	PC	

6.2 Reproduzierbarkeit der Driftzeit und Ionenmobilität

Die Präzision der Ergebnisse wurde durch Wiederholmessungen unter optimierten Bedingungen (s. Kapitel 5) überprüft. Es wurden Driftzeit und Ionenmobilität aus dem Reaktions-Ionenpeak der Luft (Abbildung 6.5) und zwei charakteristischen Peaks von PMMA (Abbildung 6.6) in positivem Modus ermittelt.

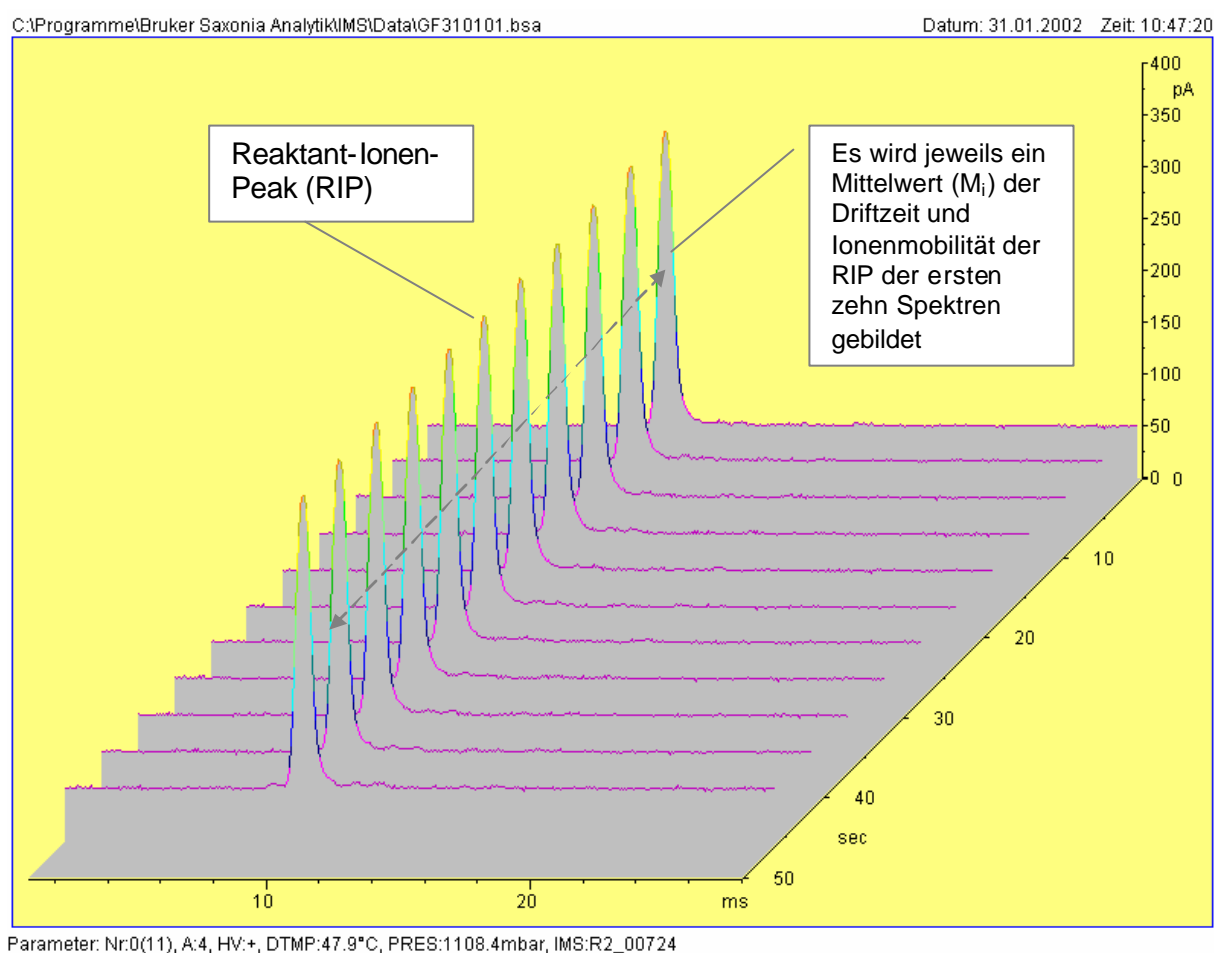


Abb. 6.5 Spektrenreihe von Luft, Pyrolyse ohne Probe, positiver Modus

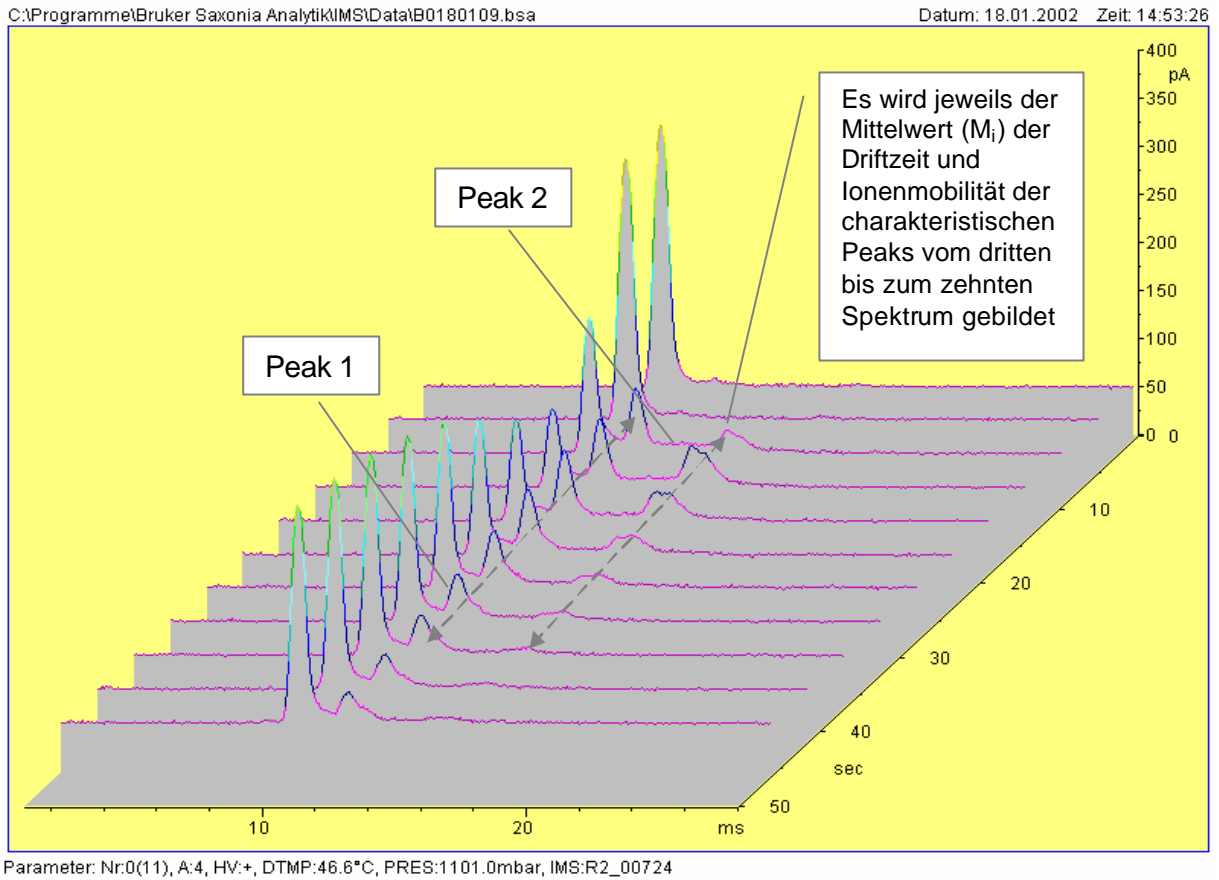


Abb. 6.6 Spektrenreihe von PMMA, positiver Modus

Zur Berechnung werden jeweils die Mittelwerte (M) der Driftzeit und Ionenmobilität der charakteristischen Peaks der ersten zehn Spektren der Luft- (Abbildung 6.5) und vom dritten bis zum zehnten Spektrum der PMMA-Spektrenreihe (Abbildung 6.6) ermittelt. Anschließend wird der Mittelwert (\bar{x}), die Standardabweichung (s) nach Formel (6.1) und die relative Standardabweichung (**relative standard deviation**, RSD) nach Formel (6.2) bestimmt.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (6.1)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (6.2)$$

Es bedeuten: \bar{x} - Stichprobenmittel, x_j - Stichprobe (entspricht M_j), N - Zahl der Messungen
Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tab. 6.5 Mittelwerte (M) der Driftzeit (t_{xxx}) und Ionenmobilität ($K_{0,xxx}$) der RIP von Luft und zwei Peaks von PMMA

Zahl der Messungen	$M_{t_{xxx}}$ (Luft)	$M_{t_{xxx}}$ (PMMA)		$M_{K_{0,xxx}}$ (Luft)	$M_{K_{0,xxx}}$ (PMMA)	
	t_{RIP} [ms]	t_{Peak1} [ms]	t_{Peak2} [ms]	$K_{0, RIP}$ [cm ² /Vs]	$K_{0, Peak1}$ [cm ² /Vs]	$K_{0, Peak2}$ [cm ² /Vs]
1	10.35	11.85	15.40	2.11	1.79	1.38
2	10.14	11.87	15.37	2.12	1.79	1.38
3	10.10	11.86	15.31	2.12	1.79	1.39
4	10.26	11.85	15.35	2.12	1.79	1.39
5	10.32	11.80	15.29	2.11	1.80	1.39
6	10.03	11.99	15.49	2.12	1.78	1.38
7	10.03	12.00	15.55	2.11	1.79	1.38
8	10.14	11.98	15.40	2.11	1.79	1.39
9	10.03	11.94	15.44	2.12	1.79	1.39
10	10.14			2.11		
11	10.10			2.11		
12	10.13			2.11		
13	10.03			2.12		
14	10.11			2.12		
\bar{X}	10.14	11.90	15.40	2.12	1.79	1.39
S	0.10	0.07	0.08	0.01	0.01	0.01
RSD	1.04	0.62	0.54	0.25	0.28	0.38

Das Ergebnis der Auswertungen zeigt, dass die Driftzeit des Reaktant-Ionen-Peaks von Luft mit einer Präzision von 1,0% und die beiden PMMA-Peaks mit einer Präzision von unter 1,0% gemessen werden. Die Reproduzierbarkeit der Ionenmobilität beträgt für RIP der Luft 0,25% und liegt bei beiden PMMA-Peaks unter 1,0%. Die ermittelte Messpräzision wird auch für die anderen gemessenen Kunststoffe unterstellt.

Abbildungen 6.7 und 6.8 veranschaulichen die Ergebnisse der Tabelle 6.5.

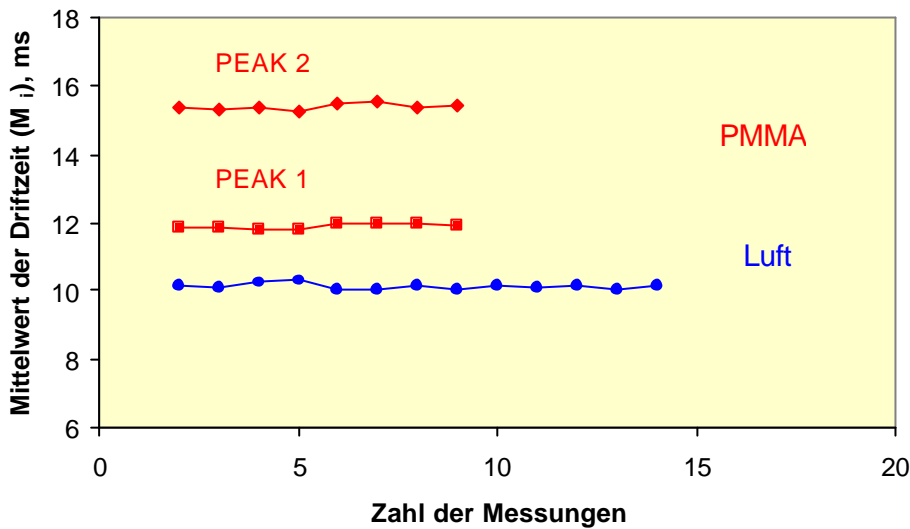


Abb. 6.7 Die Reproduzierbarkeit der Messung der Driftzeit von RIP von Luft und der beiden charakteristischen Peaks der PMMA-Probe

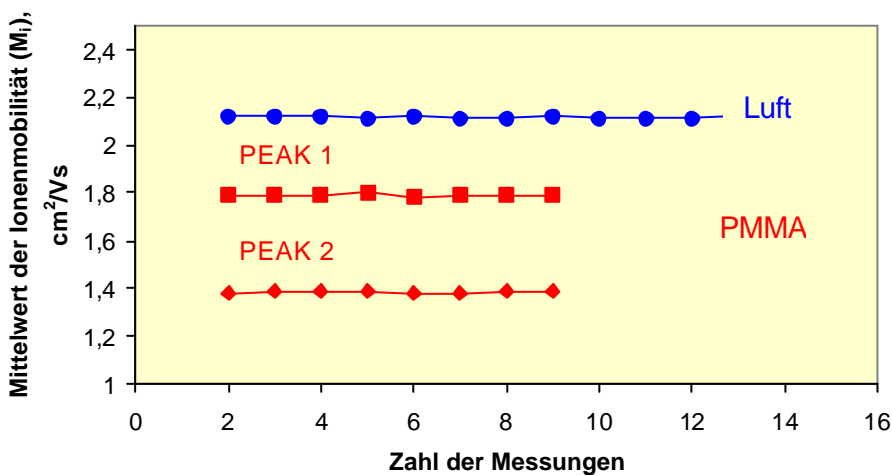
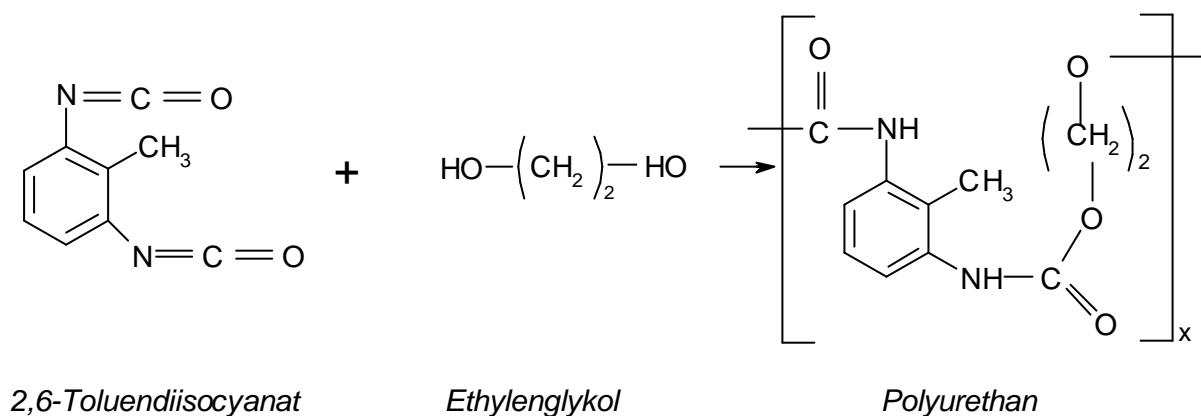


Abb. 6.8 Die Reproduzierbarkeit der Messung der Ionenmobilität von RIP von Luft und der beiden charakteristischen Peaks der PMMA-Probe

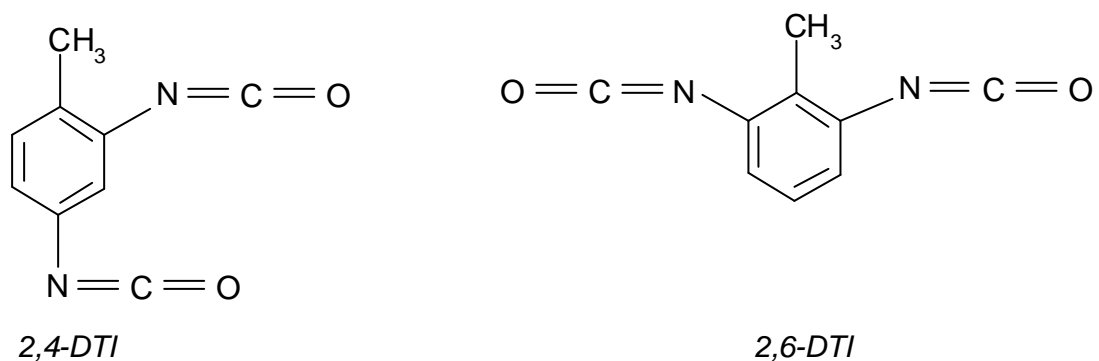
6.3 Vergleich der Messergebnisse der Kunststoffproben

6.3.1 Polyurethan (PUR)

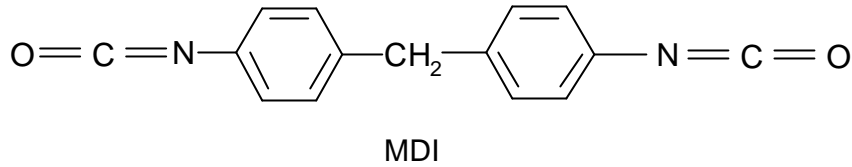
Die vernetzten Polyurethane werden durch Polyaddition von Di- oder Triisocyanaten und -OH-Gruppen produziert, z.B.:



Die in dieser Arbeit verwendeten PUR-Ether (PUR 1, PUR 2) und PUR-Ester (PUR 3) werden auf der Basis von Toluendiisocyanat (DTI) 2,4- und 2,6-Isomergemisch hergestellt.



Der Polyurethan-Integral-Formschaum wird aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und einem Etherpolyol gewonnen.



Während der Py/IMS-Analyse (Kapitel 4.3) werden die Polyurethanproben bei der Pyrolysetemperatur von 255°C zersetzt und im IMS detektiert. Als Ergebnis sind Spektrenreihen zu beobachten, die unterschiedliche Muster aufweisen (Abbildung 6.9).

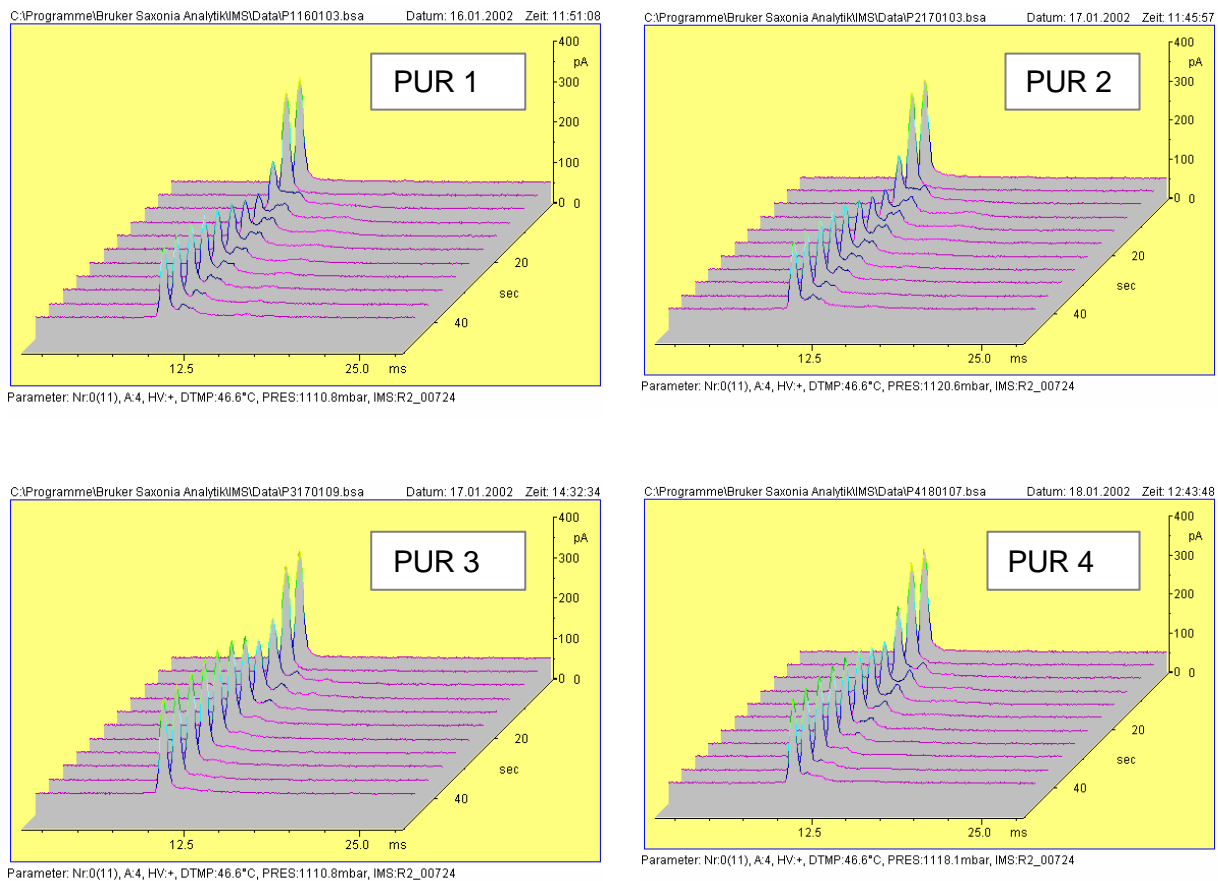
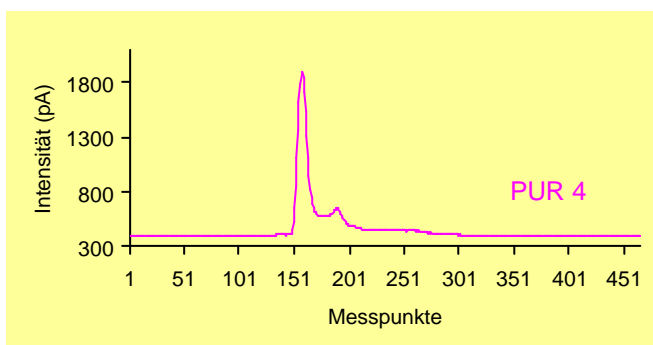
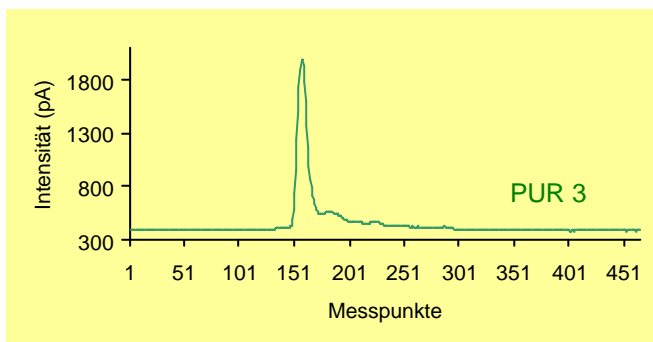
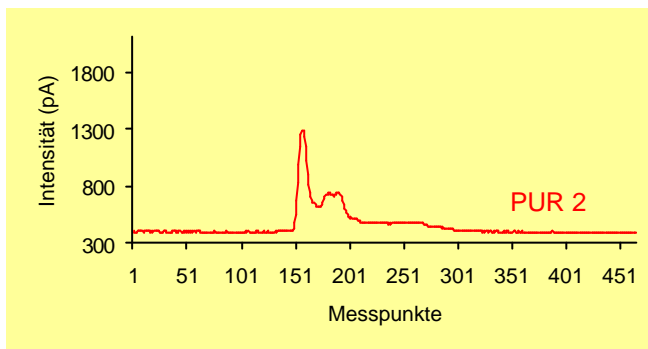
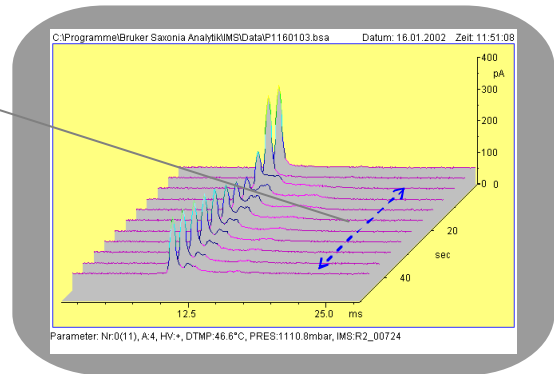
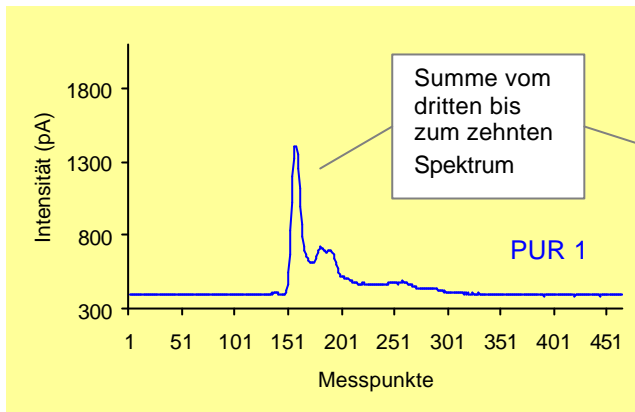


Abb. 6.9 Spektrenreihen der vier PUR-Sorten

In Abbildung 6.10 sind die Intensitätsspektren der vier verschiedenen PUR-Muster miteinander verglichen. Jede Linie stellt die Summe vom dritten bis zum zehnten Spektrum der jewei-



ligen Spektrenreihe dar. Abbildung 6.10 verdeutlicht die Ähnlichkeit des Zersetzungsverhaltens der Proben von PUR 1 und PUR 2 (PUR-Ether).

Abb. 6.10
Intensitätsspektrenvergleich der vier verschiedenen PUR-Muster

Die weiteren Erkenntnisse über die PUR-Proben sollen bei der Betrachtung der Konturen von 3-D Dichte der Spektrenreihen gewonnen werden (Abbildung 6.11). Die rote Konturlinie entspricht der Intensität bis zu 60 pA, die grüne bis zu 80 pA und die blaue bis 160 pA.

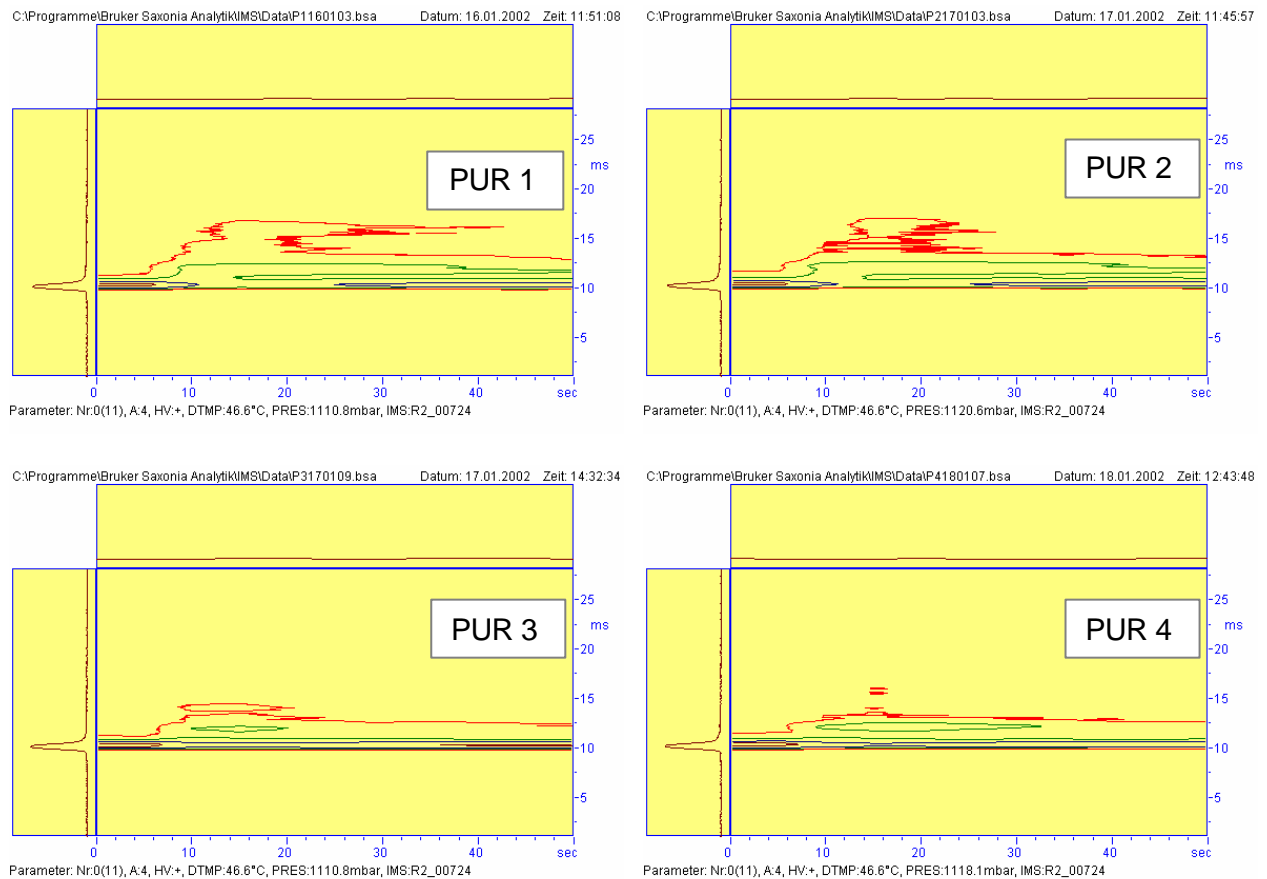


Abb. 6.11 Konturen der 3-D Dichtedarstellung der PUR-Proben

Die rote Konturlinie der Dichteverteilung bei den PUR 1- und PUR 2-Proben weist eine charakteristische Flügelform bei einer Intensität bis 60 pA und einer Retentionszeit von 15 ms auf. Die grüne Konturlinie dagegen zieht sich bis zum Ende der Messzeit. Konturen der Dichte von PUR 3 und PUR 4 sind in Form einer grünen Insel mit einer Intensität bis 80 pA bei einer Retentionszeit von 10 bis 13 ms zu beobachten. Die Messdauer allerdings ist dabei unterschiedlich. Der entsprechende Peak von PUR 3 hat eine kurze Dauer von 10 bis 20 s, der PUR 4-Peak zieht sich von 10 bis 35 s Messzeit.

Die oben miteinander verglichenen Spektren zeigen, dass PUR 1 und PUR 2 ähnliche Verhaltensmuster haben (bei PUR 1 und PUR 2 handelt es sich um PUR-Ether), PUR 3 und PUR 4 weisen dagegen deutliche Unterschiede auf (PUR 3 ist ein PUR-Ester, PUR 4 ist ein PUR-Integral-Formschaum).

In Tabelle 6.6 sind die berechneten Werte der Ionenmobilität für die charakteristischen Peaks der PUR-Muster zusammengefasst.

Tab. 6.6 Ionenmobilität der PUR-Proben

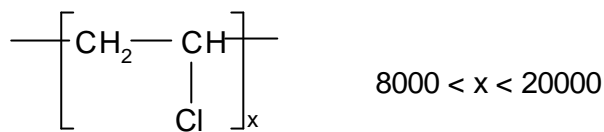
Name	$K_{0, RIP}$ [cm ² /Vs]	Ionenmobilität [cm ² /Vs]				
PUR 1	2.11	1.87	1.79		1.33	
PUR 2	2.12	1.86	1.78		1.33	
PUR 3	2.11		1.81	1.65		1.53
PUR 4	2.12	1.88	1.78			

Der Vergleich der K_0 -Werte weist eine große Ähnlichkeit von PUR 1 und PUR 2 (PUR-Ether) auf. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Probe PUR 3 (PUR-Ester) zwei neue Peaks beim K_0 -Wert von 1,65 cm²/Vs und 1,53 cm²/Vs. Die K_0 -Werte bei dem PUR-4 (PUR-Integral-Formschaum) sind ähnlich wie bei PUR 1 und PUR 2 mit der Ausnahme eines Peaks bei dem K_0 -Wert von 1,33 cm²/Vs.

Die Messungen an PUR-Proben verlangen eine längere Spülzeit der PY/IMS-Anlage. Nach jeder Messung sind 30 min Spülzeit zu berücksichtigen. Besonders die Proben von PUR 4 (PUR-Integral-Formschaum) sorgen für eine Verschmutzung der Leitungen. Es ist zu empfehlen, grundsätzlich nach den Messungen einer Kunststoffart die Leitungen mittels Ultraschallbad (s. Kap 4.3) zu reinigen.

6.3.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Wie bereits erläutert wurden die PVC-Proben bewusst mit verschiedenen Farben ausge- sucht, um sicher zu sein, dass es sich jeweils um unterschiedliche Additive des Kunststoffes handelt.



Wie die in Abbildung 6.12 dargestellten Spektrenreihen belegen, wird tatsächlich ein sehr unterschiedliches Verhalten beobachtet.

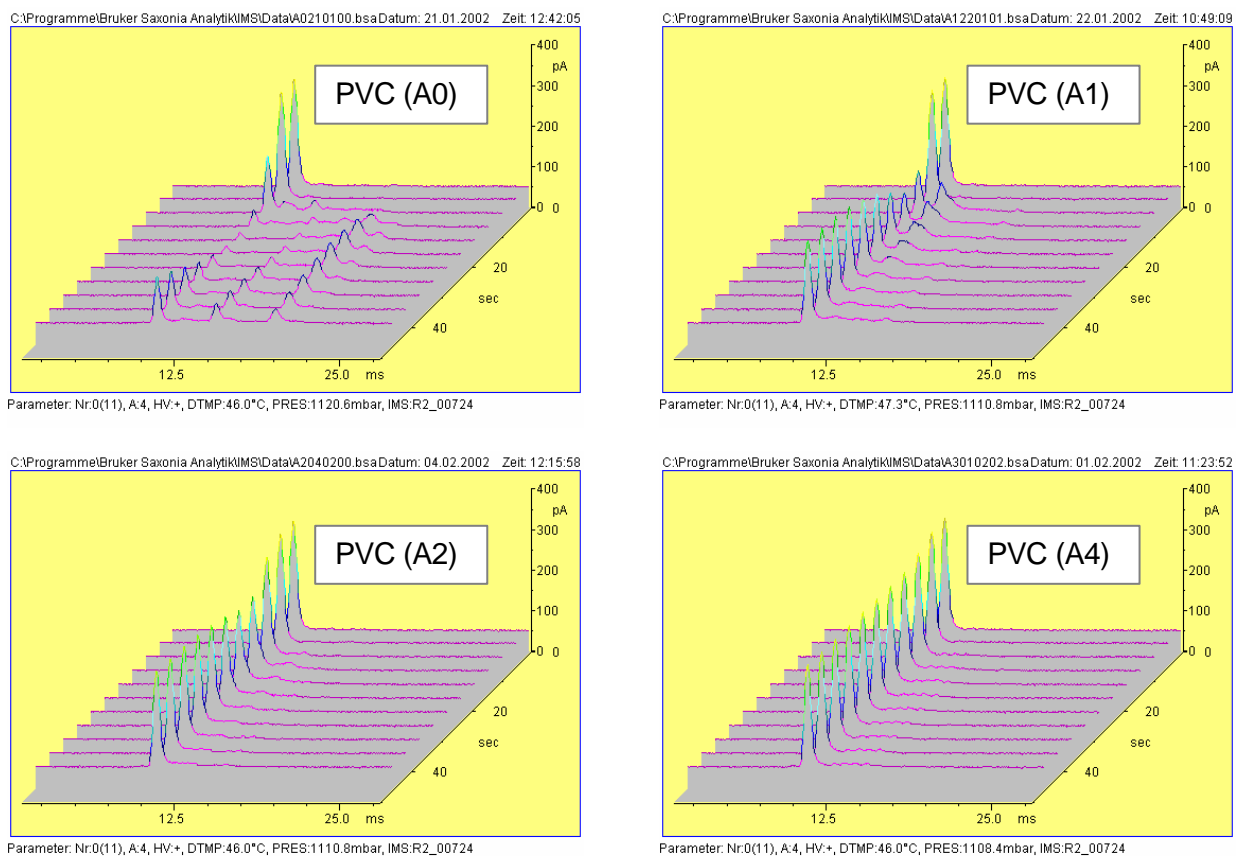


Abb. 6.12 Spektrenreihen von 4 PVC-Proben mit unterschiedlichen Additiven

Die Betrachtung der Konturen der 3-D-Dichte von Spektrenreihen aus Abbildung 6.12 (Abbildung 6.13) bestätigt den unterschiedlichen Charakter der PVC-Proben.

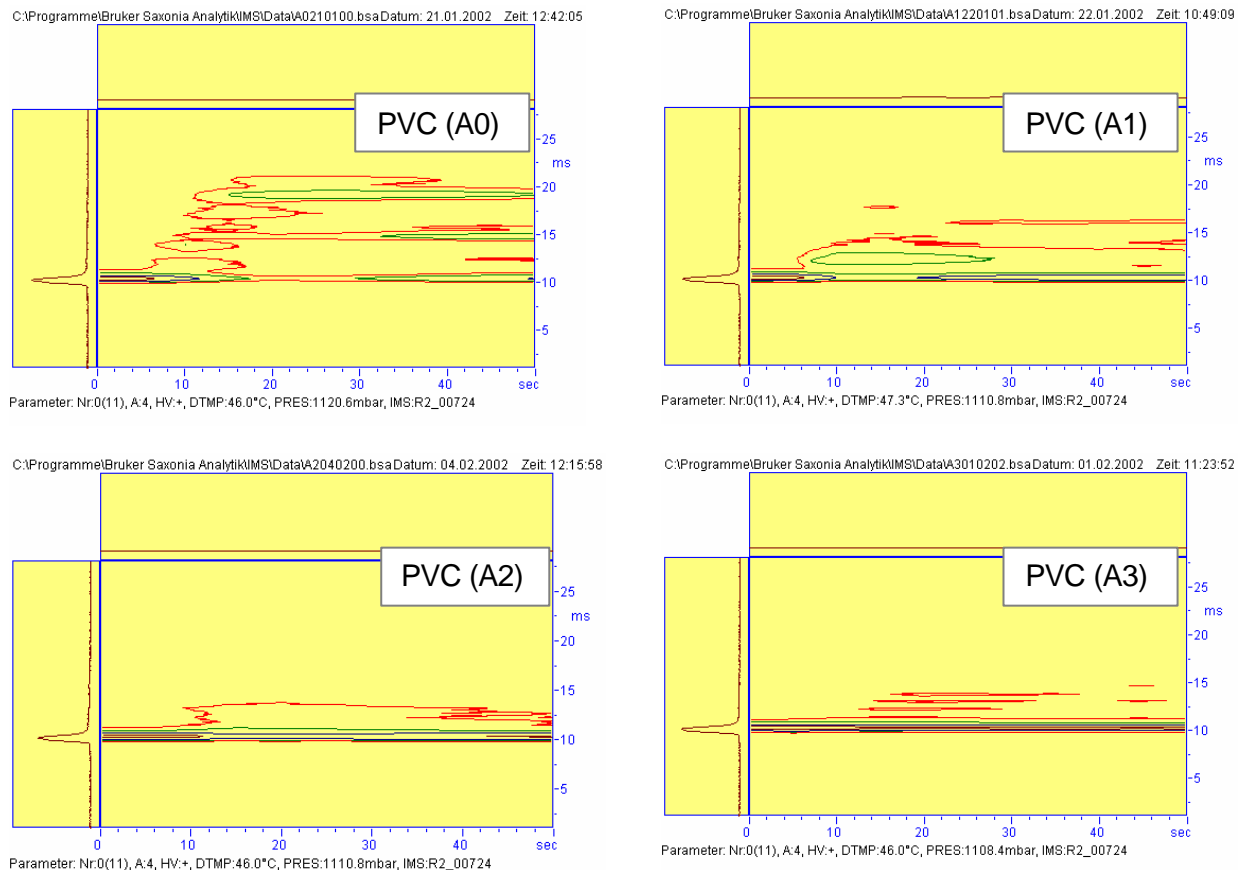


Abb. 6.13 Konturen der 3-D-Dichtedarstellung der PVC-Proben

Die grüne Konturlinie bei PVC (A0) hat die Form von drei in die Länge gezogenen Inseln. Dieses charakteristische Erscheinungsbild wiederholt sich bei jeder Messung der Probe PVC (A0). Die Dichteverteilung bei PVC (A1) ist interessant durch die Entstehung der grünen Konturlinie in Ovalform bei der Retentionszeit von ca. 12,5 ms. Die Proben PVC (A2) und PVC (A3) sind charakterisiert durch je eine breite und lang gezogene, rote Konturlinie der Dichteverbreiterung bis über das Ende der Messzeit hinaus. Dies bedeutet viele kleine, sich überlappende Peaks mit Intensitäten bis 60 pA (Abbildung 6.14).

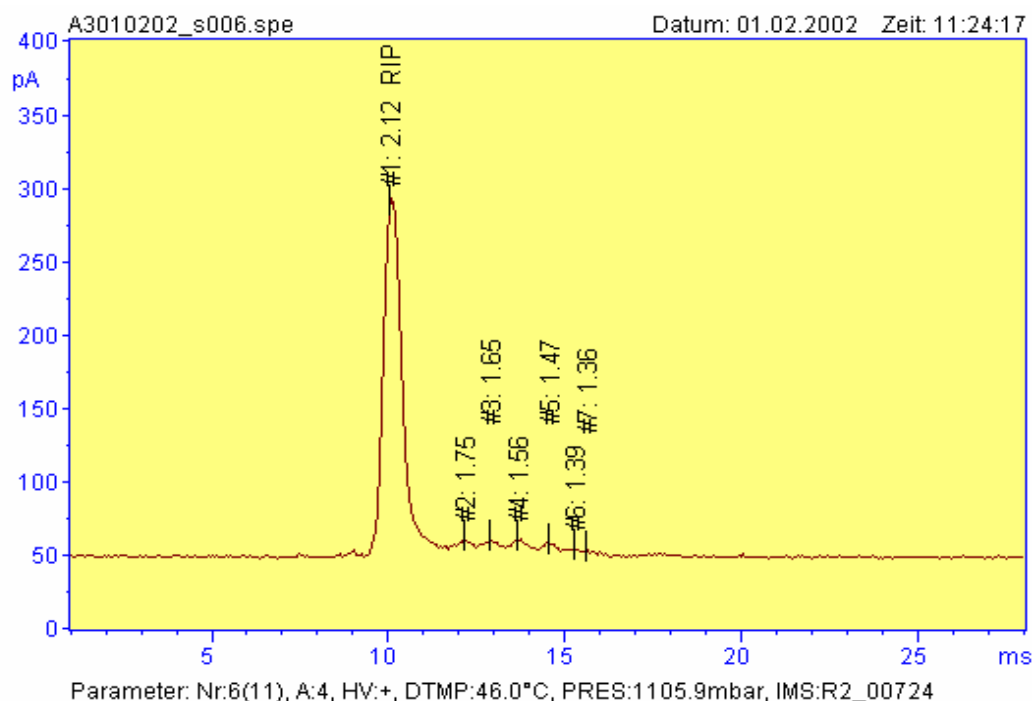


Abb. 6.14 IMS-Spektrum von PVC (A3)

In der Tabelle 6.7 sind die berechneten Ionenmobilitäten für die PVC-Proben zusammengestellt.

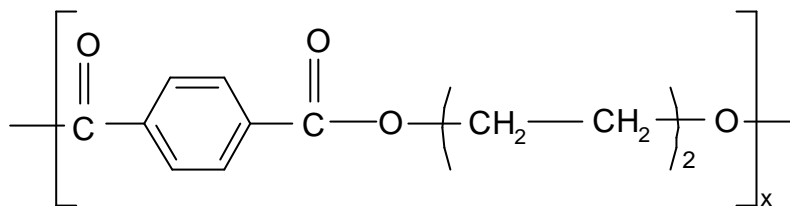
Tab. 6.7 Ionenmobilität von PVC-Proben

Name	K _{0, RIP} [cm ² /Vs]	Ionenmobilität [cm ² /Vs]									
		1.88	1.81		1.57	1.47		1.27		1.13	1.04
PVC (A0)	2.11	1.88	1.81		1.57	1.47		1.27		1.13	1.04
PVC (A1)	2.11		1.80	1.73		1.47			1.21		
PVC (A2)	2.11		1.78	1.67			1.39		1.21		
PVC (A3)	2.11		1.76	1.66	1.57	1.47	1.39				

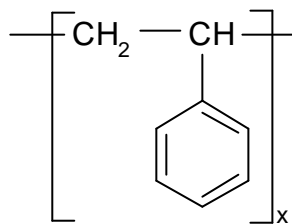
Die Tabelle 6.7 verdeutlicht die schon oben festgestellten Unterschiede der Verhaltensmuster der PVC-Proben. Eine Gemeinsamkeit ist nur durch das Auftreten eines Peaks bei der Ionenmobilität von ca. 1,80 cm²/Vs zu beobachten. PVC (2) und PVC (3) werden durch viele überlappende Peaks mit geringer Intensität bis zu 60 pA charakterisiert.

6.3.3 Copolymer aus Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)

Diese Kunststoffe werden deswegen in einer Gruppe zusammengefasst, weil ihre Strukturen einen Benzolring aufweisen.

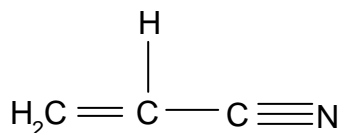


Polybutylenterephthalat (PBT)

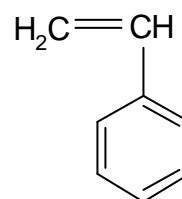


Polystyrol (PS)

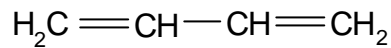
ABS ist ein Dreikomponenten-Copolymer (die Doppelbindungen von 1,3-Butadien polymerisieren mit Doppelbindungen anderer Alkene) aus:



1 - Propennitril (Acrylnitril)



2 - Vinylbenzol (Styrol)



3 - 1,3-Butadien

Ziel dieser Untersuchung ist es festzustellen, ob die Gemeinsamkeit der Struktur sich in den gemessenen Spektrenreihen widerspiegelt. In Abbildung 6.15 sind sie Spektren miteinander verglichen.

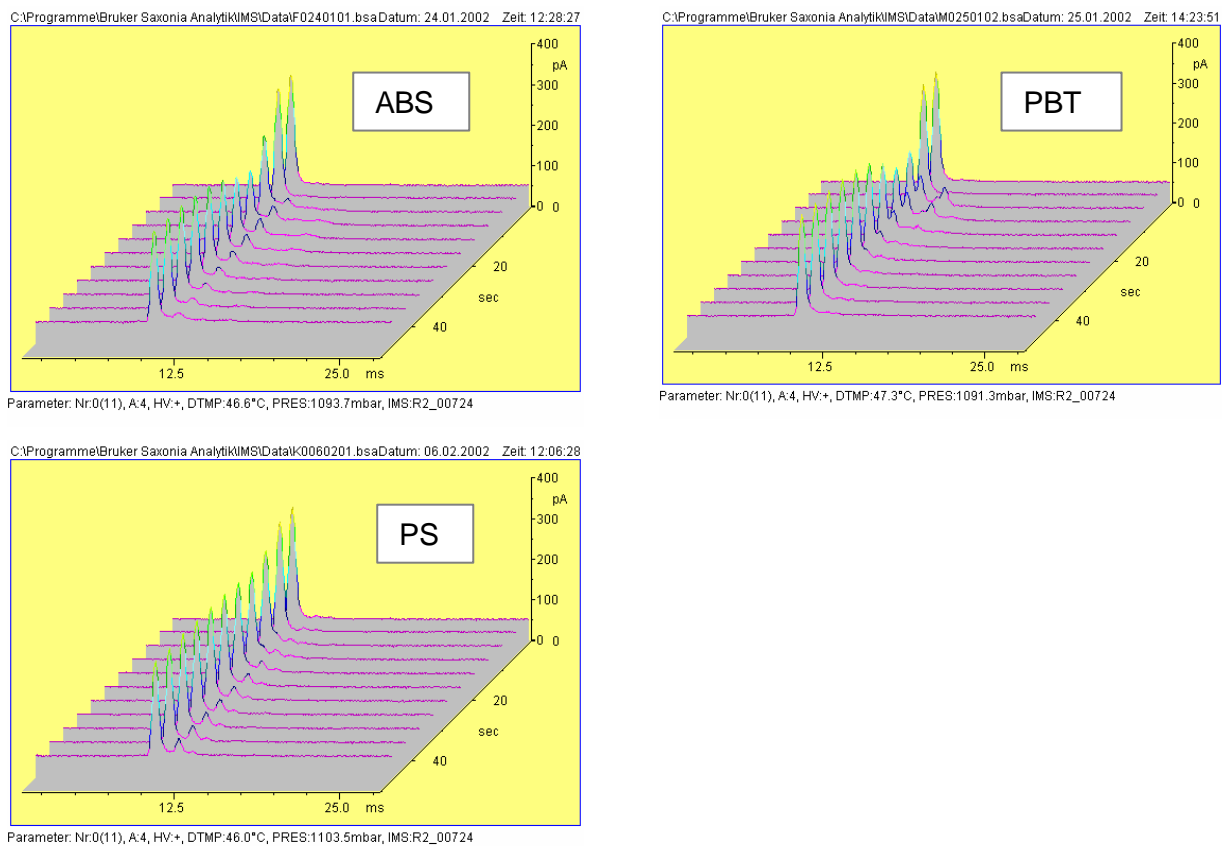


Abb. 6.15 Spektrenreihen von Copolymer aus Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylentherphthalat (PBT) und Polystyrol (PS)

Es lässt sich feststellen, dass die Proben von ABS und PS eine gewisse Ähnlichkeit (nur ein Peak bei gleicher Retentionszeit) haben im Gegensatz zu PBT, der die zwei deutlichen, charakteristischen Peaks aufweist. Die zusätzliche Untersuchung der Konturen der 3-D Dichte soll das Verhalten der Proben verdeutlichen (Abbildung 6.16).

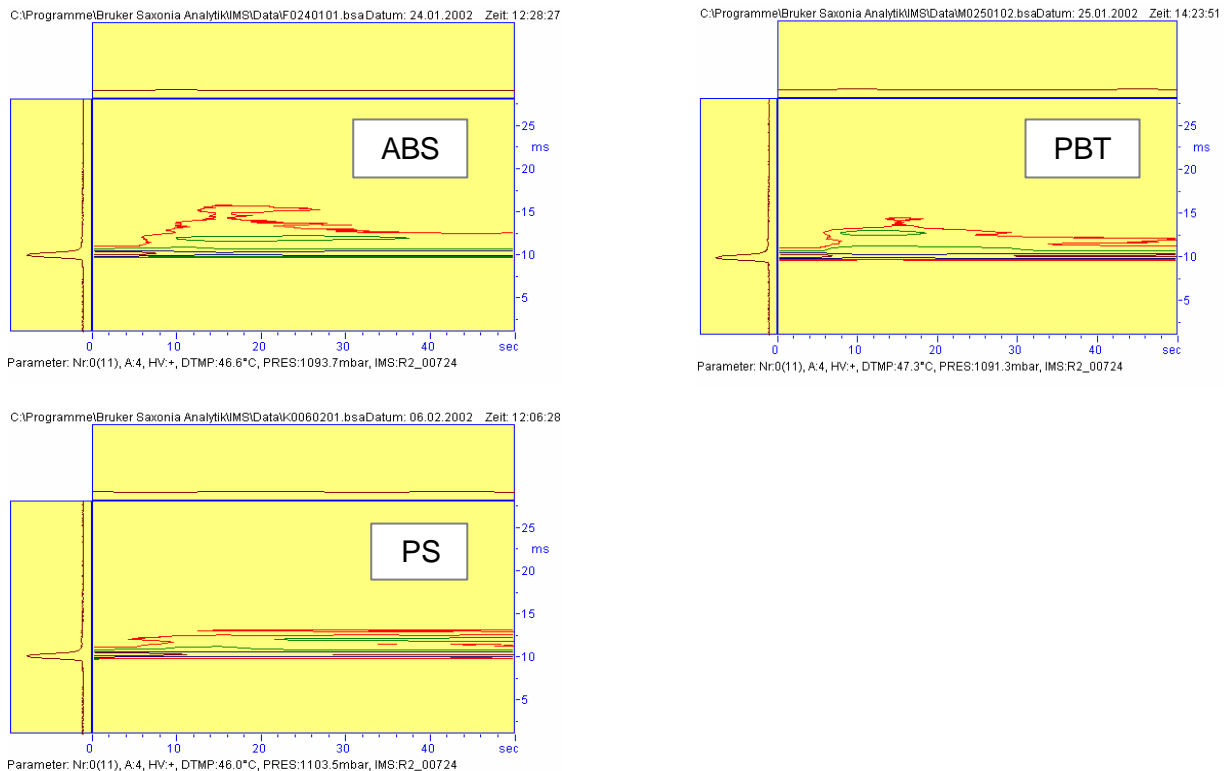


Abb. 6.16 Konturen der 3-D Dichtedarstellung von ABS, PBT und PS

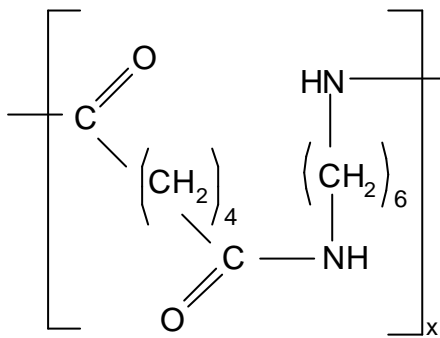
Die berechneten Ionenmobilitäten aus der Tabelle 6.8 zeigen, dass alle drei Proben einen Peak bei dem K_0 -Wert von $1,97 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen. ABS und PS haben fast gleiche K_0 -Werte mit einer Ausnahme (Peak bei $K_0 = 1,67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). PS und PBT mit gemeinsamem Peak bei $K_0 = 1,67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ unterscheiden sich durch die Bildung eines intensiven Peaks bei $K_0 = 1,74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tab. 6.8 Ionenmobilität von ABS-, PS-, PBT-Proben

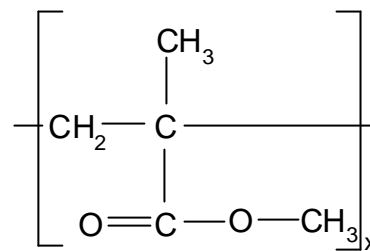
Name	$K_{0, \text{RIP}}$ [cm^2/Vs]	Ionenmobilität [cm^2/Vs]					
ABS	2.11	1.97		1.80		1.41	1.34
PS	2.12	1.97		1.79	1.67	1.39	1.34
PBT	2.11	1.95	1.74		1.66		

6.3.4 Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) und Polyamid (PA)

Auf Basis der 3-D Darstellung der Spektrenreihen ist nach Abbildung 6.17 die Unterscheidung zwischen Polyamid (PA) und Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) sehr einfach.



Polyamid (PA)



Polymethacrylsäuremethylester (PMMA)

Hier wird PA durch einen und PMMA durch zwei Peaks charakterisiert.

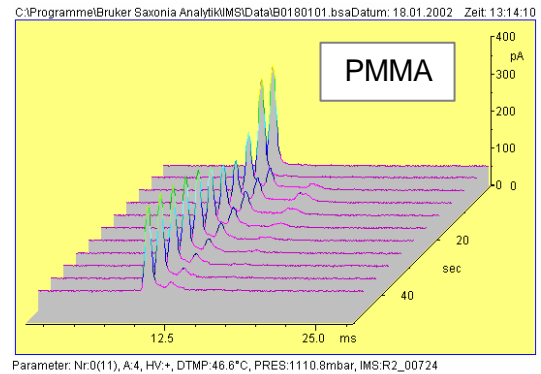
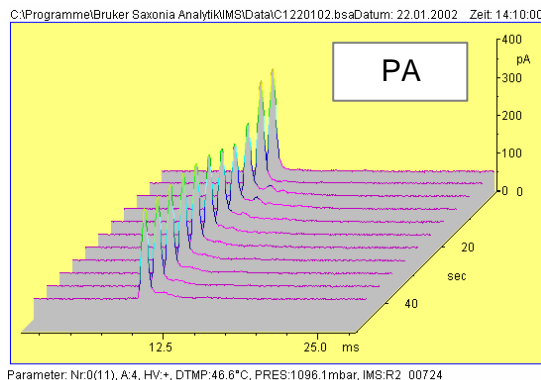


Abb. 6.17 Spektrenreihen von PA- und PMMA-Proben

Die Konturlinie der 3-D Dichte von PA- und PMMA-Spektren verläuft auf sehr unterschiedliche Weise (Abbildung 6.18).

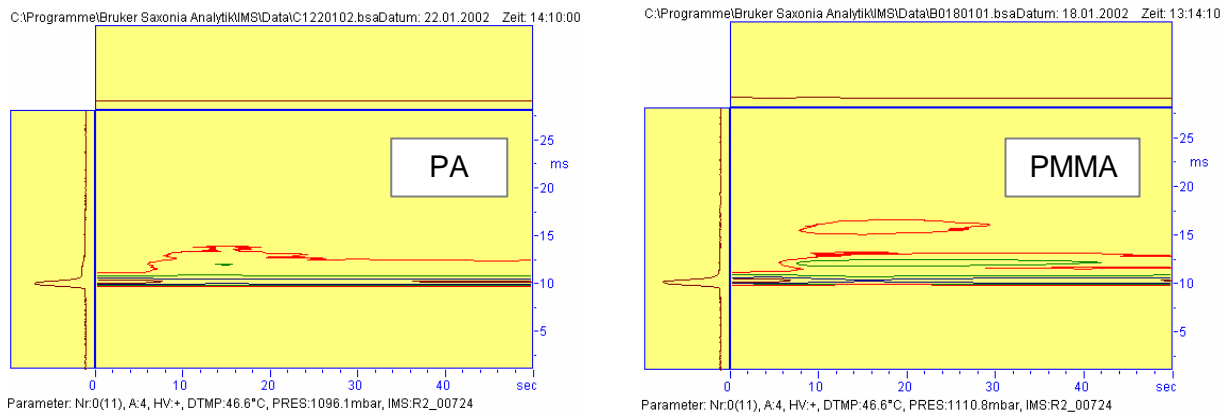


Abb. 6.18 Konturen der 3-D Dichtedarstellung von PA- und PMMA-Spektren

Eine gewisse Gemeinsamkeit ist bei der Betrachtung der grünen Konturlinie bei gleicher Retentionszeit von ca. 12 ms zu beobachten. Bei PA entsteht ein Peak mit einer Intensität von 80 pA (grüne Konturlinie) mit einer Messzeitdauer von 12 bis 15 s. Die PMMA-Muster zeigen im Gegensatz zu PA eine in die Länge gezogene Konturlinie (grün) bei ca. 12 ms. Der entsprechende Peak entsteht bei einer Messzeit von 7 s und zieht sich bis über das Ende der Messzeit bei 40 s. Bei Betrachtung der 3-D Dichte von PMMA fällt auch die Bildung der roten Konturlinie mit der Retentionszeit von ca. 16 ms auf, die dem zweiten charakteristischen Peak der Abbildung 6.17 entspricht. Die Intensität dieses Peaks variiert zwischen 60 und 80 pA. Deswegen zeigen die anderen Proben teilweise bei den entsprechenden Konturlinien-Darstellungen von PMMA die grünen Konturen.

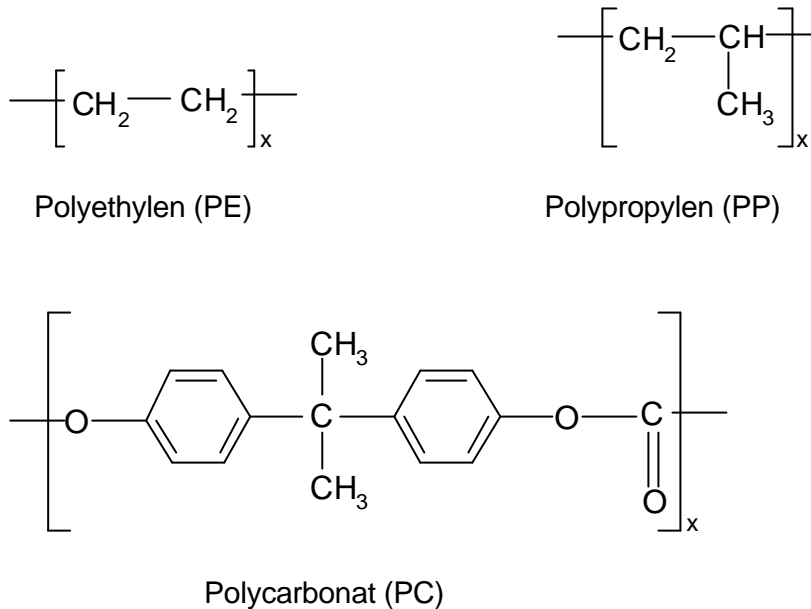
Die Proben von PA und PMMA zeigen einen gemeinsamen Peak bei der Ionenmobilität von $K_0 = 1,79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Tabelle 6.9). Für PMMA sind auch die zwei charakteristischen Peaks mit $K_0 = 1,39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu beobachten. Polyamid-Proben haben nur noch einen Peak bei $K_0 = 1,66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tab. 6.9 Ionenmobilität von PA und PMMA

Name	$K_{0, \text{RIP}}$ [cm^2/Vs]	Ionenmobilität [cm^2/Vs]			
PMMA	2.12	1.79		1.39	1.35
PA	2.12	1.79	1.66		

6.3.5 Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)

Die Spektrenreihen der Kunststoffe von



sind schwierig voneinander zu unterscheiden (Abbildung 6.19).

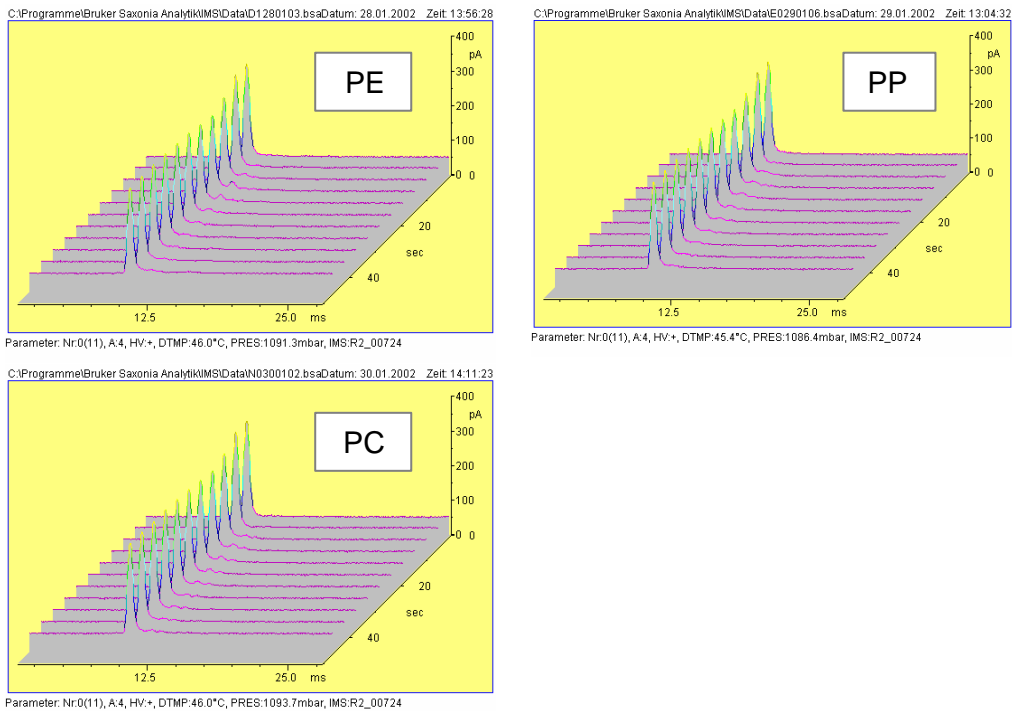


Abb. 6.19 Spektren von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)

Der Vergleich der Spektrensummen (Summe vom dritten bis zum zehnten Spektrum der jeweiligen Spektrenreihe, s. Kap. 6.3.1) von PE, PP und PC (Abbildung 6.20) verdeutlicht das Problem.

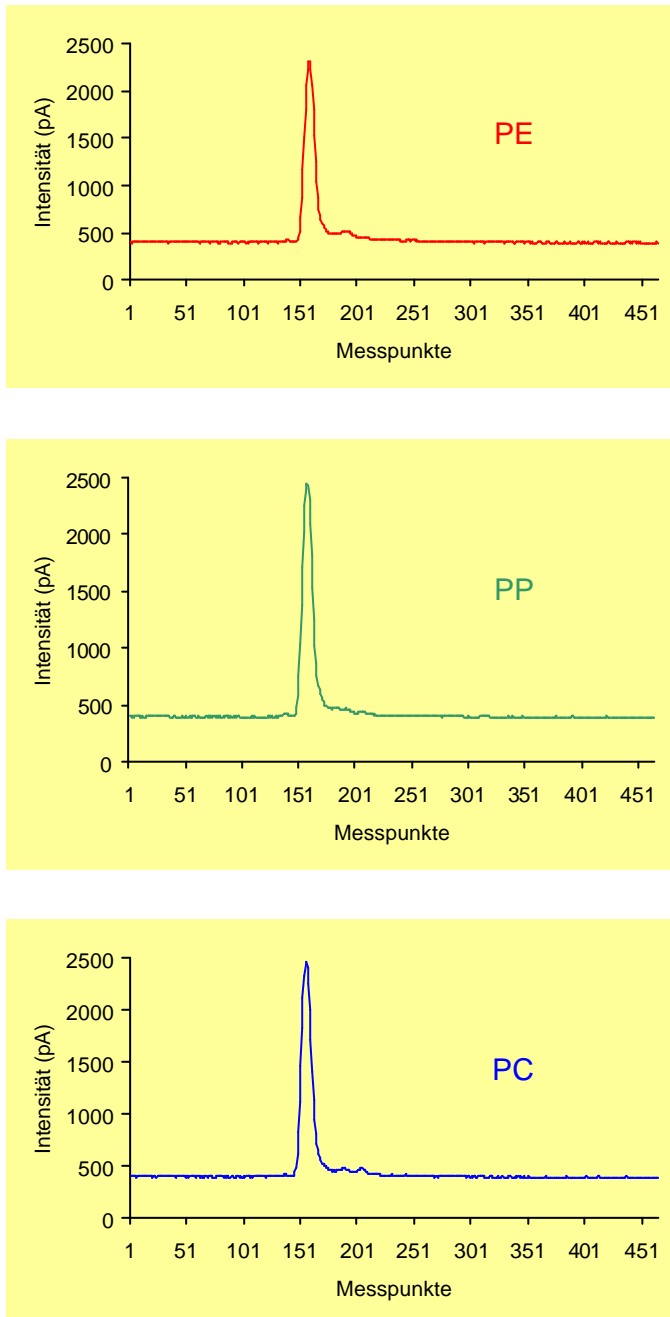


Abb. 6.20 Die Summe der 3-ten bis 10-ten Spektren der jeweils ausgesuchten Spektrenreihen der PE-, PP- und PC-Proben

Die 3-D Dichte- und Kontur-Darstellung von PE und PP sind sehr ähnlich (Abbildung 6.21). Es ist eine nur geringe Änderung der Dichte durch das Entstehen von rauschförmigen Peaks bis zu 50 pA zu beobachten.

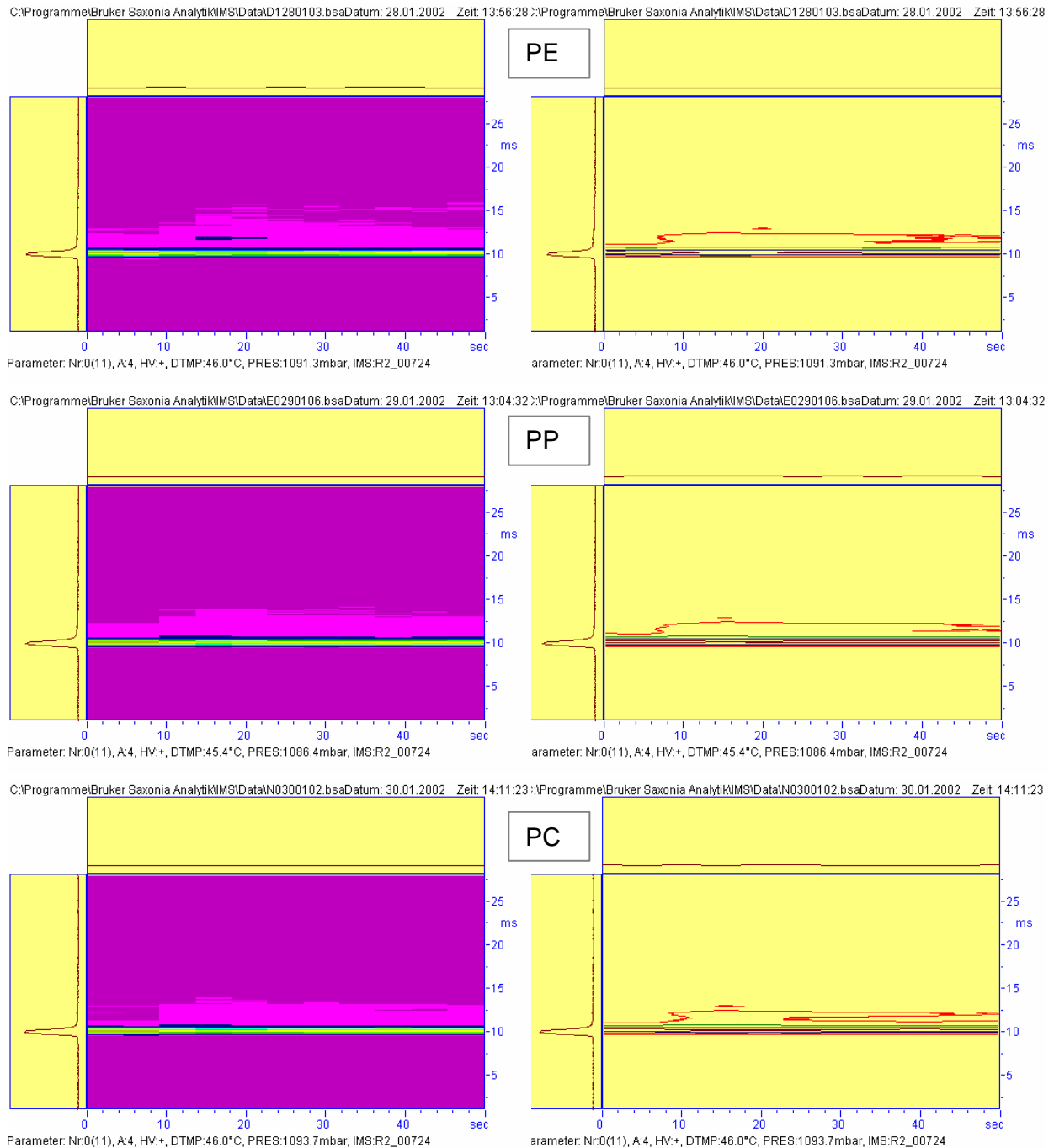


Abb. 6.21 3-D Dichte- und Konturdarstellung von PE, PP und PC

Die Ähnlichkeit der IMS-Spektren von PE und PP ist verständlich, wenn man die chemische Struktur dieser Kunststoffe betrachtet (niedrige Protonenaffinität der Zersetzungsprodukte).

Bei der Retentionszeit von ca. 12 bis 13 ms und einer Messzeitdauer von 0 bis 10 s weisen die PC-Proben eine andere Dichteverteilung auf als die Proben Polyethylen und Polypropylen.

Die Bestimmung der Peaks ist durch starkes Rauschen erschwert. Es ist nicht deutlich erkennbar, ob es sich bei den PE- und PP-Proben um Rauschen oder charakteristische Peaks handelt. Daher sind die K_0 -Werte von Tabelle 6.10 mit Vorbehalt zu betrachten.

Tab. 6.10 Ionenmobilität von PE, PP und PC

Name	$K_{0, RIP}$ [cm ² /Vs]	Ionenmobilität [cm ² /Vs]						
PE	2.11		1.78	1.65	1.56	1.48	1.40	
PP	2.12		1.79	1.67	1.56	1.48		
PC	2.11	1.97	1.79	1.67			1.39	1.34

P.S. Die kursiv dargestellten Tabellenwerte bezeichnen Peaks, die nicht bei jeder Messung auftreten.

6.4 Merkmalauswahl

Als Ergebnis der Messungen wird eine große Menge von mehrdimensionalen Messdaten erhalten. Um die inneren Strukturen der Daten und ihre komplexen Zusammenhänge zu ermitteln, wird die multivariate Analyse angewendet. Dieses Verfahren basiert auf einer Reihe von speziellen Prinzipien. Eine besondere Rolle spielt dabei die Datenreduzierung und Auswahl von latenten, unabhängigen Variablen aus den Originaldaten.

6.4.1 Methode A

In dieser Arbeit werden zwei Methoden (Methode A und Methode B) zur Merkmalauswahl vorgestellt und miteinander verglichen. Nach der Methode A basiert die Merkmalauswahl auf der Untersuchung des Zeitverlaufs eines Messsignals über die gesamte Messreihe (Trend). Es wird aus der abgespeicherten Messreihe der Verlauf der Peaks in der Umgebung des gewählten K_0 -Wertes in der Messzeit von 10 bis 40 s extrahiert. Um die Matrizen mit Merkmalvariablen herzustellen, werden folgenden Schritte durchgeführt:

Schritt 1 Aufnahme der Messreihe und die Bestimmung der K_0 -Werte und Intensität für die charakteristischen Peaks (Abbildung 6.22). Die Tabelle 6.11 beinhaltet ein Beispiel des Berichtes der vollständigen Peaksuche für ein Einzelspektrum. Die Intensität [r. Peak] wird nach Gleichung 6.3 ermittelt:

$$I[r.Peak] = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^n I_i} \quad (6.3)$$

Wobei: I_i Intensität eines i-ten Peaks, [pA]
 n Zahl der Peaks eines Einzelspektrums

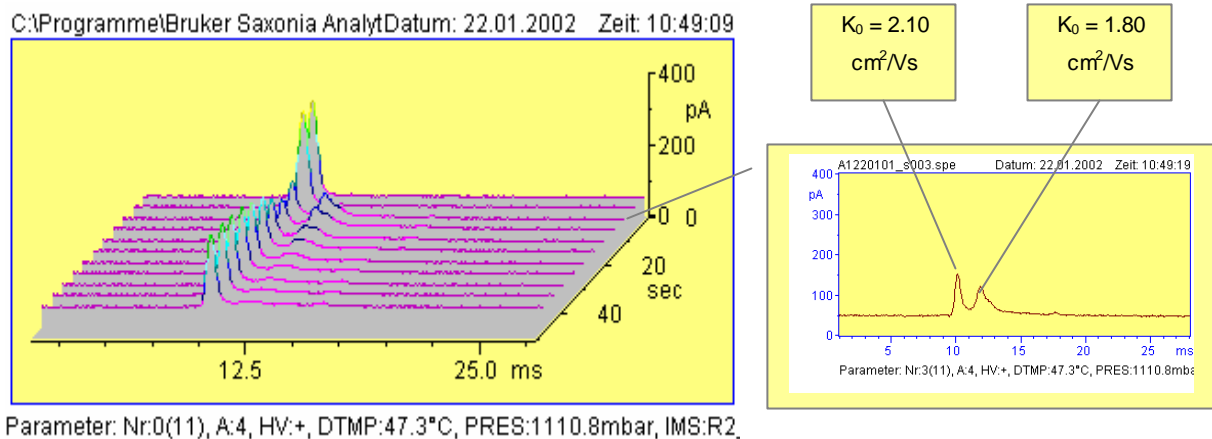
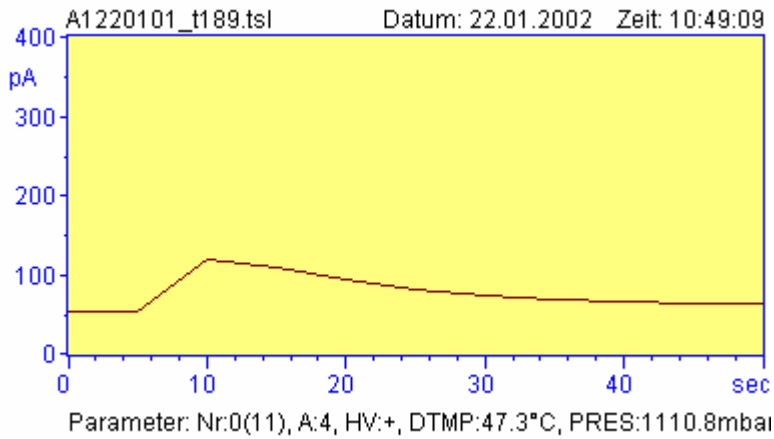


Abb. 6.22 Beispiel einer Messreihe mit dem Ausschnitt des dritten Einzelspektrums

Tab. 6.11 Beispiel eines Prüfberichtes für ein Einzelspektrum

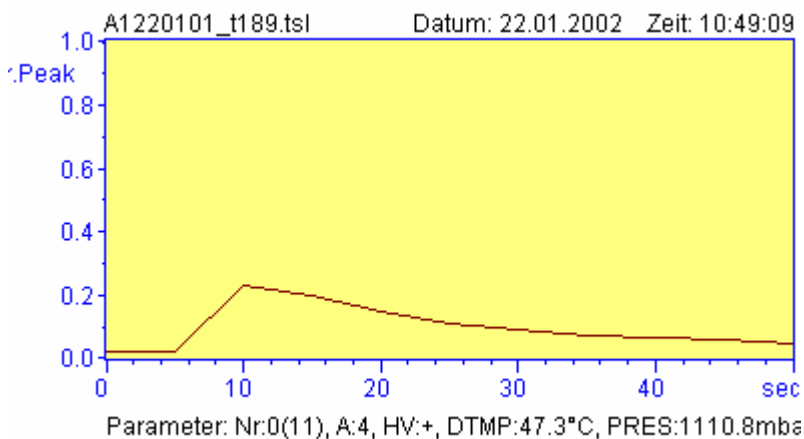
Bericht: vollständige Peaksuche					
Datei: A1220101_s003.spe					
Bibliothek: C:\PROGRAMME\BRUKER SAXONIA ANALYTIK\IMS\LIB\RD16_LIB.LIB					
Peak Nr.	Retentionszeit [ms]	K_0 [cm ² /Vs]	amu	I[pA]	I[r. Peak]
1	10,14	2,10	93	100,60	0,295
2	10,79	1,98	109	21,38	0,065
3	11,08	1,93	117	16,79	0,051
4	11,89	1,80	139	71,93	0,228
5	12,53	1,70	156	37,36	0,122
6	13,23	1,61	175	15,76	0,053
7	13,76	1,55	190	11,59	0,040
8	14,17	1,51	201	9,46	0,033
9	14,63	1,46	214	8,13	0,029
10	15,22	1,41	230	7,93	0,029
11	15,51	1,38	238	7,63	0,028
12	15,92	1,34	249	6,15	0,023
13	16,32	1,31	260	5,42	0,021
14	16,73	1,28	271	3,80	0,015
15	17,66	1,21	296	8,32	0,033
16	18,42	1,16	315	1,92	0,008
17	18,89	1,13	327	2,16	0,009

Schritt 2 Analysieren des Verlaufs eines ausgesuchten Peaks mit bestimmtem K_0 -Wert. Die zur Verfügung stehende Software „IMS-NT“ (Bruker Saxonia Analytik GmbH) bietet die Möglichkeit zur Einstellung der Eigenschaften des Trends wie z.B. bei automatischer Datenpunkt-Berechnung auf Basis der Intensität [pA] (Abbildung 6.23) oder der I [r. Peak] (Abbildung 6.24).



Messzeit [s]	Intensität [pA]
0	53,71
5	54,69
10	120,12
15	110,35
20	95,70
25	83,01
30	74,22
35	70,31
40	66,41
45	65,43
50	64,45

Abb. 6.23 Trend (auf Basis der Intensität [pA]) bei $K_0 = 1,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung. 6.22



Messzeit [s]	Intensität [r. Peak]
0	0,02
5	0,02
10	0,23
15	0,20
20	0,15
25	0,11
30	0,09
35	0,07
40	0,06
45	0,06
50	0,05

Abb. 6.24 Trend (auf Basis der I [r. Peak]) bei $K_0 = 1,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung. 6.22

Schritt 3 Die Werte der I [r. Peak] bei einer bestimmten Ionenmobilität über einer Messreihe werden bei der Messzeit von 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 s aufsummiert ($S_{r,Peak}$) (Tabelle 6.12).

Tab. 6.12 Beispiel der Bildung der $S_{r,Peak}$ -Werte bei $K_0 = 1,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Messzeit [s]	Intensität [r. Peak]
10	0,23
15	0,20
20	0,15
25	0,11
30	0,09
35	0,07
40	0,06
$S_{r,Peak}$	0,91

Schritt 4 Die Trend-Werte (auf Basis der I [r. Peak]) von RIP (Abbildung 6.25) für jede gemessene Messreihe werden transponiert (Abbildung 6.26)

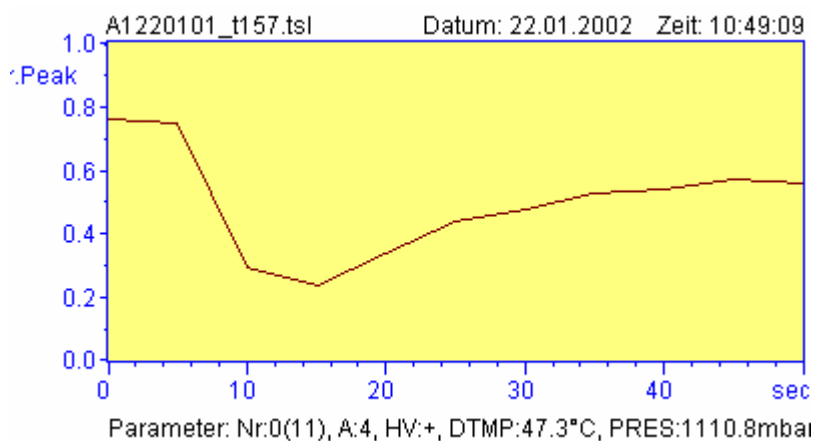


Abb. 6.25 Trend (auf Basis der I [r. Peak]) bei $K_0 = 2,10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung 6.22

Messzeit [s]	Intensität [r. Peak]
10	0,29
15	0,24
20	0,34
25	0,44
30	0,48
35	0,53
40	0,54

➔

Messzeit [s]	10	15	20	25	30	35	40
Intensität [r. Peak]	0,29	0,24	0,34	0,44	0,48	0,53	0,54

Abb. 6.26 Transponieren der Trend-Werte (auf Basis der I [r. Peak]) bei $K_0 = 2,10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung. 6.22

Die ermittelten $S_{r,\text{Peak}}$ -Werte (Schritt 3) und transponierten Trend-Werte der RIP (Schritt 4) für die gemessenen Spektrenreihen bilden den endgültigen Datensatz (Abbildung 6.27) nach Auswahlmethode A.

Lfd. Nr. der Messung	$S_{r,\text{Peak}}$ -Werte					Transponierte Trend-Werte der RIP				
	Ionenmobilitätkonstante [cm^2/Vs]					Messzeit [s]				
	2.0	1.9	1.8	30	35	40
1	$S_{2.0}$	$S_{1.9}$	$S_{1.8}$	I_{30}	I_{35}	I_{40}
2
3
4
5
6
7
.
.
.
.

Abb. 6.27 Bildung der Datenmatrix nach Methode A

6.4.2 Methode B

Die Methode B basiert auf der Berechnung der Merkmale durch die Bearbeitung der Daten der gemessenen Spektrenreihen mittels eines mathematischen Modells. Es werden die Summen des 3-ten bis 10-ten Spektrums der jeweiligen Spektrenreihe gebildet (**Daten**) (s. Kap. 6.3.1) (Abbildung 6.28). Das dadurch entstandene Gesamtspektrum wird in 28 Spalten aufgeteilt (**Splitten**). Bei jeder Spalte werden der maximale Wert (**Auswahl MAX**) und die Summe der Messwerte in der Spalte (**Auswahl Summe**) ermittelt. Die berechneten Summen werden anschließend durch die Summe der gesamten Daten dividiert ($1/X$) und mit dem maximalen Wert multipliziert. Als Ergebnis entsteht ein Datensatz mit 28 Variablen, der anschließend mittels multivariater Analyse weiter behandelt wird.

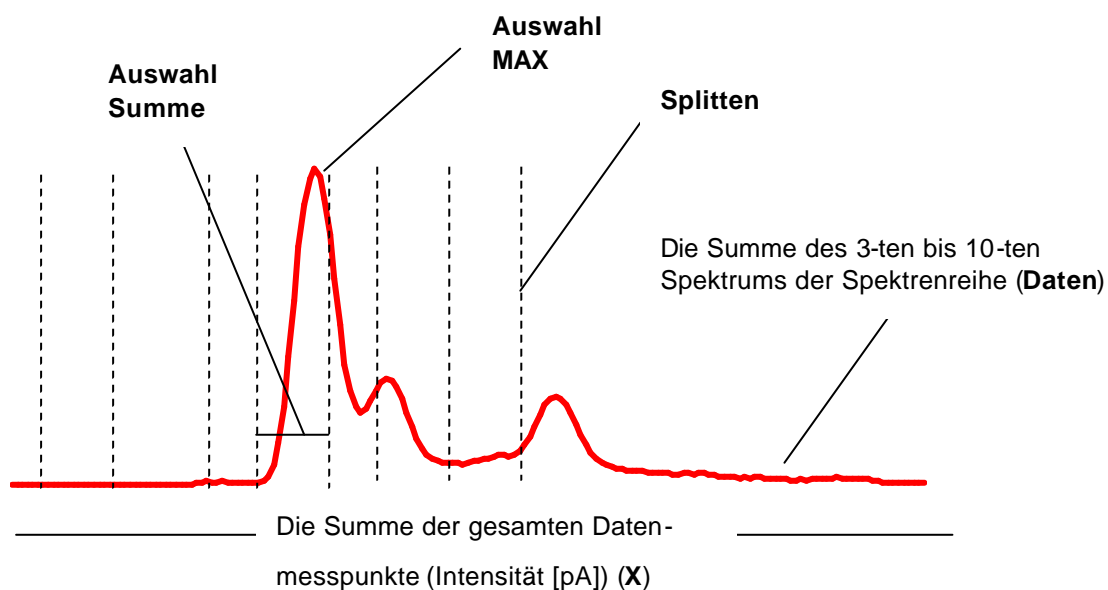


Abb. 6.28 Merkmalauswahl nach Methode B

Das Schema der Abbildung 6.29 verdeutlicht den Ablauf dieses Bearbeitungsmodells.

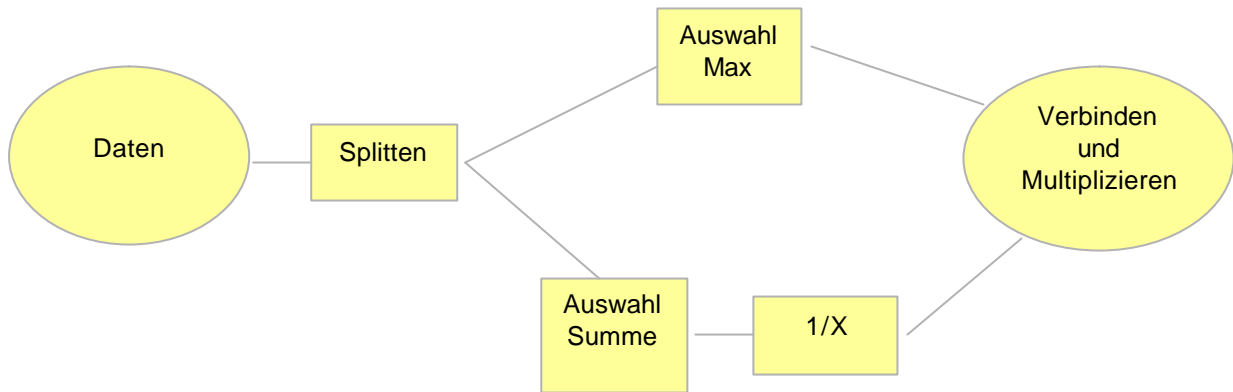


Abb. 6.29 Schema der Merkmalsberechnung nach Methode B

Den Vergleich der entstandenen Messdaten stellt Abbildung 6.30 dar. Mittels Merkmalauswahl sowohl nach Methode A als auch nach Methode B wird eine wesentliche Datenreduzierung erreicht. Das ursprüngliche Gesamtspektrum enthält 465 Datenpunkte, das bearbeitete Spektrum nach Methode A besteht aus 18 und das bearbeitete Spektrum nach Methode B besteht aus 28 Merkmalen. Die auf diese Weise ermittelten Variablen enthalten einen hohen Prozentsatz des Informationsgehaltes der mehrdimensionalen Originaldaten und erlauben weitere Auswertungen mittels multivariater Analyse.

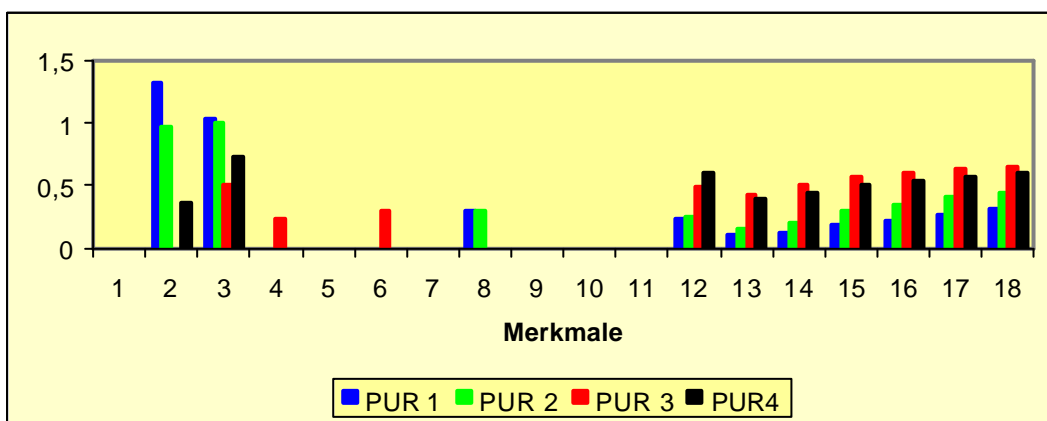
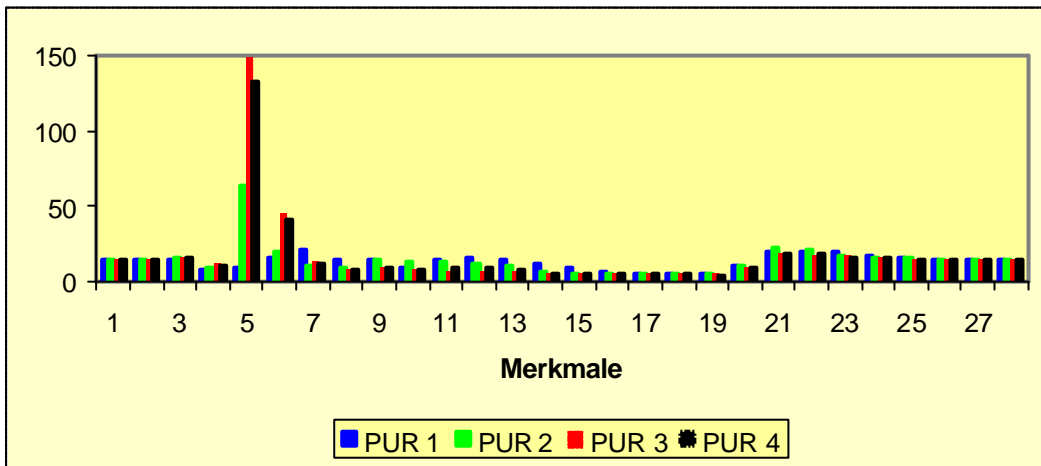
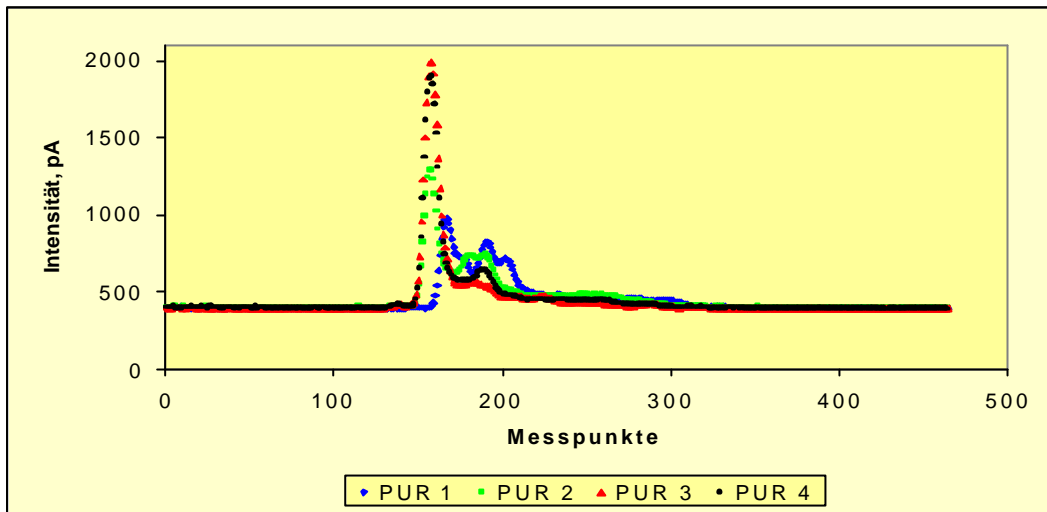


Abb. 6.30 *Oben:* Summe 3. bis 10. Spektrum der jeweiligen Spektrenreihe von PUR
Mitte: Merkmale nach Methode A
Unten: Merkmale nach Methode B

6.5 Clusteranalyse

Die durch Datenreduzierung entstandenen Datensätze werden weiter mittels multivariater Analyse untersucht. Es wird versucht, die natürlichen Gruppierungen in den zur Verfügung stehenden Datensätzen mittels Clusteranalyse zu erkennen.

6.5.1 Auf Basis ausgesuchter Merkmale nach der Methode A

6.5.1.1 Polyurethan (PUR)

Als erstes wird die Clusteranalyse auf die PUR-Matrix angewendet. Ziel ist die Erkennung der natürlichen Gruppen (Cluster) im Datensatz von PUR. Anschließend sollen mittels Clusteranalyse PUR-Ether von PUR-Ester und PUR-Integral-Formschaum auf der Basis von Diphenylmethan - 4,4' - diisocyanat (MDI) unterschieden werden.

Die PUR-Datenmatrix wird mittels des Programms „Teach/Me – Datenanalyse“ bearbeitet. Als Beispiel werden alle möglichen Kombinationen der drei auf einen Mittelwert von Null skalierten Variablen (Spalten C-2 ($S_{1.9}$), C-3 ($S_{1.8}$) und C-15(I_{25})) in 2-dimensionalem Koordinatensystem betrachtet (Abbildung 6.31 – Abbildung 6.33). Die Spalten C-2 und C-3 enthalten die $S_{r,Peak}$ -Werte bei $K_0 = 1,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $K_0 = 1,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Spalte C-16 beinhaltet die transponierten Trend-Werte (auf Basis der $I[r, Peak]$) von RIP bei der Messzeit von 25 s (Abbildung 6.27).

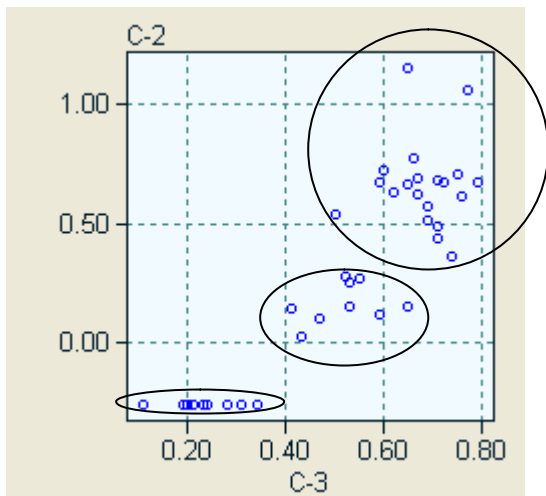


Abb. 6.31 x-y-Diagramm von C-2/C-3

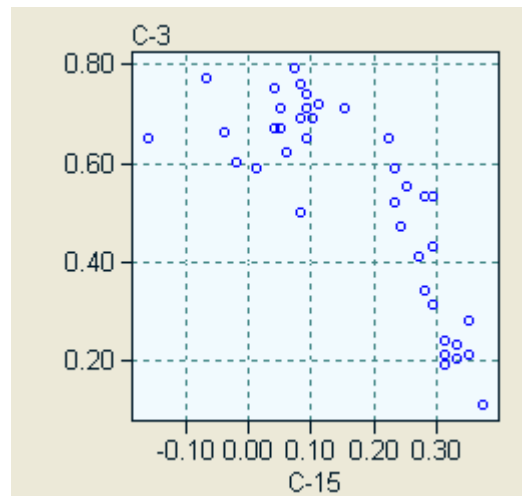


Abb. 6.32 x-y-Diagramm von C-3/C-15

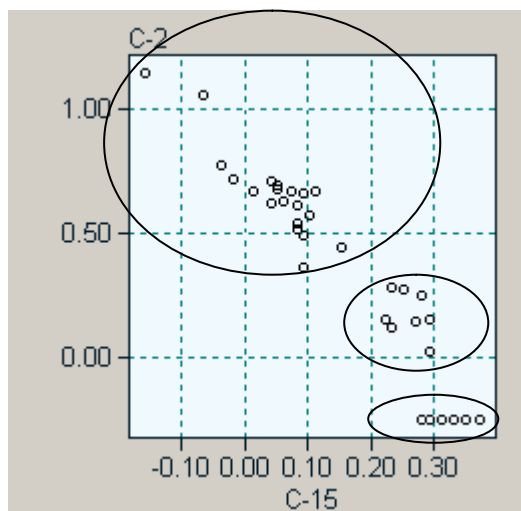


Abb. 6.33 x-y-Diagramm von C-2/C-15

In der 2-dimensionalen Darstellung der Daten sind drei Gruppierungen erkennbar (Abbildung 6.31, 6.32). Wenn dieselben Variablen im 3-D-Raum betrachtet werden und rotieren können, ist es möglich, die innere Struktur der Datenmatrix zu visualisieren. (Abbildung 6.34).

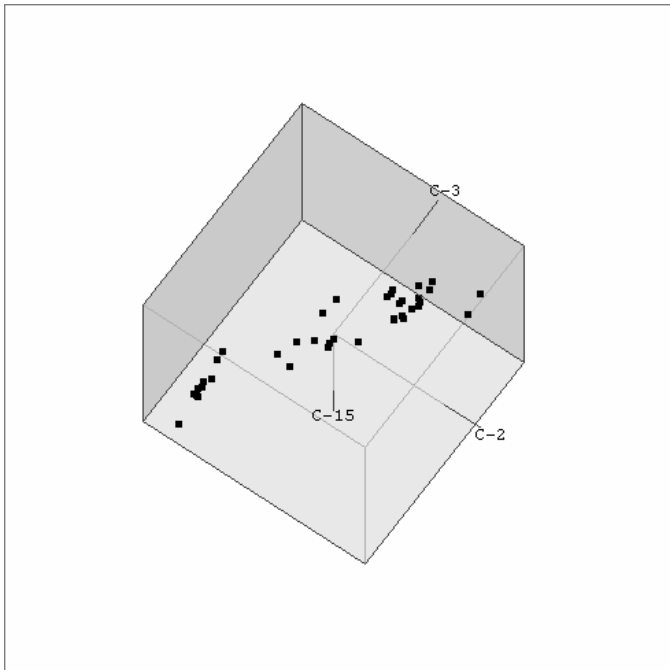


Abb. 6.34 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A

Der erhaltene Würfel weist drei Gruppierungen auf.

Der nächste Schritt ist die Bearbeitung der Daten mittels Clusteranalyse. Nach der Standardisierung der Variablen wird die Methode von Ward mit euklidischer Distanz angewendet. Die Resultate der Clusteranalyse werden in Form eines Dendrogramms (Abbildung 6.35) dargestellt. Dabei werden die multidimensionalen Beziehungen der Datenstruktur als zweidimensionale Liniengrafik wiedergegeben. Der Abstand ist ein Maß für die multidimensionalen Abstände zwischen den Objekten der gesamten Cluster.

Als Ergebnis zeigt das Dendrogramm zwei große Gruppen, die wiederum weiter aufgeteilt sind. Bei dem ersten Cluster handelt es sich um Daten, die PUR-Ester und PUR-Integral-Formschaum charakterisieren. Die zweite Struktur beschreibt PUR-Ether. Damit ist es schon bei den ersten Schritten der Analyse möglich, eine grobe Selektion zwischen PUR-Mustern durchzuführen.

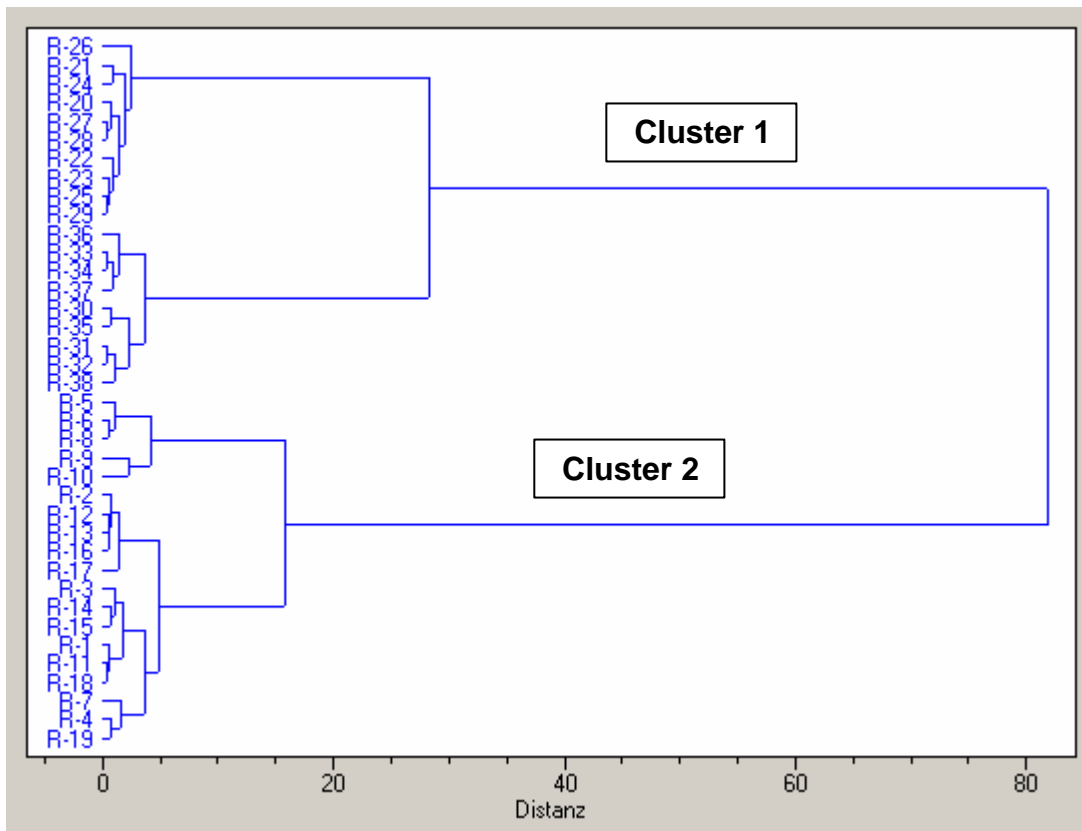


Abb. 6.35 Dendrogramm für die PUR-Daten, Methode nach Ward, euklidische Distanzen, Merkmalauswahl nach Methode A

Als nächstes wird die Klassenzuweisung am Dendrogramm aus Abbildung 6.35 vorgenommen. Die Klassen entstehen durch interaktive Festlegung des Abstandes zwischen den Clustern. Dabei werden die Klassen (Abbildung 6.36) in verschiedenen Farben gezeigt.

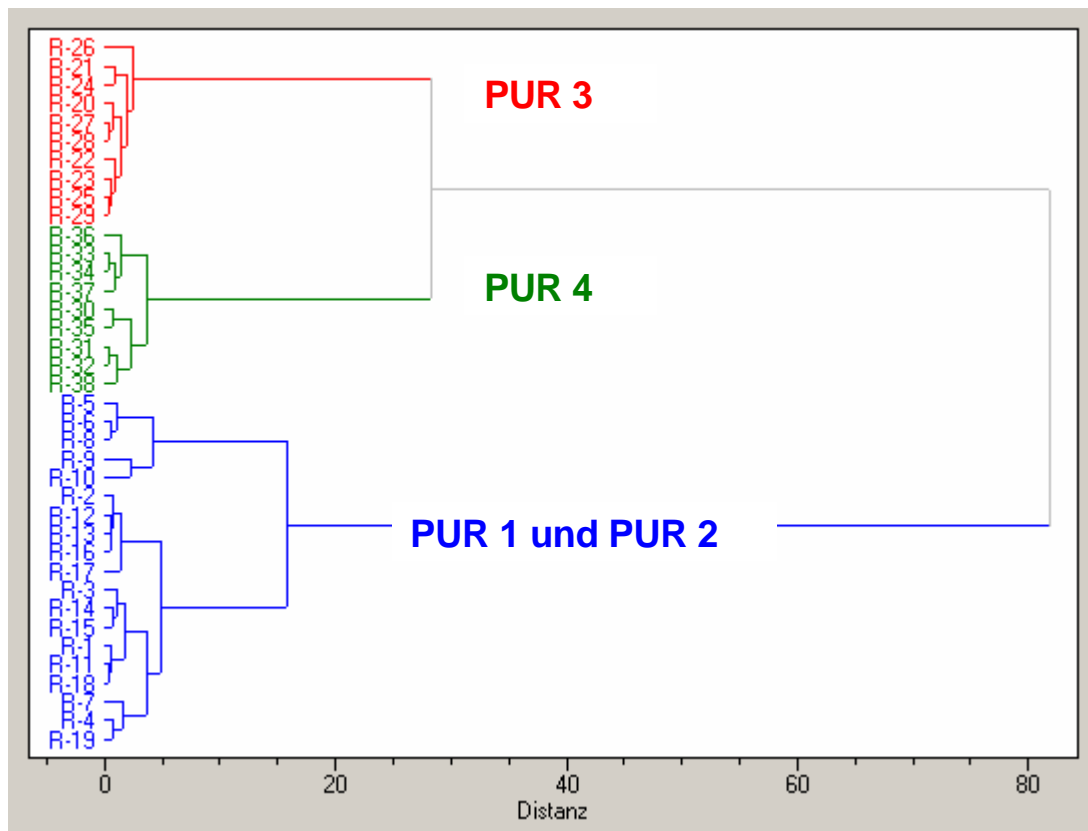


Abb. 6.36 Klassenzuweisung der PUR-Proben, Merkmalauswahl nach Methode A

Nach Zuordnung der Klassen wird deutlich, dass PUR-Ether (PUR 1 und PUR 2), PUR-Ester (PUR 3) und PUR-Integral-Formschaum (PUR 4) korrekt in Gruppen zusammengelegt worden sind.

Das Ergebnis der Clusteranalyse an dem Beispiel von PUR-Proben zeigt, dass Polyester-, Polyetherweichschaum und PUR-Integral-Formschaum mit der entwickelten Merkmalauswahlmethode A generell unterschieden werden können.

Der Vergleich der Abbildung 6.34 mit Abbildung 6.37 veranschaulicht das Ergebnis der Clusteranalyse.

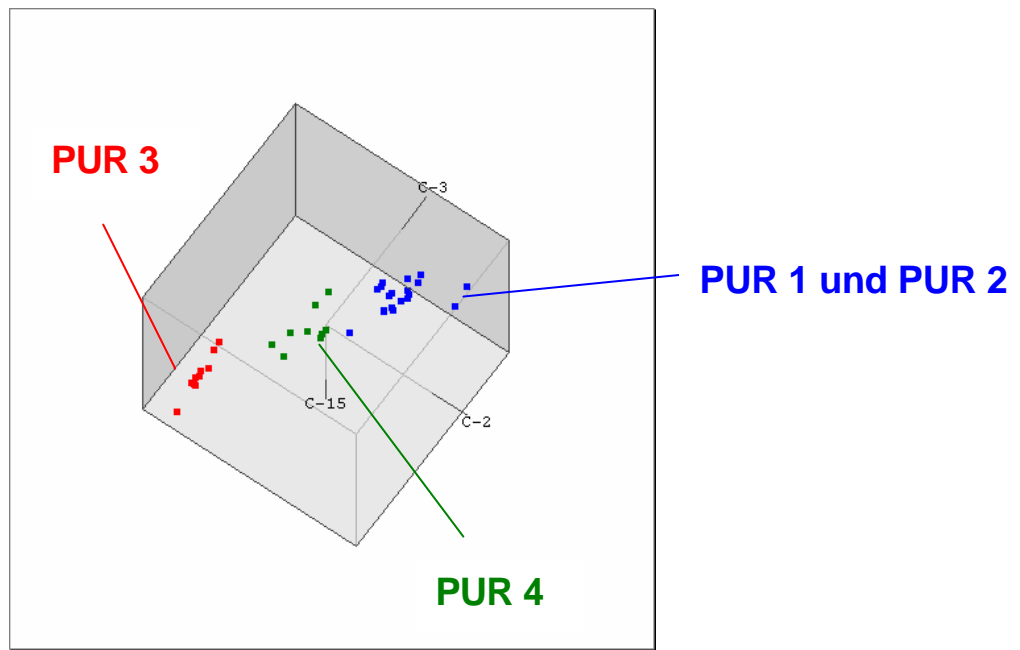


Abb. 6.37 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A

6.5.1.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Es wird die PVC-Datenmatrix (s. Abbildung 6.27) der Clusteranalyse unterzogen. Bei der Betrachtung im 2-dimensionalen Raum der verschiedenen Kombinationen von drei zentrierten Variablen z. B. C-2 ($S_{1.9}$), C-3 ($S_{1.8}$) und C-14 (I_{20}) (Abbildung 6.38 – 6.40) werden drei deutliche Gruppierungen (Abbildung 6.39) sichtbar.

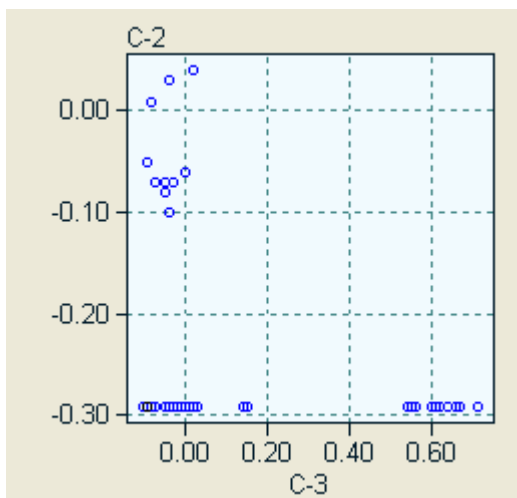


Abb. 6.38 x-y-Diagramm von C-2/C-3

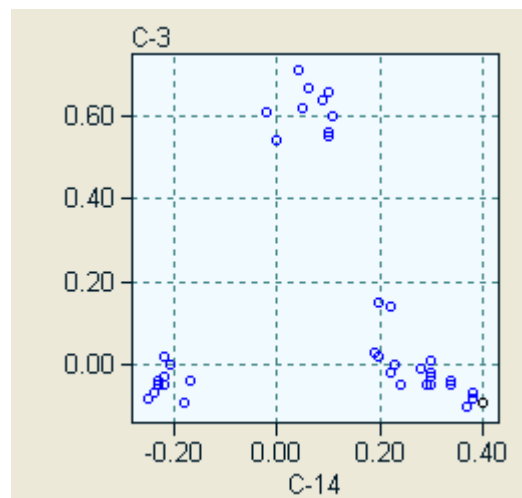


Abb. 6.39 x-y-Diagramm von C-3/C-14

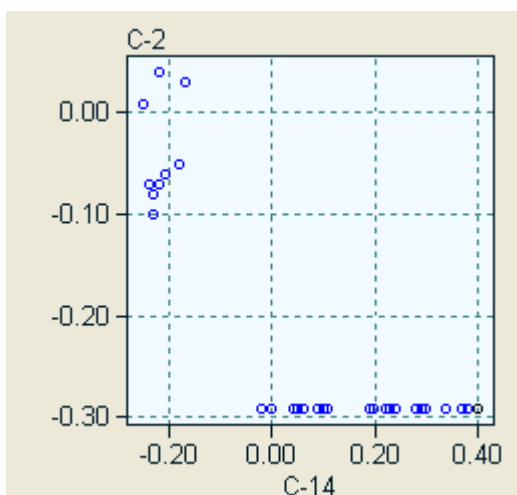


Abb. 6.40 x-y-Diagramm von C-2/C-14

Nach der Rotation der drei oben erwähnten Spalten im 3-D-Raum werden diese Gruppierungen visualisiert (Abbildung 6.41). Jedoch sind bei der PVC-Datenmatrix vier Strukturen zu erwarten.

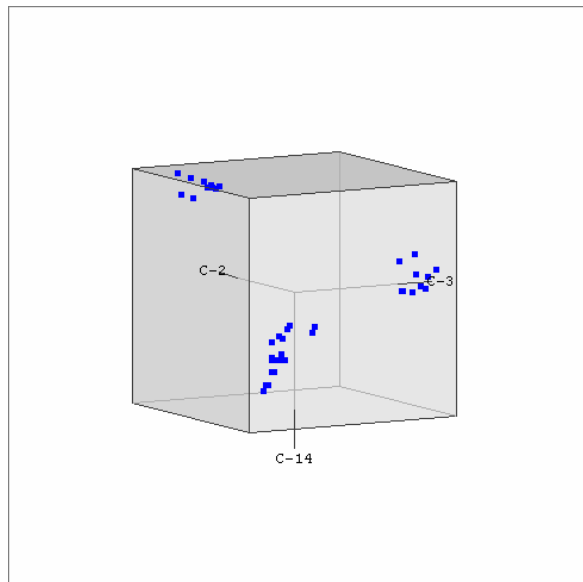


Abb. 6.41 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A

Im Dendrogramm der Abbildung 6.42 werden analog zum PUR-Datensatz mittels Clusteranalyse vier Datengruppen korrekt berechnet und zusammengelegt. Die entstandenen Klassen sind den Datenobjekten richtig zugeordnet.

Damit wird die Möglichkeit gezeigt, dass aus den erhaltenen Messwerten mit dem Auswertungsverfahren „Clusteranalyse“ und der Merkmalauswahl nach Methode A PVC mit verschiedenen Additiven richtig erkannt und selektiert werden kann (Abbildung 6.43).

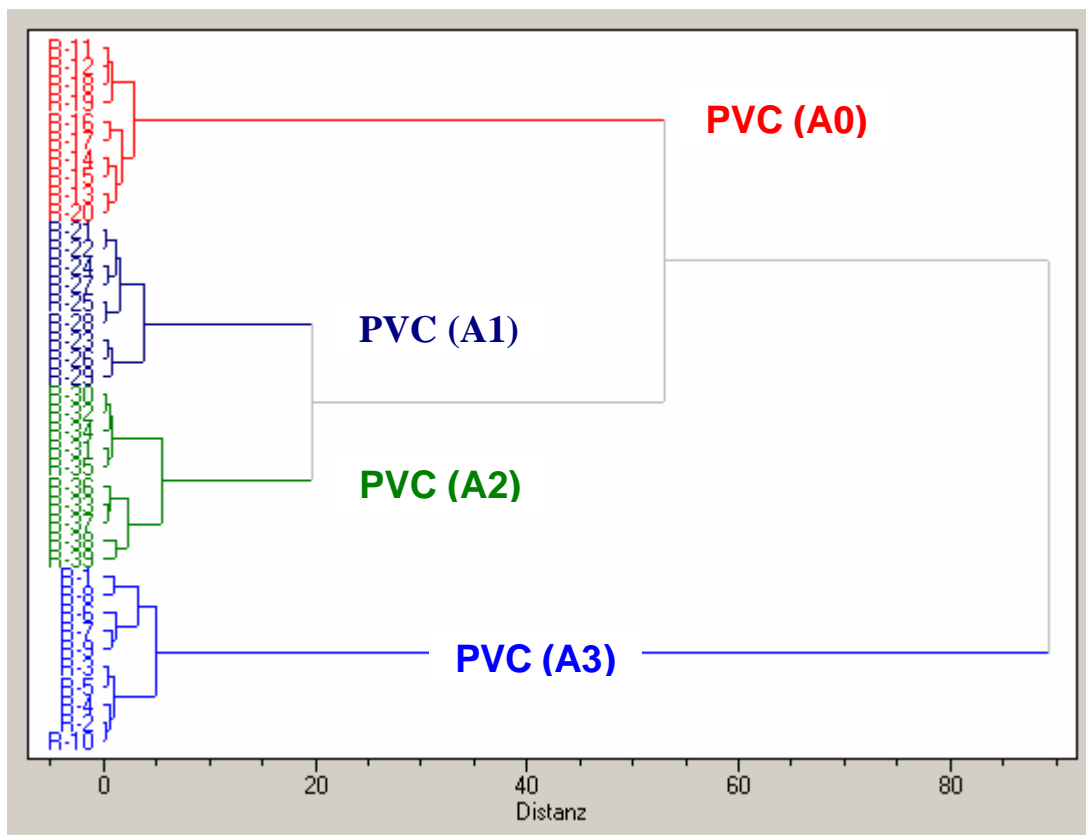


Abb. 6.42 Dendrogramm von standardisierten PVC-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

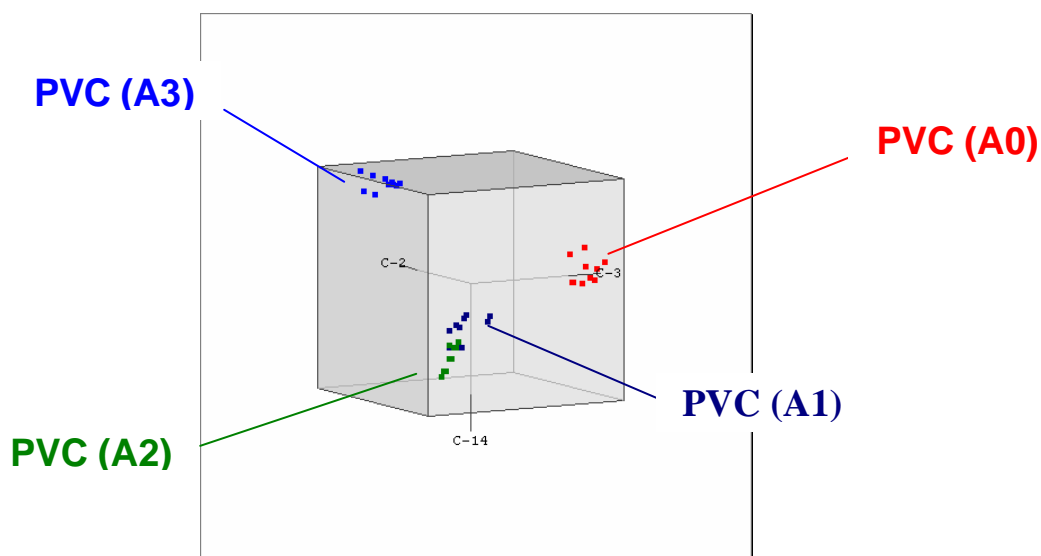


Abb. 6.43 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A

6.5.1.3 Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)

Die Proben von ABS, PBT und PS zeigen bei der Betrachtung im 2-D-Raum der drei Variablen z. B. C-1, C-16, C-7 (Abbildung 6.44 – 6.46) drei Gruppierungen (Abbildung 6.46).

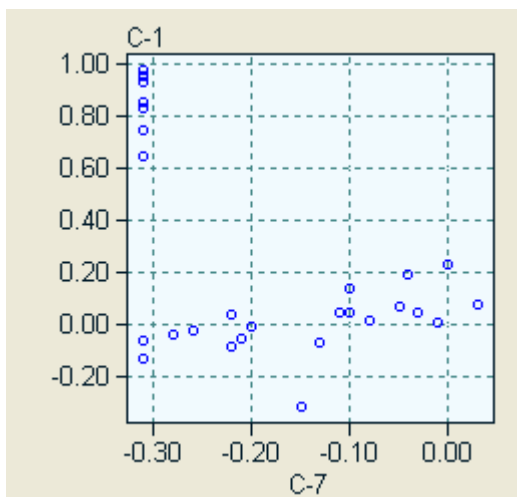


Abb. 6.44 x-y-Diagramm von C-1/C-7

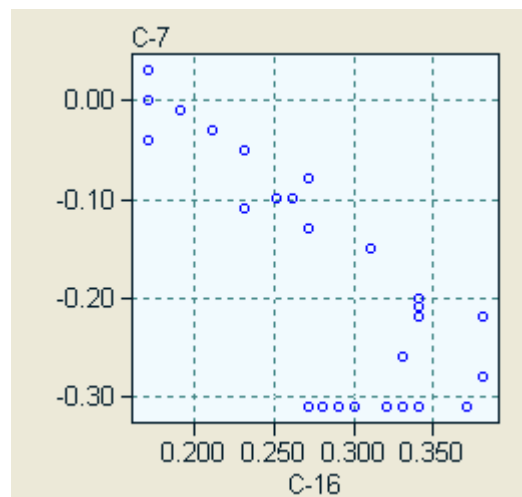


Abb. 6.45 x-y-Diagramm von C-7/C-16

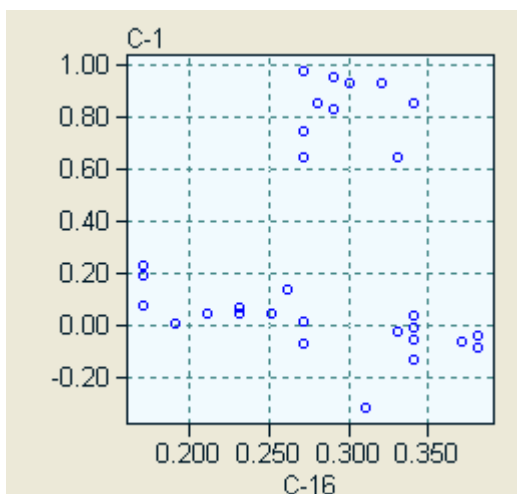


Abb. 6.46 x-y-Diagramm von C-1/C-16

Nach der Rotation im 3-D-Raum werden drei deutlich zu erkennende Strukturen bestätigt (Abbildung 6.47).

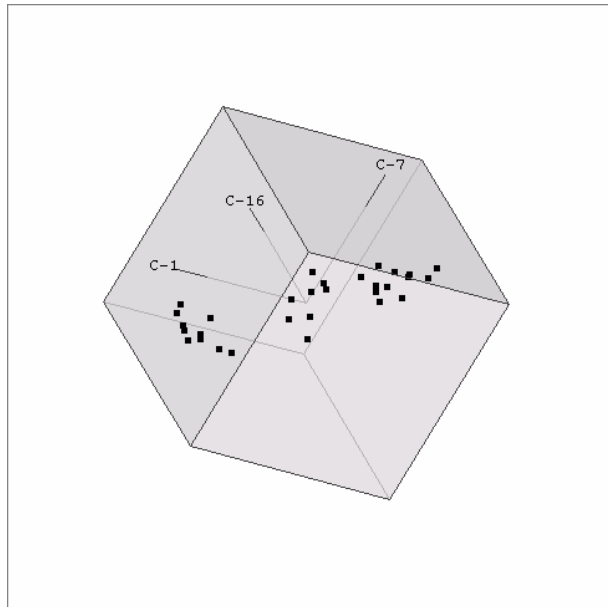


Abb. 6.47 3-D-Darstellung der drei Variablen von ABS-, PBT- und PS-Daten nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A

Die Clusteranalyse wird nach dem gleichen Muster wie bei den PUR- und PVC-Daten durchgeführt. Das Ergebnis stellt das Dendrogramm der Abbildung 6.48 vor.

Das Dendrogramm weist fünf Fehler bei der Gruppenzuordnung auf. Das Cluster von Polystyrol zeigt zwei falsche Proben von ABS. Bei der Gruppe von ABS-Daten werden drei Polystyrolproben als ABS identifiziert. Damit ist die Clusteranalyse nur zur Identifizierung des PBT-Datensatzes geeignet. Bei der Strukturauswertung von nach der Methode A bearbeiteten ABS- und PS-Daten ist Vorsicht geboten (Abbildung 6.49).

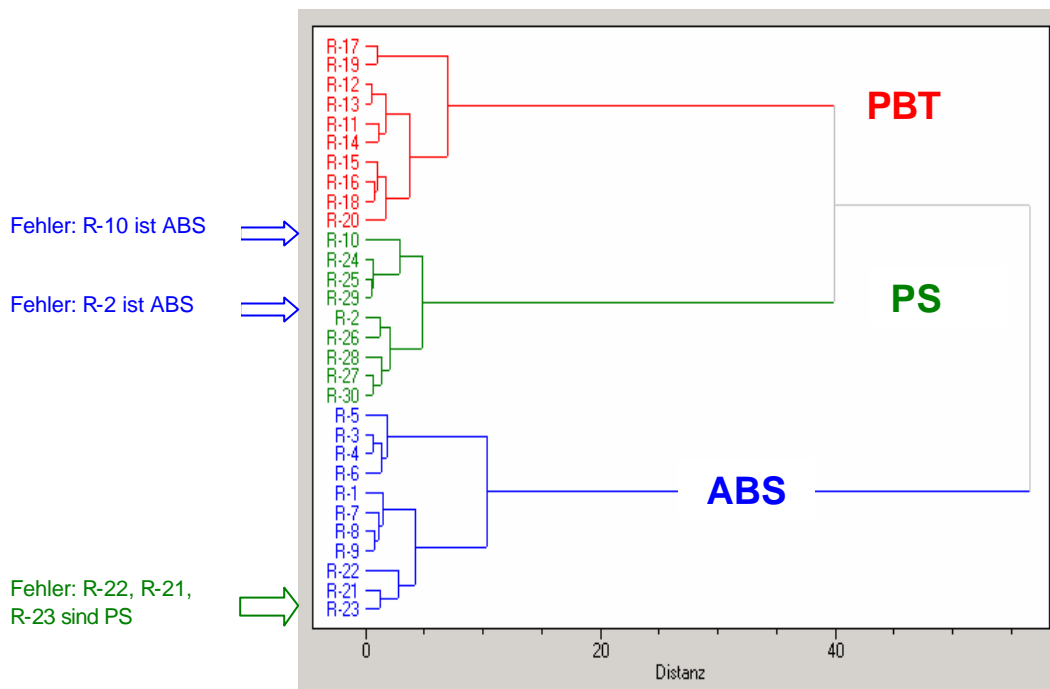


Abb. 6.48 Dendrogramm von standardisierten ABS-, PBT- und PS-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

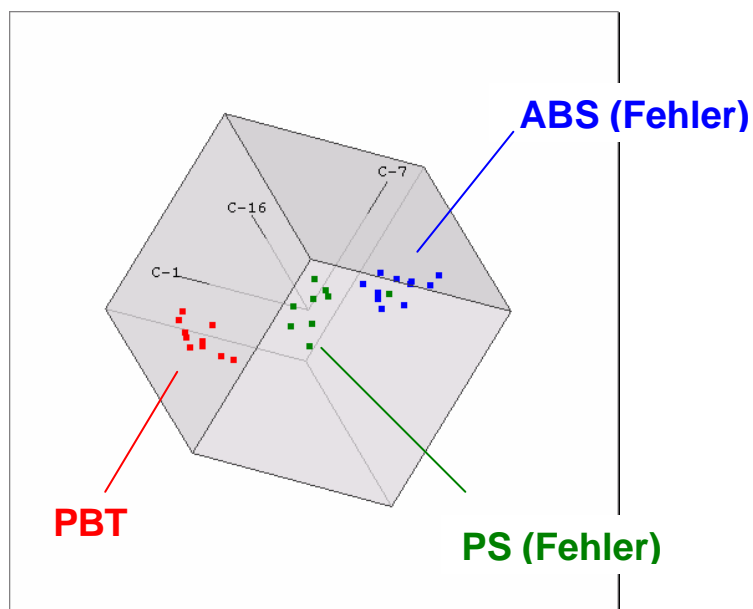


Abb. 6.49 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des ABS-, PBT-, PS-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A

6.5.1.4 Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) und Polyamid (PA)

Dem Datensatz dieser Gruppe werden drei beliebige Variablen (C-4, C-7, C-14) entnommen und im 2-D-Raum betrachtet (Abbildung 6.50 – 6.52). Es sind sofort zwei unterschiedliche Gruppen zu erkennen.

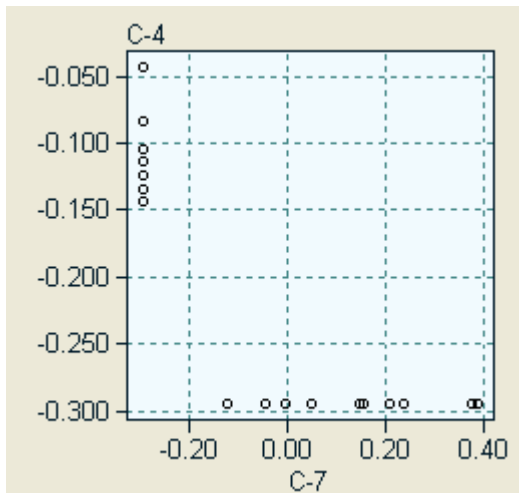


Abb. 6.50 x-y-Diagramm von C-4/C-7

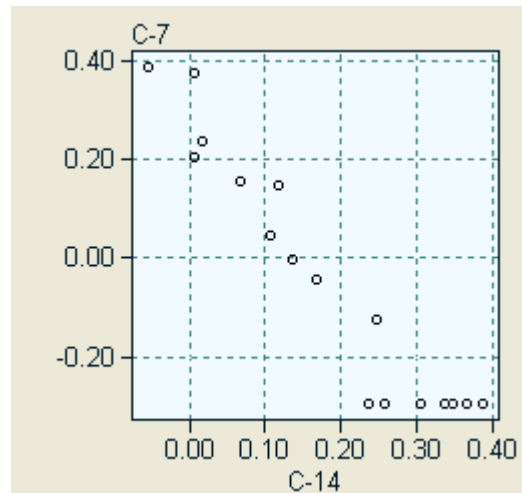


Abb. 6.51 x-y-Diagramm von C-7/C-14

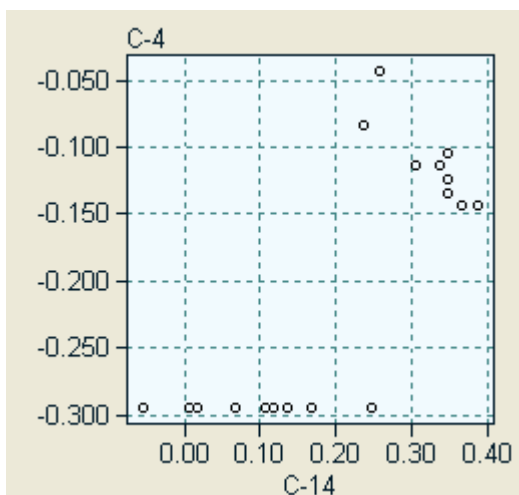


Abb. 6.52 x-y-Diagramm von C-4/C-14

Diese zwei weit von einander entfernten Strukturen werden durch die Rotation der drei Variablen im 3-D-Raum verdeutlicht (Abbildung 6.53).

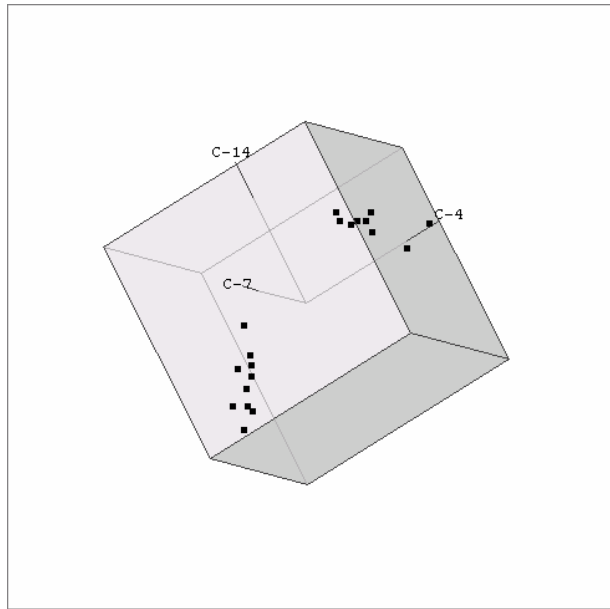


Abb. 6.53 *3-D-Darstellung der drei Variablen von PMMA- und PA-Daten nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A*

Die anschließende Clusteranalyse mit dazugehörigem Dendrogramm bestätigt deutlich unterscheidbare und ähnlich große Cluster (Abbildung 6.54). Der erste Cluster beschreibt die Daten von PA, der zweite enthält die Daten der PMMA-Proben. Die Klassenzuweisung wird korrekt durchgeführt (Abbildung 5.55).

Somit werden in dieser Untersuchung die Kunststoffmuster von PMMA und PA mittels PY/IMS und Clusteranalyse richtig identifiziert.

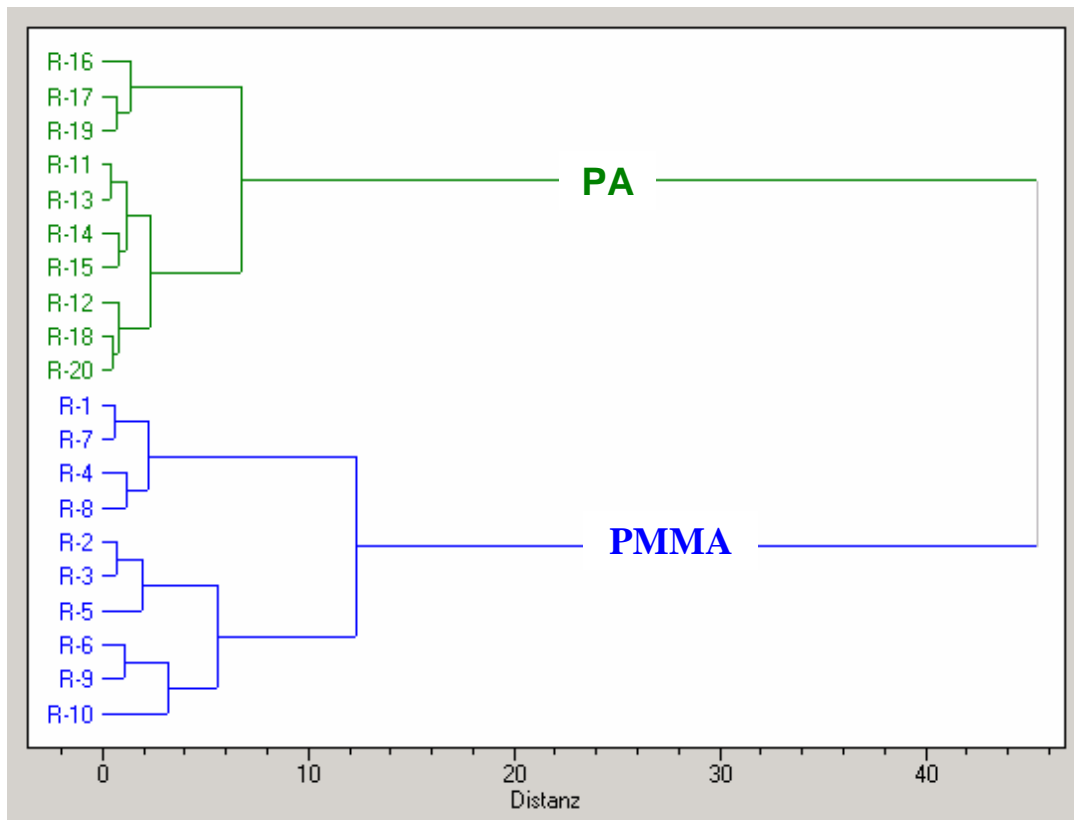


Abb. 6.54 Dendrogramm von standardisierten PA- und PMMA-Daten.
Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

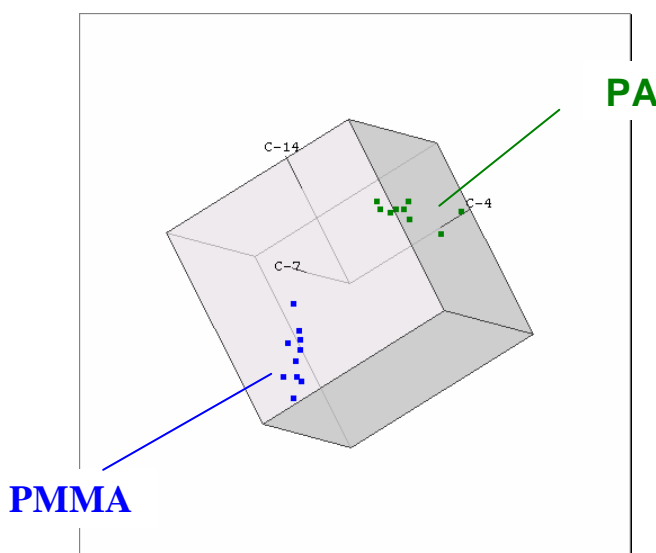


Abb. 6.55 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PA- und PMMA-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A

6.5.1.5 Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)

Der Datensatz von PE, PP und PC besteht aus 522 Daten. Die erste Gegenüberstellung von drei verschiedenen Variablen C-3, C-5 und C-12 (Abbildung 6.56 – 6.58) weist auf die Anwesenheit von drei bestimmten Strukturen hin (Abbildung 6.57).

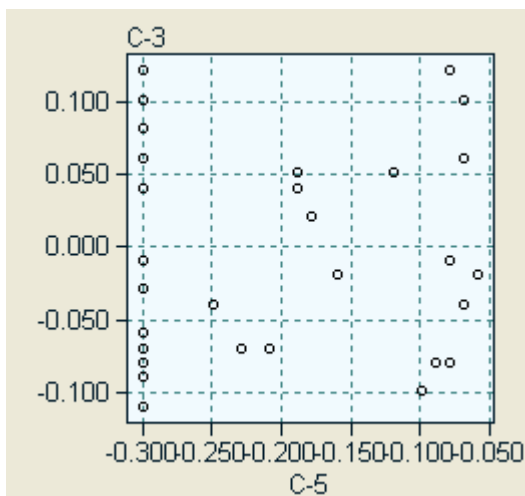


Abb. 6.56 x-y-Diagramm von C-3/C-5

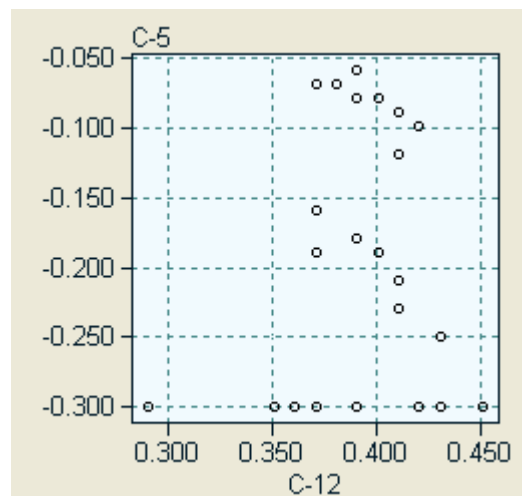


Abb. 6.57 x-y-Diagramm von C-5/C-12

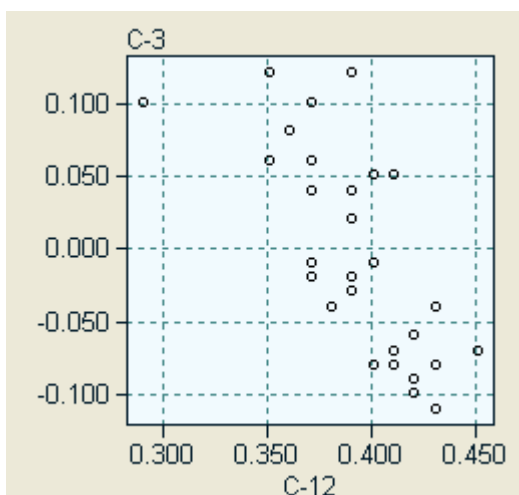


Abb. 6.58 x-y-Diagramm von C-3/C-12

Nach der Rotation im 3-D-Raum werden vier Datengruppen sichtbar (Abbildung 6.59)

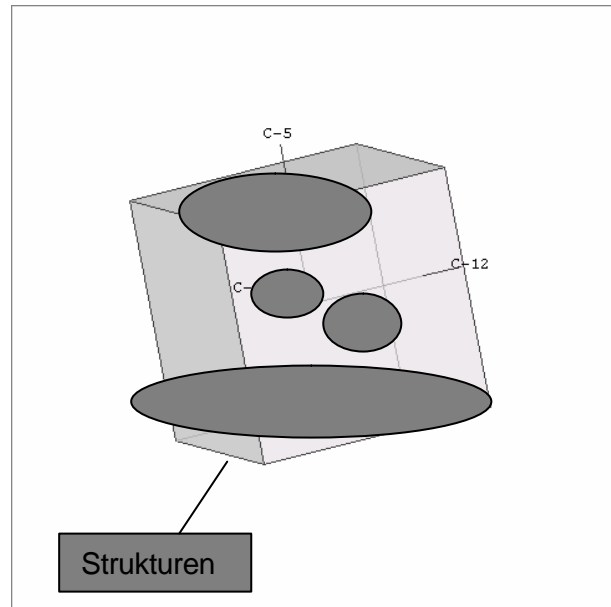


Abb. 6.59 *3-D Darstellung von drei Variablen von PE-, PP- und PC-Daten nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A*

Die Clusteranalyse und die anschließende Klassenzuordnung, wie im Dendrogramm der Abbildung 6.60 gezeigt wird, weisen signifikante Fehler auf.

Nur die Daten, die Polycarbonat-Proben beschreiben, werden richtig den Datenobjekten zugeordnet. Die PE- und PP-Proben können nicht korrekt auseinander gehalten werden. Das bedeutet, dass mittels PY/IMS-System in Verbindung mit Datenvorverarbeitung nach Methode A die Kunststoffe auf der Basis von PE und PP nicht mit Clusteranalyse identifiziert werden können (Abbildung 6.61).

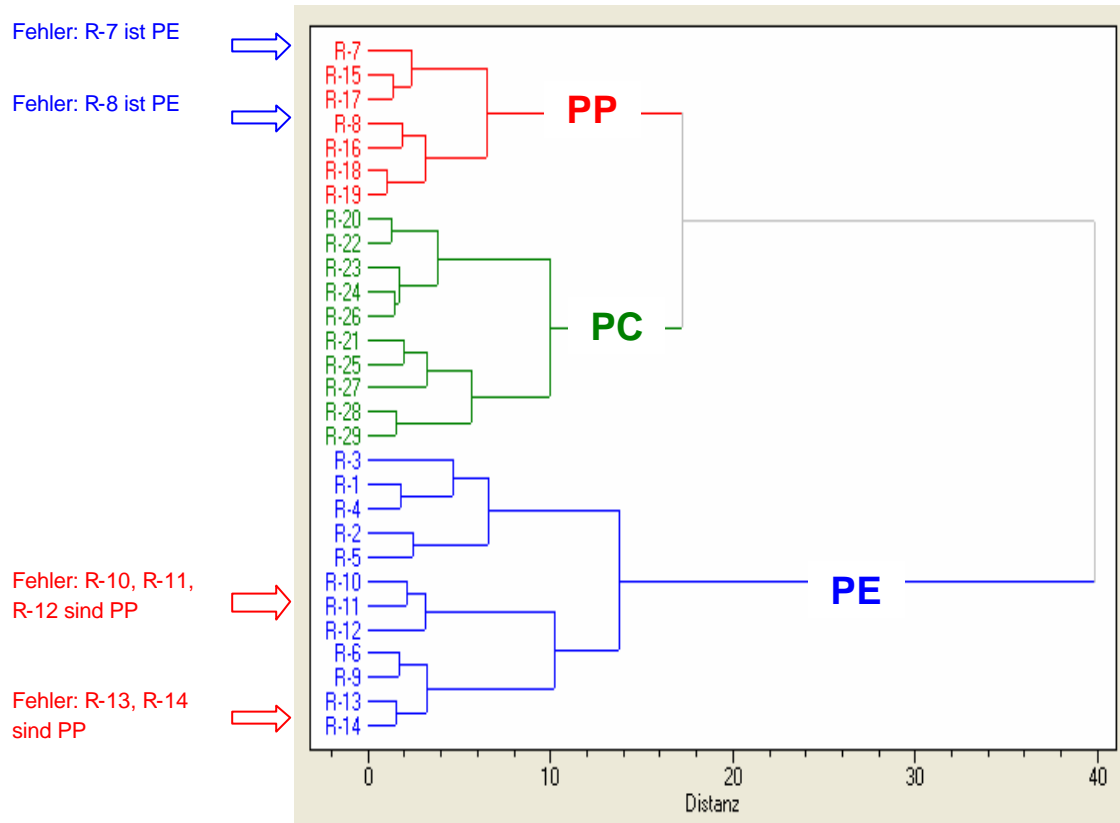


Abb. 6.60 Dendrogramm der standardisierten PE-, PP- und PC-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

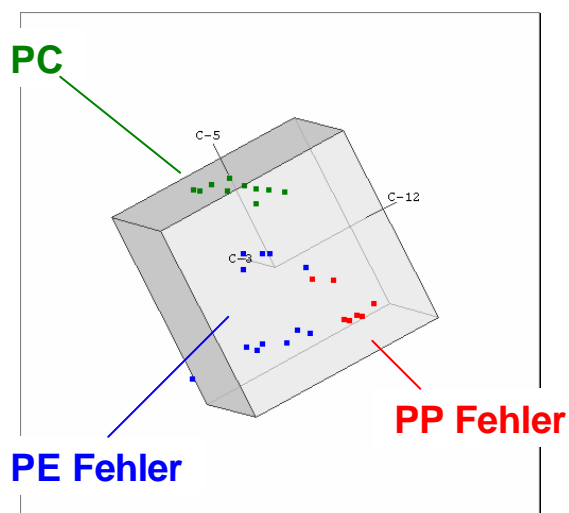


Abb. 6.61 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PE-, PP- und PC-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A

6.5.2 Clusteranalyse auf Basis ausgesuchter Merkmale nach der Methode B

6.5.2.1 Polyurethan (PUR)

Der nach Merkmalmethode B gebildete Datensatz für PUR besteht aus 1092 Daten. Bei der 2-D-Betrachtung der drei Variablen C-1, C-10 und C-24 (Abbildung 6.62 – 6.64) kann man die Bildung von drei Datengruppen beobachten (Abbildung 6.63).

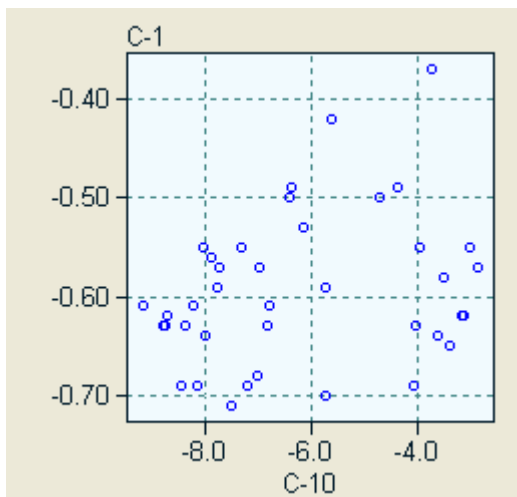


Abb. 6.62 x-y-Diagramm von C-1/C-10

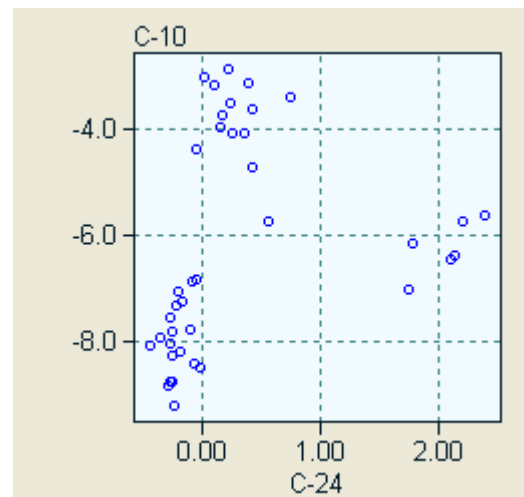


Abb. 6.63 x-y-Diagramm von C-10/C-24

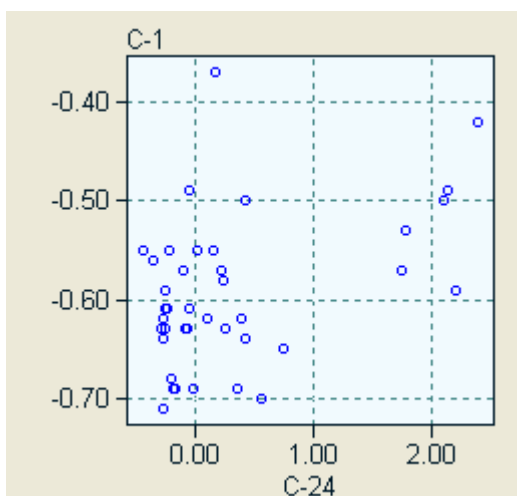


Abb. 6.64 x-y-Diagramm von C-1/C-24

Nach dem Rotieren der Variablen im 3-D-Raum werden die drei Strukturen von Daten bestätigt (Abbildung 6.65). Der untersuchte Datensatz beinhaltet aber vier Sorten von PUR-Proben.

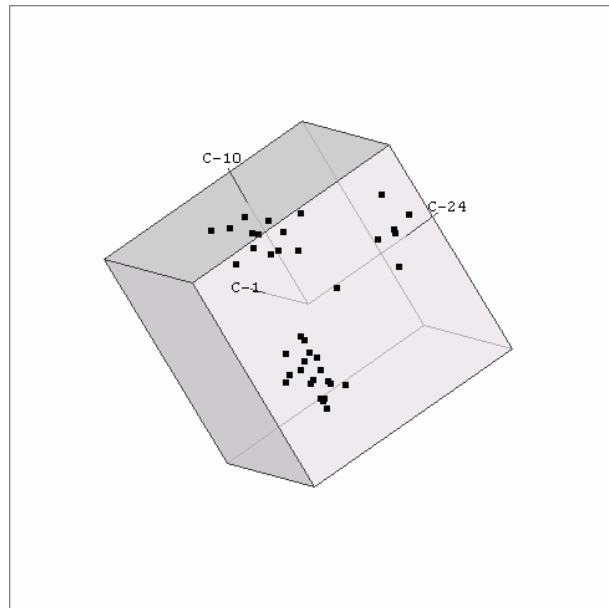


Abb. 6.65 *3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach dem Rotieren, Methode B*

Um die genauen Informationen über die PUR-Strukturen zu bekommen, wird die Clusteranalyse mit der Methode nach Ward und den euklidischen Distanzen angewendet. Die Analyse mit anschließender Klassenzuweisung ergibt vier Cluster. Die Klassen werden aber fehlerhaft den Datenobjekten zugeordnet (Abbildung 6.66 und 6.67).

In diesem Fall ist die Anwendung der Clusteranalyse auf die nach Methode B bearbeiteten Daten nicht geeignet, um eine zuverlässige Aussage über die Strukturen im Datensatz auf PUR-Basis zu bekommen.

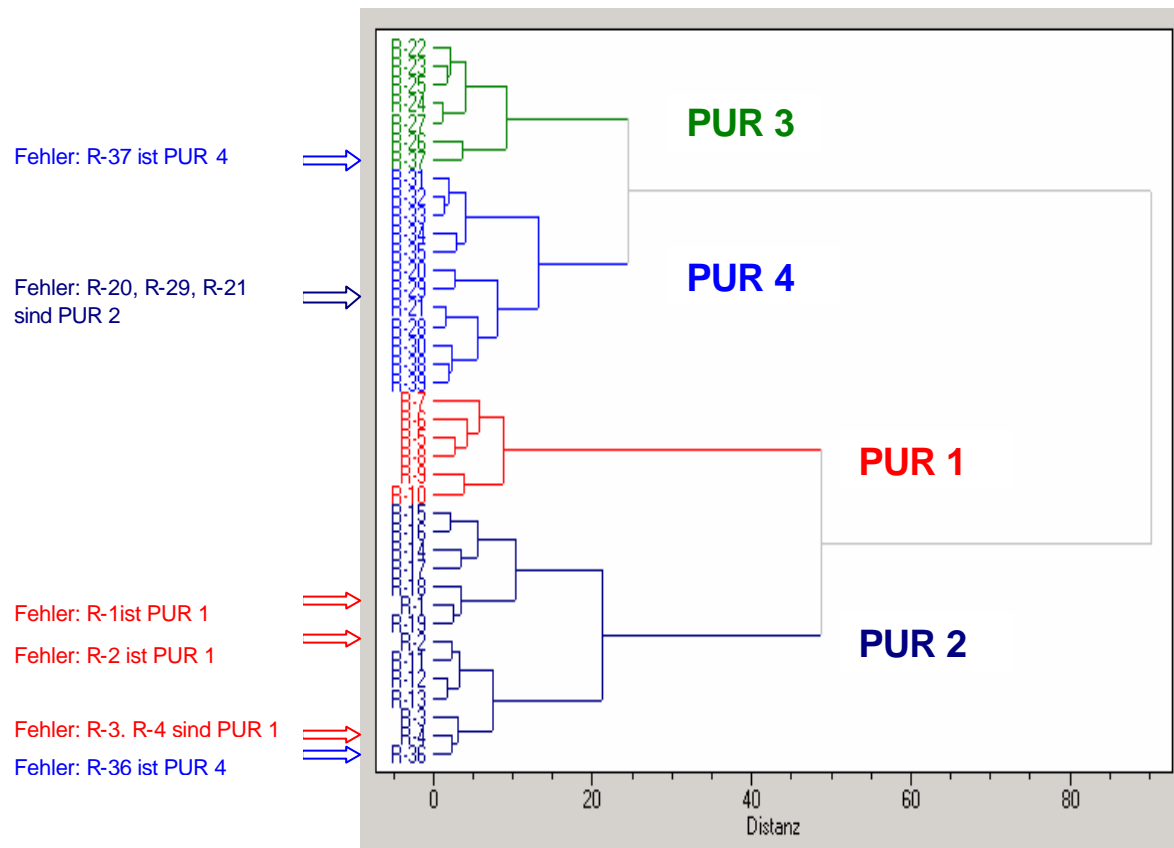


Abb. 6.66 Dendrogramm von standardisiertem PUR-Datensatz (Methode B).
Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

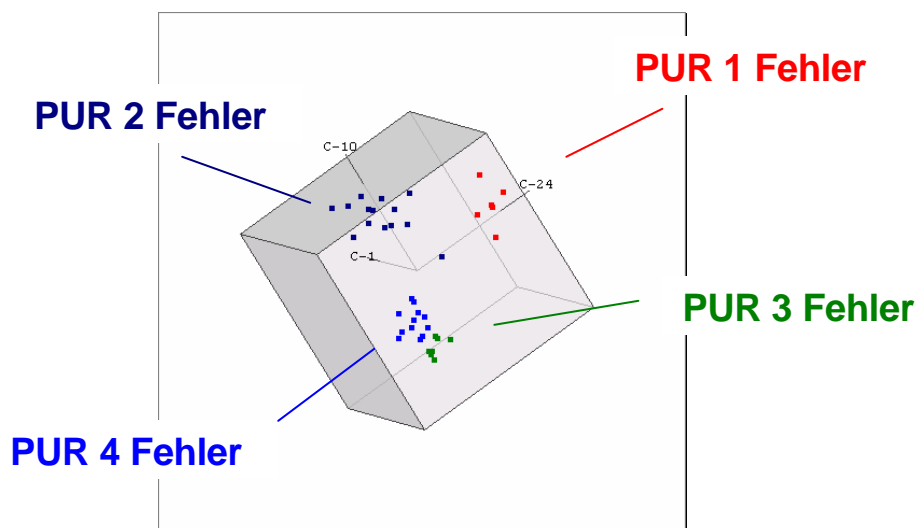


Abb. 6.67 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B

6.5.2.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Der nach Methode B gebildete PVC-Datensatz enthält 1092 Daten und charakterisiert vier PVC-Kunststoffsorten. Die Betrachtung der drei Variablen (C-1, C-12 und C-21) (Abbildung 6.68 – 6.70) im 2-D-Raum macht die Anwesenheit von drei Datengruppierungen sichtbar (Abbildung 6.68 und 6.69).

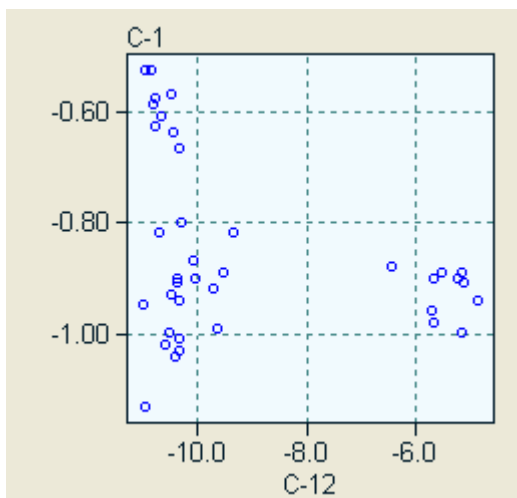


Abb. 6.68 x-y-Diagramm von C-1/C-12

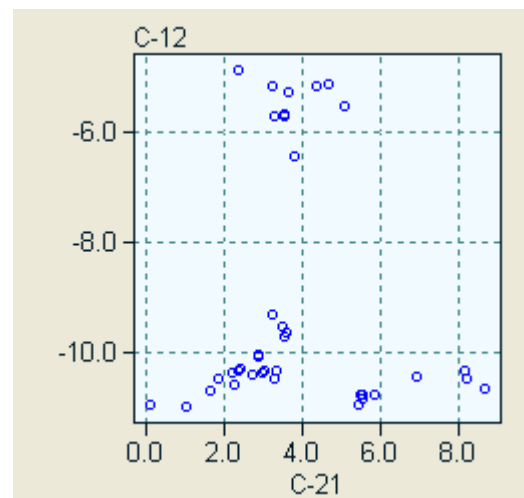


Abb. 6.69 x-y-Diagramm von C-12/C-21

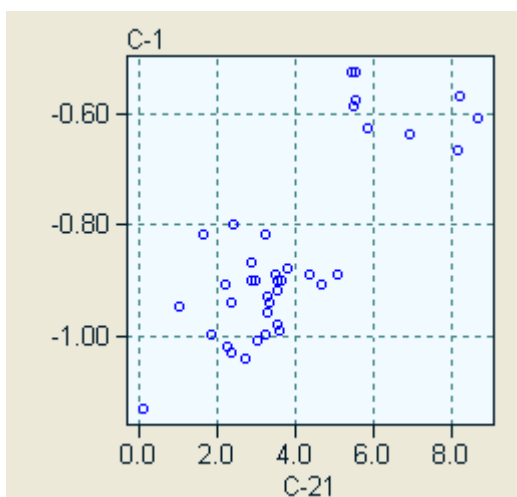


Abb. 6.70 x-y-Diagramm von C-1/C-21

Die Rotierung der Variablen im 3-D Raum führt zur Bestätigung oben gemachter Beobachtungen. Die drei unterschiedlichen Strukturen im PVC-Datensatz sind hier gut erkennbar (Abbildung 6.71).

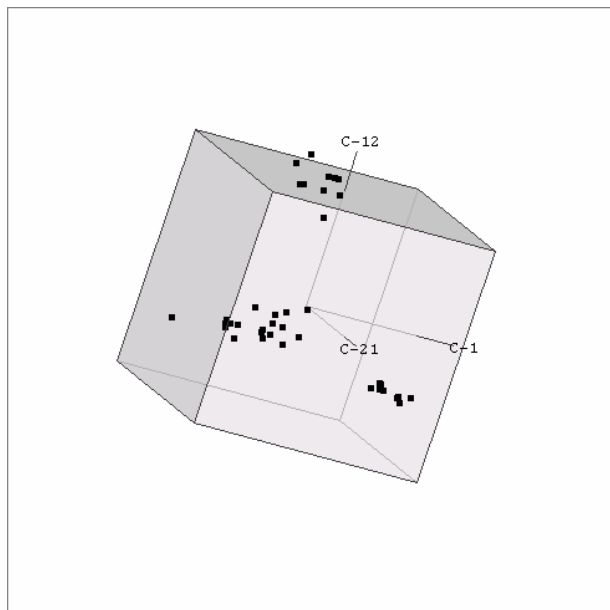


Abb. 6.71 *3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Rotation, Methode B*

Datengruppierungen werden durch Clusteranalyse mit Klassenzuordnung präzisiert. Das endgültige Dendrogramm zeigt korrekt die den Datenobjekten zugewiesenen Kunststoffsorten (Abbildung 6.72). Dieses Ergebnis am Beispiel einer 3-D Projektion der Variablen C-1, C-12 und C-21 ist in Abbildung 6.73 verdeutlicht.

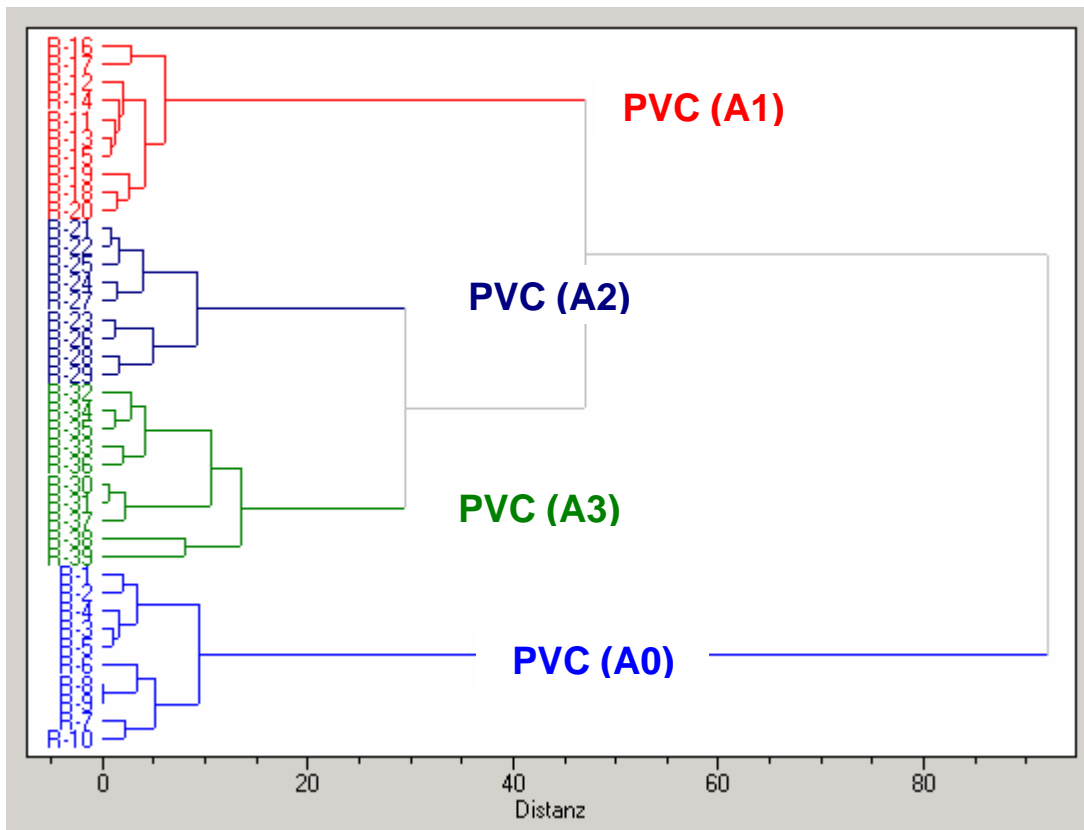


Abb. 6.72 Dendrogramm vom standardisierten PVC-Datensatz (Methode B).
Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

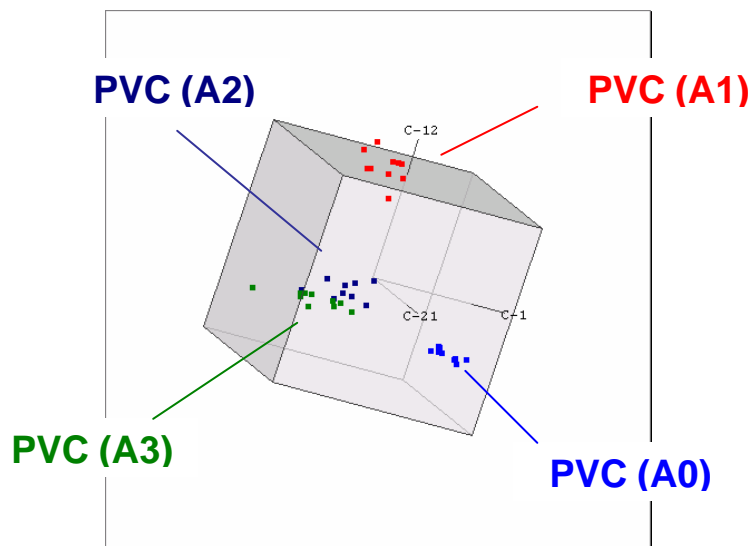


Abb. 6.73 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach
der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B

6.5.2.3 Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)

Der Datensatz von ABS, PBT und PS enthält 840 Daten. Die Untersuchung der drei Variablen C-3, C-7 und C-24 im 2-D-Raum (Abbildung 6.74 - 6.76) zeigt die Anwesenheit zweier Strukturen (Abbildung 6.74 und 6.75).

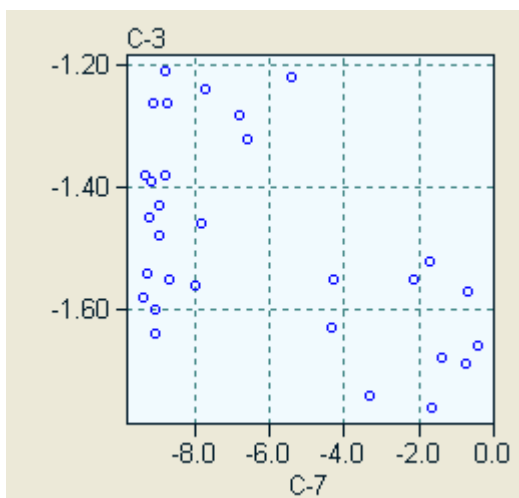


Abb. 6.74 x-y-Diagramm von C-3/C-7

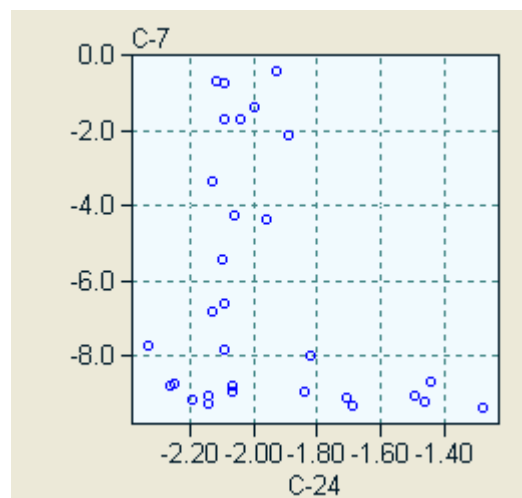


Abb. 6.75 x-y-Diagramm von C-7/C-24

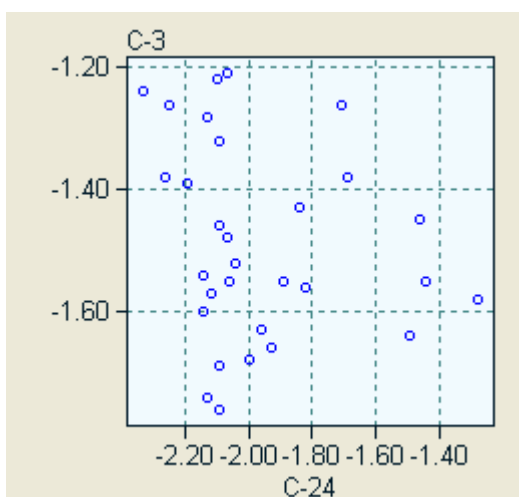


Abb. 6.76 x-y-Diagramm von C-3/C-24

Es ist problematisch die drei unterschiedlichen Strukturen durch Drehen des 3-D Würfels ausfindig zu machen. In Abbildung 6.77 sind nur zwei Cluster im Größenverhältnis von ca. 1:2 zu erkennen. Das läßt vermuten, dass es sich bei dem größeren Cluster um zwei Gruppen mit ähnlicher Struktur handelt.

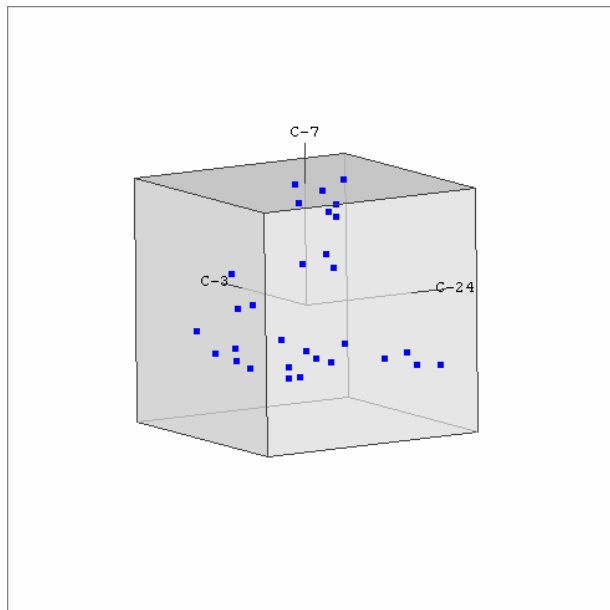


Abb. 6.77 3-D-Darstellung von drei Variablen von ABS-, PBT- und PS-Daten nach der Rotation, Methode B

Das Ergebnis der Clusteranalyse mit anschließender Klassenzuweisung ist im Dendrogramm (Abbildung 6.78) und in 3D-Projektion der drei Variablen C-3, C-7 und C-24 (Abbildung 6.79) dargestellt. Es werden in den untersuchten Daten drei Cluster gefunden. Die Ähnlichkeit der Spektrenreihen von ABS und PS spiegelt sich in deren Clustern wieder. Dadurch treten Schwierigkeiten bei der Differenzierung von ABS und PS auf. Die Datenobjekte von PBT werden richtig erkannt und korrekt der PBT-Gruppe zugeordnet.

Auf diese Weise wird eine neue Methode der Analyse von ABS-, PBT- und PS-Proben aufgezeigt. Dabei ergibt sich, dass die Clusteranalyse in Verbindung mit Methode B gut geeignet ist, um die Struktur der PBT-Daten richtig zu erkennen. Bei nach Methode B gebildetem ABS- und PS-Datensatz ist die Clusteranalyse nur für eine grobe Strukturanalyse als Vorstufe für weitere multivariate Auswertungen zu empfehlen.

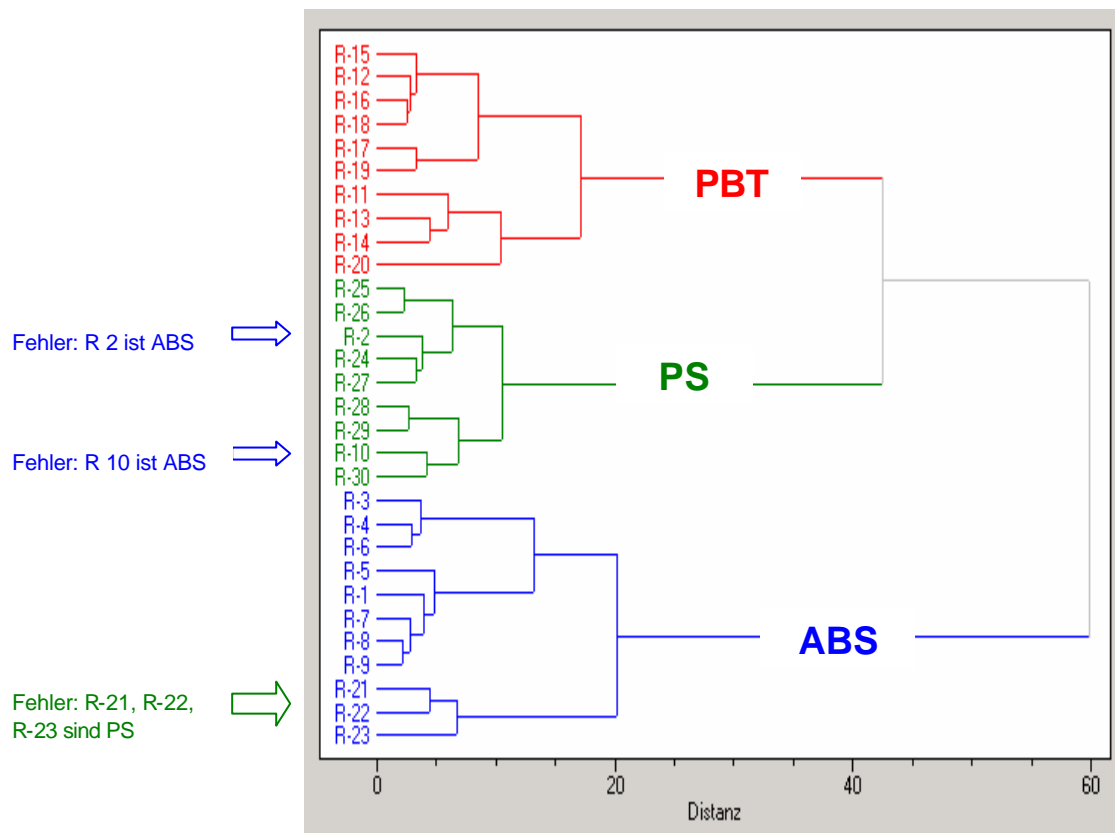


Abb. 6.78 Dendrogramm von standardisierten ABS-, PBT- und PS-Daten (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

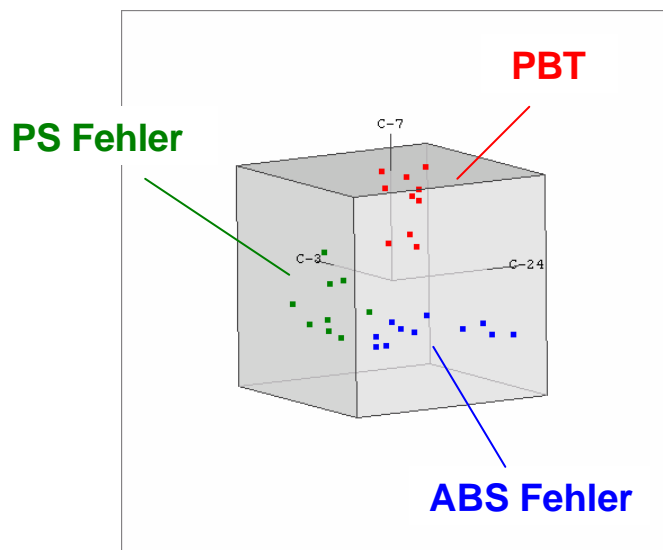


Abb. 6.79 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des ABS-, PBT- und PS-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B

6.5.2.4 Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) und Polyamid (PA)

Der Datensatz von PMMA und PA besteht aus 560 Daten. Auf der Basis von Spektrenreihen können die PMMA- und PA-Proben sehr gut auseinander gehalten werden. Die Gegenüberstellung der zentrierten Variablen C-1, C-2 und C-3 ist wenig hilfreich, um die Strukturen zu erkennen (Abbildung 6.80 – 6.82).

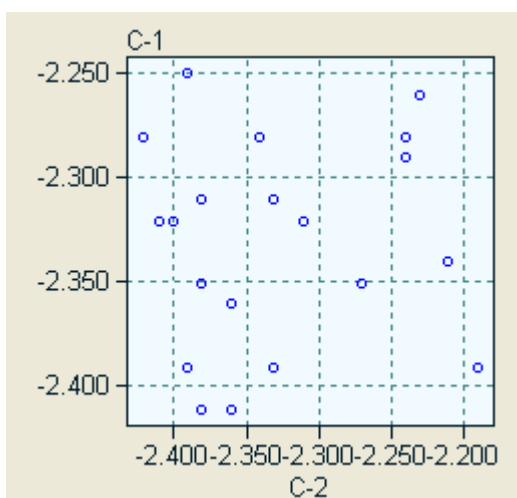


Abb. 6.80 x-y-Diagramm von C-1/C-2

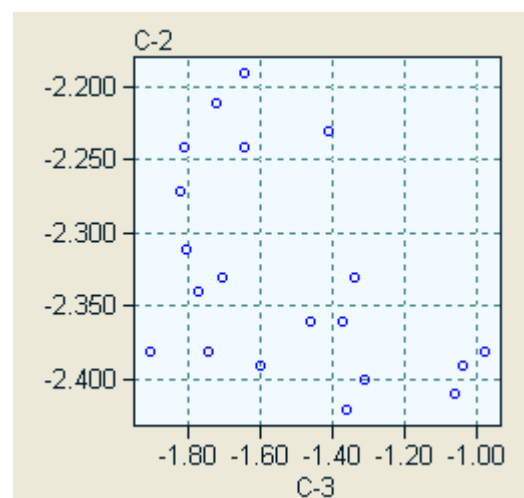


Abb. 6.81 x-y-Diagramm von C-2/C-3

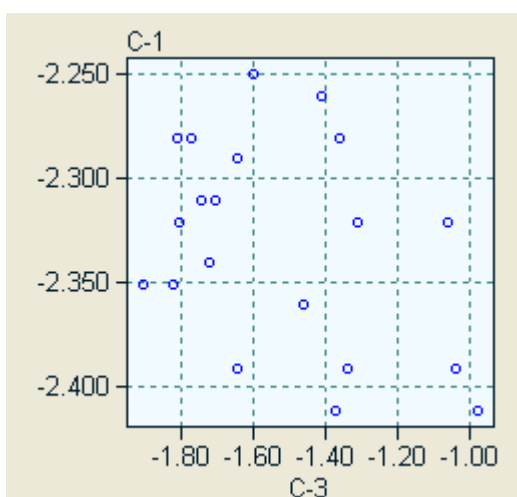


Abb. 6.82 x-y-Diagramm von C-1/C-3

Durch die Rotation dieser Variablen im 3-D-Raum werden zwei Gruppierungen sichtbar (Abbildung 6.83).

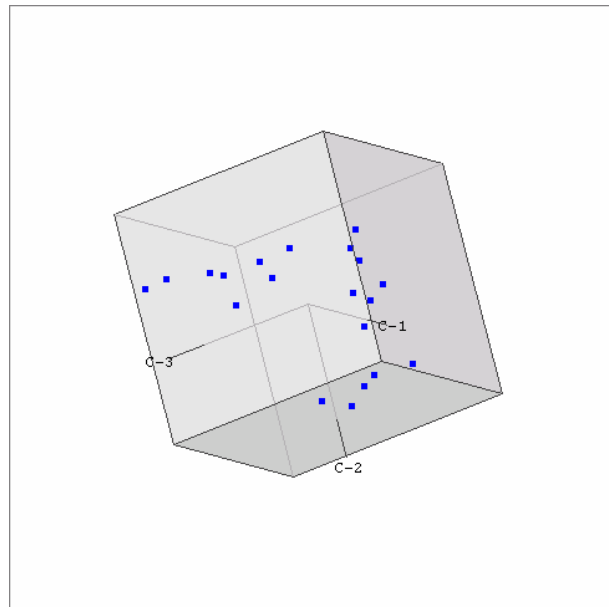


Abb. 6.83 *3-D-Darstellung von drei Variablen von PMMA- und PA-Daten nach der Rotation, Methode B*

Die weitere Clusteranalyse mit anschließender Klassenzuweisung wird im Dendrogramm der Abbildung 6.84 abgebildet. Bei der Klassenzuordnung werden drei Fehler beobachtet. Eine PMMA-Probe ist der Gruppe PA zugewiesen und zwei PA-Muster werden der Gruppe PMMA zugeteilt. Abbildung 6.85 zeigt das Ergebnis der Klassifizierung an dem Beispiel der 3-D-Projektion der ausgesuchten Variablen.

Deshalb ist die Clusteranalyse im Fall von nach Methode B berechneten Merkmalen von PMMA und PA nur für das Auffinden von groben Beziehungen im Datensatz geeignet und ist nutzbar als Vorstufe für weitere Auswertungen von Daten.

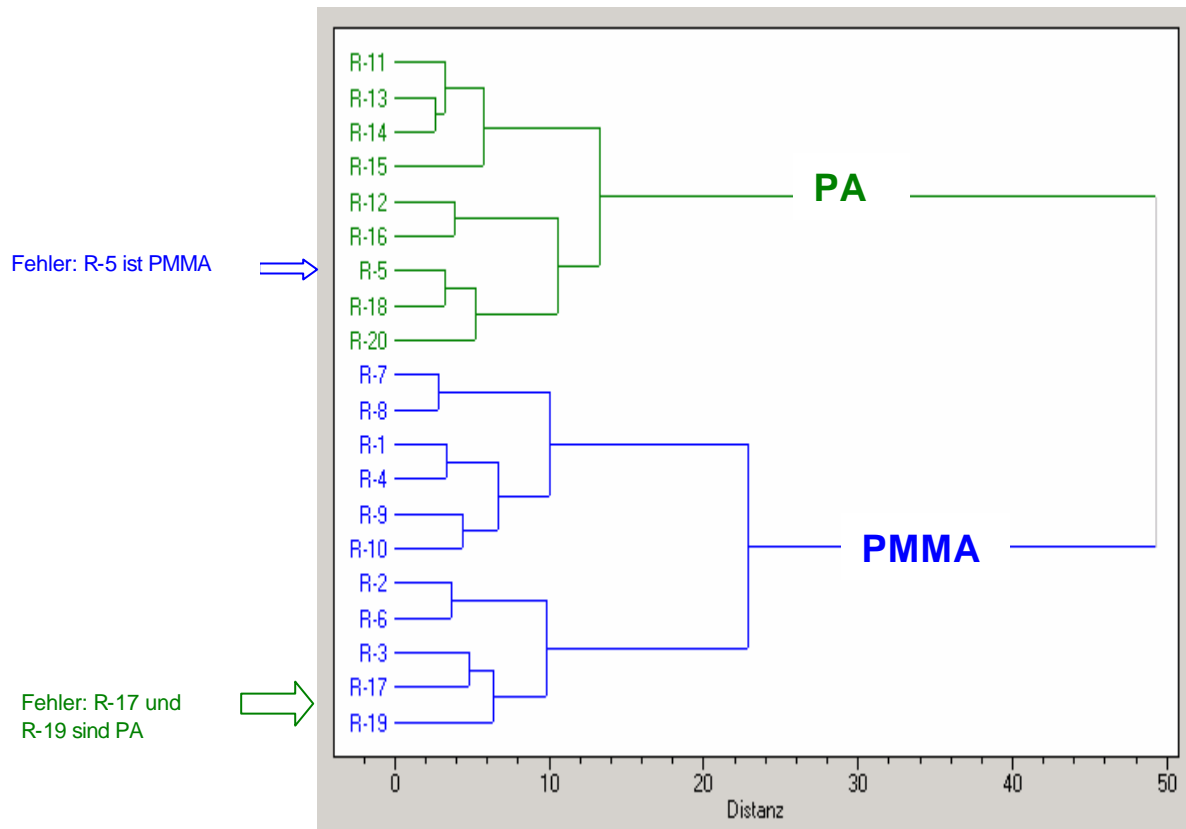


Abb. 6.84 Dendrogramm von standardisierten PMMA- und PA-Daten (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischem Abstand

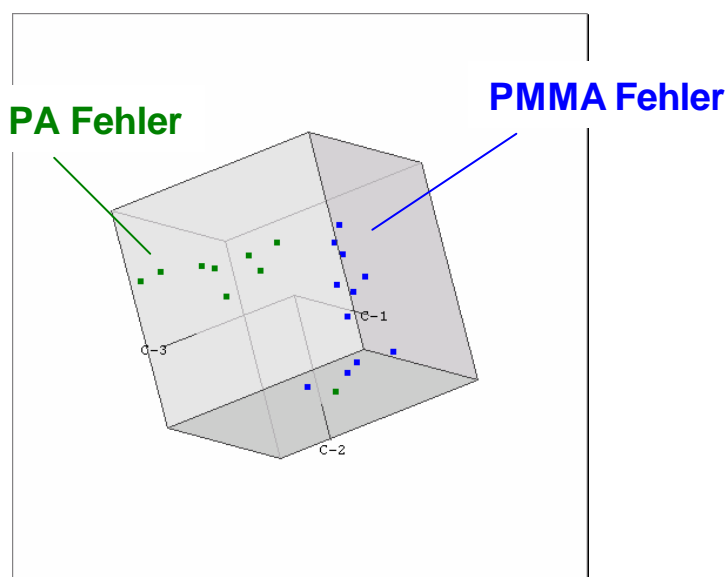


Abb. 6.85 Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PMMA-, und PA-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B

6.5.2.5 Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)

Zur Datenanalyse werden 812 Daten vom PE-, PP- und PC-Datensatz herangezogen. Die Untersuchung der zentrierten Variablen C-2, C-3 und C-5 bringt keine weiteren Erkenntnisse über die Struktur der Daten (Abbildung 6.86 – 6.88).

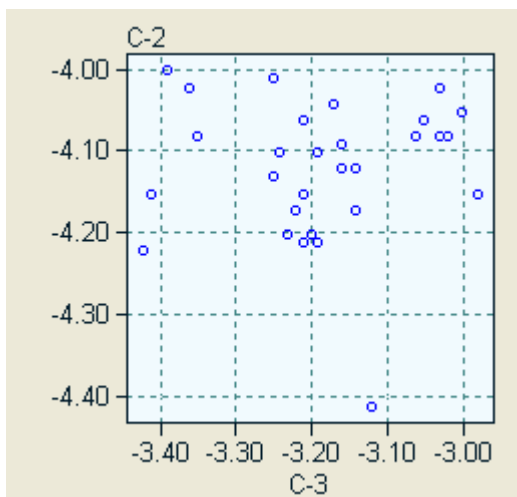


Abb. 6.86 x-y-Diagramm von C-2/C-3

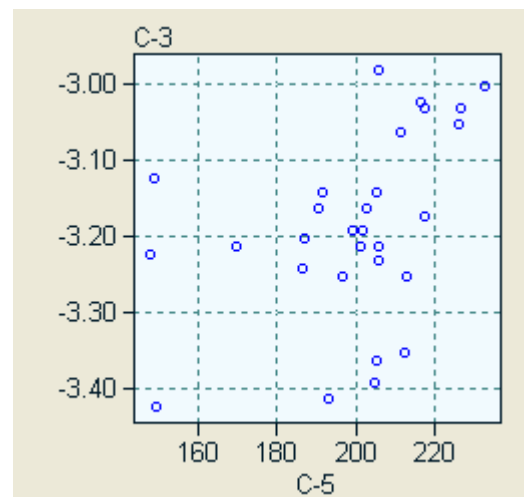


Abb. 6.87 x-y-Diagramm von C-3/C-5

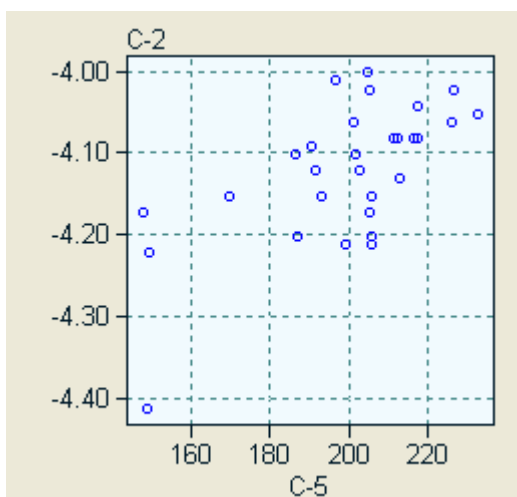


Abb. 6.88 x-y-Diagramm von C-2/C-5

Bei der 3-D-Rotation sind drei Gruppierungen im Datensatz von PE, PP und PC zu erkennen (Abbildung 6.89).

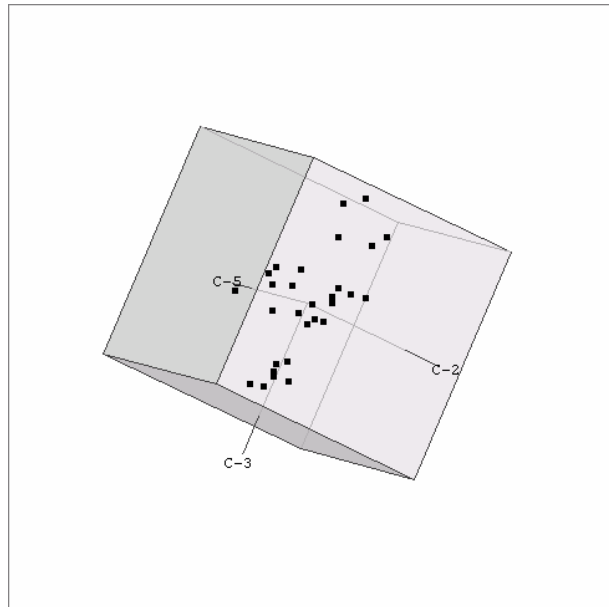


Abb. 6.89 3-D-Darstellung von drei Variablen von PE-, PP- und PC-Daten nach der Rotation, Methode B

Die weitere Clusteranalyse mit standardisiertem Datenmaterial von PE, PP und PC hat sehr viele kleine Gruppierungen ergeben, die in Abbildung 6.90 in Form eines Dendrogramm abgebildet sind.

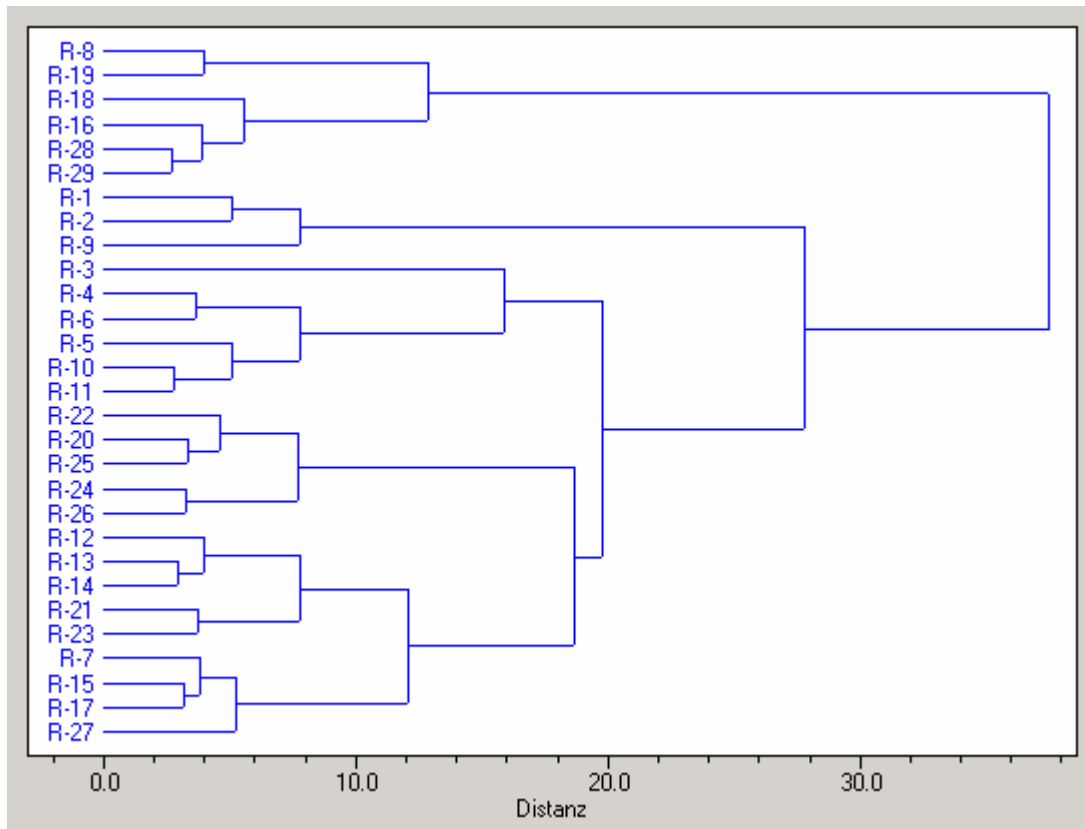


Abb. 6.90 Dendrogramm von standardisierten PE-, PP- und PC-Daten (Methode B).
Methode nach Ward mit euklidischen Abstand

Die falsche Interpretation der PE-, PP- und PC-Daten mittels Clusteranalyse ist auf die ähnlichen Spektrenreihen dieser Verbindungen zurückzuführen.

6.6 Neuronale Netze

Die Clusteranalyse ist ein Beispiel für eine nicht überwachte Methode der Datenanalyse, bei der die natürlichen Gruppierungen in dem Datensatz gefunden und Mustererkennungen durchgeführt werden können.

Das **Radius–Basis–Funktion–Netzwerk** (RBF–Netzwerk), das in dieser Arbeit angewendet wird, ist eine überwachte Klassifikationsmethode. Die Gruppierungen werden mittels explorativer Methoden ermittelt und den unbekanntenen Proben zugeordnet. Dieses neuronale Netzwerk ermöglicht konkrete Aussagen über die Klassenzugehörigkeit. Es weist jedem Eingabewert eine der vorgegebenen Klassennummern zu. Die Qualität des neuronalen Netzes wird durch die Durchführung der Kreuzvalidierung überprüft.

Das Prinzip der Kreuzvalidierung ist denkbar einfach. Die Datenmatrix wird in zwei sich gegenseitig ausschließende Mengen aufgeteilt: der Trainingsdatensatz und der Testdatensatz. Der Trainingsdatensatz dient dazu ein Modell aufzustellen. Mit dem Testdatensatz wird dieses überprüft. Bei dem gesamten Prozess wird die benötigte Datenmenge für Trainings- und Testdatensatz so lange variiert, bis jedem Objekt die gesamte Datenmenge als Testobjekt der vorgegebenen Klassennummer zugewiesen wird.

Bei der vollständigen Kreuzvalidierung wird nur ein einziges Objekt als Testmenge ausgesucht. Die Wiederholung dieser Prozedur benötigt je nach Datenmenge viel Zeitaufwand. Als Ergebnis wird der PRESS-Wert ^[127] (Tabelle 6.13) ermittelt.

Tab. 6.13 Schema der Berechnung des PRESS-Wertes

Datensatz				Trainingsdatensatz				Testdatensatz				Quadrate	
Variablen			soll	Variablen			soll	Variablen			soll	$(\text{soll-ist})^2$	
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁				Y ₁	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁		$(Y_1 - Y_1)^2$
			Y ₂				Y ₂						
			Y ₃				Y ₃						
			Y ₄				Y ₄						
			Y ₅				Y ₅						
			Y ₆				Y ₆						
			Y ₇				Y ₇						
			Y ₈				Y ₈						
			Y ₉				Y ₉						
			Y ₁₀				Y ₁₀						
			Y ₁				Y ₁					$(Y_1 - Y_1)^2$	
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₂				Y ₂	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₂	$(Y_2 - Y_2)^2$	
			Y ₃				Y ₃						
			Y ₄				Y ₄						
			Y ₅				Y ₅						
			Y ₆				Y ₆						
			Y ₇				Y ₇						
			Y ₈				Y ₈						
			Y ₉				Y ₉						
			Y ₁₀				Y ₁₀						
			Y ₁				Y ₁					$(Y_1 - Y_1)^2$	
			Y ₂				Y ₂					$(Y_2 - Y_2)^2$	
			Y ₃				Y ₃					$(Y_3 - Y_3)^2$	
			Y ₄				Y ₄					$(Y_4 - Y_4)^2$	
			Y ₅				Y ₅					$(Y_5 - Y_5)^2$	
			Y ₆				Y ₆					$(Y_6 - Y_6)^2$	
			Y ₇				Y ₇					$(Y_7 - Y_7)^2$	
			Y ₈				Y ₈					$(Y_8 - Y_8)^2$	
			Y ₉				Y ₉					$(Y_9 - Y_9)^2$	
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁₀				Y ₁₀	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁₀	$(Y_{10} - Y_{10})^2$	
PRESS =											Summe der Quadrate		

Das Verhalten von RBF-Netzen kann durch Variation von N, R- und S-Parametern wesentlich beeinflusst werden. N ist die Zahl der versteckten Neuronen, R beschreibt die Form der Spitze der Basisfunktion und S bestimmt die Steigung der Basisfunktion. Dieser Einfluß ist an der Reihe der PUR- und PVC-Daten demonstriert. Die Datensätze werden in Trainings- und Testdatensatz aufgeteilt:

PUR → Trainingsdatensatz : Testdatensatz → 513 : 228 Daten

PVC → Trainingsdatensatz : Testdatensatz → 532 : 228 Daten

Die RBF-Netze werden berechnet beim Variieren der Zahl der versteckten Neuronen und bei konstant gehaltenen Werten von R = 0 und S = 0,01. Anschließend werden die Klassennummern den Objekten der Testdatensätze zugewiesen. Tabelle 6.14 zeigt das Verhalten des neuronalen Netzes unter diesen Umständen.

Tab. 6.14 Optimierung des neuronalen Netzwerkes für PUR- und PVC-Datensätze

PUR					PVC			
Klassennummer Soll	Zahl der versteckten Neuronen (N)				Klassennummer Soll	Zahl der versteckten Neuronen (N)		
	5	10	15	20		5	10	15
0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6	0.7	0.6	0.6
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	0.7	0.6	0.6
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	0.6	0.6	0.6
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7
0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.7	0.7	0.7	0.7
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.8	0.8	0.8
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.8	0.8	0.8
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.8	0.8	0.8
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.9	0.9	0.9	0.9
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.9	0.9	0.9	0.9
0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.9	0.9	0.9	0.9

Falsche Klassennummernzuordnung

Abbildung 6.91 zeigt, dass das Minimum der Fehler von Tabelle 6.14 bei $N = 10$ beobachtet wird.

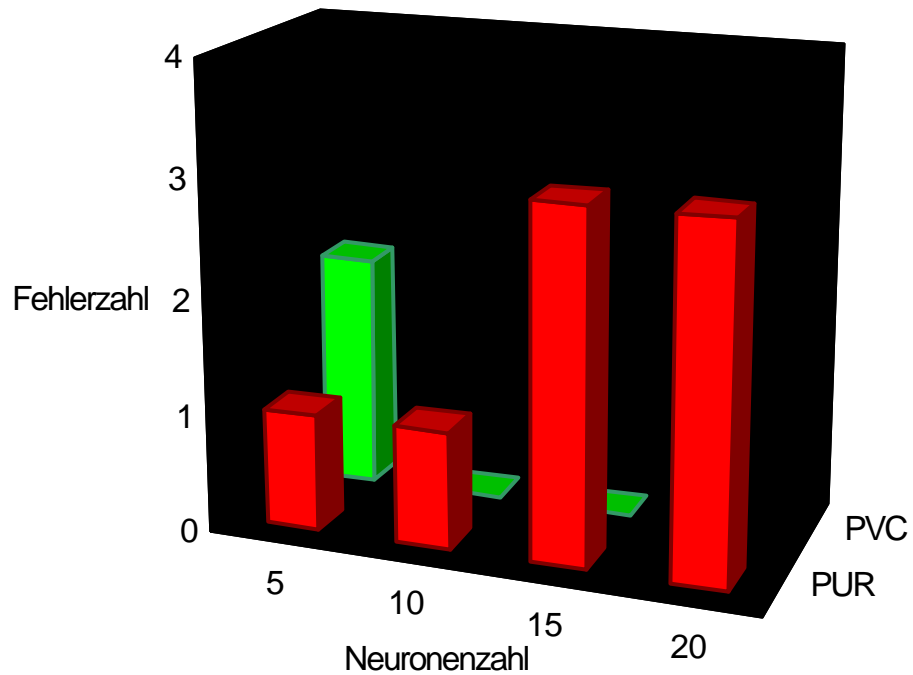


Abb. 6.91 Abhängigkeit der Fehler der Klassenzuordnung von der Neuronenzahl

6.6.1 Analyse mittels RBF-Netz (Methode A)

Es werden insgesamt fünf neuronale Netze für nach Methode A ausgesuchte Merkmale trainiert und auf die Qualität mittels vollständiger Kreuzvalidierung getestet.

Das erste optimierte RBF-Netz beschreibt vier Sorten von PUR-Proben und besteht aus 720 Daten. Die Ergebnisse der Vorhersage sind in Tabelle 6.15 zusammengefaßt.

Tab. 6.15 Resultat der Berechnung von nach Methode A ausgesuchten PUR-Daten mittels RBF-Netzes

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	Fehler	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	Fehler	PUR 2	Fehler	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	Fehler			PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4

Wie die vorherigen Untersuchungen mittels Clusteranalyse ergeben haben, sind PUR 1 und PUR 2 weiterhin schwer voneinander zu unterscheiden. Die Fehlerquote (13%) (3 Fehler bei der Vorhersage von PUR 1 und 1 Fehler bei PUR 2) ist nur auf dieses Hindernis zurückzuführen und ist deswegen viel höher als bei anderen Netzen. Der ermittelte PRESS-Wert ist gleich 0,06. Die PUR 3- und PUR 4-Proben werden vom neuronalen Netz problemlos den richtigen Klassen zugeordnet. Diese Ergebnisse bestätigen, dass es mittels Py/IMS in Verbindung mit Datenvorverarbeitung nach Methode A und RBF-Netzen möglich ist, PUR-Bestimmungen durchzuführen. Anders ausgedrückt, die Selektion von PUR-Ether, PUR-Ester und PUR-Integral-Formschaum ist gewährleistet.

Allerdings erlaubt das entwickelte System nicht die Anwesenheit des Flammenschutzmittels zu erkennen und die Art des eingesetzten Diisocyanates TDI oder MDI zu identifizieren.

Das neuronale Netz der PVC-Matrix besteht aus 720 Daten. Das Resultat des Trainings ist in Tabelle 6.16 dargestellt. Alle vier Sorten der PVC-Proben sind korrekt vorhergesagt worden. Damit ist der berechnete Press-Wert gleich 0,00. Dieses Ergebnis eröffnet neue Möglichkeiten der Kunststoffanalyse auf PVC-Basis in Verbindung mit dem PY/IMS-System.

Tab. 6.16 Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten PVC-Daten mittels RBF-Netz

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)

Der Gesamtdatensatz von ABS-, PBT- und PS-Proben enthält 540 Daten. Das RBF-Netz wurde so trainiert, dass nur ein Fehler (3 %) bei der Vorhersage von PS aufgetreten ist. Die Tabelle 6.17 zeigt die Ergebnisse des RBF-Netzwerkes für ABS-, PBT- und PS-Proben. Dieser Fehler wird sich mit Sicherheit beheben lassen durch die Vergrößerung des Trainingsdatensatzes. Der PRESS-Wert beträgt somit 0,01.

Tab. 6.17 Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten ABS-, PBT- und PS-Daten mittels RBF-Netz

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	Fehler
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS

Die Ergebnisse des Trainings des RBF-Netzes, das die Proben von PMMA und PA charakterisiert, sind in der Tabelle 6.18 zusammengefasst. Das Datenmaterial besteht aus 360 Daten. Die gut erkennbaren Merkmalsunterschiede haben dazu beigetragen, dass die Vorhersage fehlerlos durchgeführt wird. Der PRESS-Wert ist dementsprechend 0,00.

Tab. 6.18 Resultat der Berechnung von nach Methode A ausgesuchten PMMA- und PA-Daten mittels RBF-Netz

Soll	Ist	Soll	Ist
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA

Die Tabelle 6.19 enthält die Ergebnisse des Trainings von 522 Daten, die die Proben von PE, PP und PC charakterisieren. Es ist bei der Vorhersage von PE ein Fehler aufgetreten (3.5%). Der PRESS-Wert ist somit 0,01.

Tab. 6.19 *Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten PE-, PP- und PC-Daten mittels RBF-Netz*

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	<i>Fehler</i>	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
		PP	PP	PC	PC

Die Tabelle 6.20 zeigt im Gesamtüberblick die qualitativen Vorhersage-Möglichkeiten von RBF-Netzen auf Basis der nach Methode A ausgesuchten Merkmale von mittels PY/IMS gemessenen Kunststoffdaten.

Tab. 6.20 Die Qualität der RBF-Netze in Verbindung mit der Merkmalauswahlmethode A

Zahl der RBF-Netze	Notiz	Anzahl der Daten	PRESS-Wert
1	PUR 1 PUR 2 PUR 3 PUR 4	720	0,06
2	PVC (A0) PVC (A1) PVC (A2) PVC (A3)	720	0,00
3	PMMA PA	360	0,00
4	PE PP PC	522	0,01
5	ABS PBT PS	540	0,01

Diese Ergebnisse beweisen, dass das entwickelte System gut geeignet ist für die Analyse von Kunststoffen. Die aufgetretenen Fehler bei PUR sind auf die problematische Unterscheidung zwischen zwei PUR-Ethern zurückzuführen. Die Fehler bei den anderen Vorhersagen sind durch Vergrößerung der Zahl der gemessenen Proben zu beseitigen.

6.6.2 Analyse mittels RBF-Netz (Methode B)

Die nach Methode B ausgesuchten PUR-Merkmale für vier Sorten von PUR-Proben bilden ein RBF-Netz mit insgesamt 1131 Daten. Die Ergebnisse der Vorhersage sind in Tabelle 6.21 vorgestellt.

Tab. 6.21 *Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PUR-Daten mittels RBF-Netz*

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	<i>Fehler</i>	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	<i>Fehler</i>	PUR 2	<i>Fehler</i>	PUR 3	<i>Fehler</i>	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	<i>Fehler</i>	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	<i>Fehler</i>	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	<i>Fehler</i>	PUR 3	PUR 3	PUR 4	<i>Fehler</i>
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	PUR 1	PUR 2	PUR 2	PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4
PUR 1	<i>Fehler</i>			PUR 3	PUR 3	PUR 4	PUR 4

Beim Testen des RBF-Netzes sind neun Fehler aufgetreten, was 23% der Gesamtprobenzahl bedeutet. Bei der Vorhersage von PUR 1 sind drei Fehler, bei PUR 2 drei Fehler, bei PUR 3 zwei Fehler und bei PUR 4 ein Fehler entstanden. Der entsprechende PRESS-Wert ist somit 0,12.

Das PVC-Datenmaterial beschreibt vier PVC-Sorten und besteht aus 1131 Daten. Der Test des RBF-Netzes ergibt (Tabelle 6.22) keine Fehler. Deswegen ist der PRESS-Wert 0,00.

Tab. 6.22 Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PVC-Daten mittels RBF-Netz

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)	PVC (A2)	PVC (A2)	PVC (A3)	PVC (A3)
PVC (A0)	PVC (A0)	PVC (A1)	PVC (A1)			PVC (A3)	PVC (A3)

Tab. 6.23 Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten ABS-, PBT- und PS-Daten mittels RBF-Netz

soll	ist	soll	ist	soll	ist
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	<i>Fehler</i>
ABS	<i>Fehler</i>	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	ABS	PBT	PBT	PS	PS
ABS	<i>Fehler</i>	PBT	<i>Fehler</i>	PS	<i>Fehler</i>

Die PMMA- und PA-Daten sind durch ein RBF-Netz mit 560 Daten vertreten. Die Überprüfung des Trainings hat (Tabelle 6.24) keine Fehler ergeben. Der PRESS-Wert ist gleich 0,00.

Tab. 6.24 Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PMMA- und PA-Daten mittels RBF-Netz

Soll	Ist	Soll	Ist
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA
PMMA	PMMA	PA	PA

Das RBF-Netz von PE, PP und PC enthält 841 Daten. Der Test der Vorhersagequalität hat den PRESS-Wert von 0,08 ergeben. Es werden fünf falsche Probenzuordnungen beobachtet, was 17% der Gesamtproben entspricht. Bei der Vorhersage von PE sind vier Fehler zu sehen. PP weist einen Fehler auf. Die Tabelle 6.25 verdeutlicht diesen Vorgang.

Tab. 6.25 *Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PE-, PP- und PC-Daten mittels RBF-Netz*

Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
PE	<i>Fehler</i>	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	<i>Fehler</i>	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	<i>Fehler</i>	PP	PP	PC	PC
PE	<i>Fehler</i>	PP	<i>Fehler</i>	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
PE	PE	PP	PP	PC	PC
		PP	PP	PC	PC

Die gesamten Testergebnisse der RBF-Netze, die auf Basis von nach Methode B berechneten Merkmalen gebildet werden, sind in Tabelle 6.26 aufgeführt. Die PRESS-Werte sind bei den PVC-, PMMA- und PA-Proben gleich 0,00 und deuten auf gute Qualität der gebildeten neuronalen Netze hin. Somit ist die Präzision der Vorhersage im Fall von PVC-, PMMA- und PA-Kunststoffen gewährleistet.

Tab. 6.26 Die Qualität der RBF-Netze in Verbindung mit der Merkmalauswahlmethode B

Zahl der RBF-Netze	Notiz	Anzahl der Daten	PRESS-Wert
1	PUR 1 PUR 2 PUR 3 PUR 4	1131	0,12
2	PVC (A0) PVC (A1) PVC (A2) PVC (A3)	1131	0,00
3	PMMA PA	560	0,00
4	PE PP PC	841	0,08
5	ABS PBT PS	870	0,08

7 Zusammenfassung

Die vielseitigen Methoden der instrumentellen Analytik ermöglichen auf verschiedene Weise die Strukturaufklärung und Identifizierung nichtflüchtiger Feststoffe organischer Herkunft. Der Einsatz von leistungsfähigen, analytischen Geräten ist aber oft durch etliche Nachteile wie z.B. hohe Anschaffungskosten oder lange Analysezeit begrenzt. Die Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS) in Kombination mit der Pyrolyse ist eine mögliche Alternative.

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein leistungsfähiges System auf der Basis der Curie-Punkt-Pyrolyse und der Ionenmobilitätsspektroskopie entwickelt. Kunststoffproben von Polyurethan (PUR), Polyvinylchlorid (PVC), Acrylnitril-, 1,3-Butadien-, Styrol-Copolymer (ABS), Polystyrol (PS), Polybutylenterephthalat (PBT), Polymethacrylsäuremethylester (PMMA), Polyamid (PA), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC) wurden im Laufe der Untersuchungen als Testsubstanzen eingesetzt. Es wurden Wege aufgezeichnet, wie man die erhaltenen Messdaten mittels multivariater Analyse (Clusteranalyse, neuronale Netze) auswertet, um damit Kunststoffe identifizieren zu können.

Den ersten Schwerpunkt bildete die Kopplung des Curie-Punkt-Pyrolsators mit einem Ionenmobilitätsspektrometer. Es wurde die Probe mittels Ar-Trägergas über einen umgebauten Pyrolyse-Injektor und eine speziell konstruierte Verdünnungszelle in einen Strom mit angesaugter, getrockneter Luft eingebracht.

Die Py/IMS-Anlage erlaubt Messungen der Driftzeit und der Ionenmobilität mit einer Präzision von $< 1,0\%$.

Das entwickelte Py/IMS-System ist durch folgende Merkmale charakterisiert:

- Sehr gut reproduzierbare Pyrolyse-Temperatur
- Schnelles Aufheizen bis zur Pyrolyse-Temperatur in 0,5 s
- Automatisierte Gasführung
- Kurze Analysezeit in wenigen Sekunden
- Kleine Probenmenge
- Keine Probenvorbehandlung
- Leichte Handhabung

Bei Py/IMS-Untersuchungen an vier verschiedenen Polyurethansorten werden Spektrenreihen aufgenommen, die unterschiedliche Muster aufweisen. Es handelt sich um PUR-Ether (mit und ohne Flammschutzmittel) und PUR-Ester auf Basis Toluoldiisocyanat Isomerenmische (2,4- und 2,6-TDI). Die vierte Sorte ist ein PUR-Integral-Formschaum auf Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Etherpolyol. Die Spektren von PUR-Ether mit und ohne Flammschutzmittel zeigen ein ähnliches Verhaltensmuster. Alle PUR-Proben sind durch einen Peak bei der Ionenmobilität von $1,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ charakterisiert. Drei PUR-Sorten weisen einen zusätzlichen gemeinsamen Peak beim K_0 -Wert von $1,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf. Die K_0 -Werte werden jeweils auf eine Dezimale gerundet. PUR-Proben erfordern eine längere Spülzeit der Messanlage als andere Kunststoffe.

Die zu analysierenden vier Hart-PVC-Sorten unterscheiden sich durch den Zusatz von verschiedenen Additiven (Farbe weiß, beige, grau, rot). Dies spiegelt sich in den erhaltenen Spektren-Mustern wider. Der charakteristische Peak für alle PVC-Sorten tritt beim K_0 -Wert von $1,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf. Drei Sorten aber zeigen zwei zusätzliche Peaks bei den K_0 -Werten von $1,7$ und $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die nächste Reihe der Kunststoffproben hat ein gemeinsames Strukturmerkmal: die Anwesenheit des Benzolrings. Die Spektrenreihen von ABS, PBT, PS und PC sind sehr leicht voneinander zu unterscheiden. Diese Gruppe ist durch Anwesenheit eines Peaks mit der Ionenmobilität von $2,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei allen Proben gekennzeichnet.

Die Messreihen von PMMA und PA weisen unterschiedliche Muster auf. Das gemeinsame Merkmal ist der Peak beim K_0 -Wert von $1,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die Py/IMS-Analyse von PE und PP hat fast keine Peakbildung ergeben. Es werden nur geringe Abweichungen der Basislinie (Rauschen) beobachtet. Dieses Ergebnis war zu erwarten. Bei der Bildung der positiven Produkt-Ionen in einem IMS spielt die hohe Protonenaffinität der zu ionisierenden Spezies eine entscheidende Rolle. Die meisten Pyrolyseprodukte von PE und PP sind Alkane, die eine niedrige Protonenaffinität aufweisen.

Der zweite Schwerpunkt besteht in der Auswertung der erhaltenen Datenmenge mittels multivariater Analyse. Bevor man die Clusteranalyse oder neuronale Netze anwendet, sollten die Messdaten mit mehrdimensionalen analytischen Informationen (Messreihen) durch die Datenmatrizen mit charakteristischen Merkmalen beschrieben werden. In dieser Arbeit werden zwei Methoden der Merkmalauswahl vorgestellt. Die Methode A basiert auf der Untersuchung des Zeitverlaufs eines Messsignals über die gesamte Messreihe (Trend). Die Methode B basiert auf der Auswertung der Daten der gemessenen Spektrenreihen mittels eines mathematischen Modells. Auf diese Weise wird die Datenmenge erheblich minimiert. So wird das ursprüngliche Gesamtspektrum mit 465 Datenpunkten auf 18 (Methode A) und auf 28 (Methode B) reduziert.

Die Clusteranalyse erlaubt die natürlichen Gruppierungen oder Strukturen innerhalb der zu untersuchenden Daten zu erkennen. Nach dem Zentrieren und Standardisieren der Variablen (Merkmale) wird die Methode von Ward mit euklidischer Distanz angewendet. Der Vergleich der Ergebnisse der Clusteranalyse ist in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Die Methode A eignet sich besser zur Kunststofferkennung mittels Clusteranalyse als die Methode B. Die PVC- und PBT-Proben lassen sich problemlos mit Hilfe beider Techniken identifizieren. Die Methode A eignet sich außerdem gut zur korrekten Unterscheidung von PUR-Ether, PUR-Ester, PUR-Integral-Formschaum, PMMA, PA und PC. Die Clusteranalyse kann als Vorstufe für weitere multivariate Auswertungen zur groben Datenselektion verwendet werden.

Tab. 7.1 *Resultat der Clusteranalyse (Methode von Ward mit euklidischer Distanz) von Py/IMS-Daten. Korrekte Identifizierung (+), Fehler (-)*

Name des Kunststoffes	Methode A	Methode B
PUR 1 und PUR 2	+	-
PUR 3	+	-
PUR 4	+	-
PVC A(0)	+	+
PVC A(1)	+	+
PVC A(2)	+	+
PVC A(3)	+	+
ABS	-	-
PBT	+	+
PS	-	-
PMMA	+	-
PA	+	-
PE	-	-
PP	-	-
PC	+	-

Das in dieser Arbeit angewendete **R**adius-**B**asis-**F**unktion-Netzwerk (RBF-Netzwerk) ist eine überwachte Klassifikationsmethode, die konkrete Aussagen über die Klassenzugehörigkeit der untersuchten Daten ermöglicht. Durch die Durchführung der vollständigen Kreuzvalidierung (Ermittlung des PRESS-Wertes) wird die Vorhersagequalität des neuronalen Netzes überprüft.

Bei der Gegenüberstellung der ermittelten PRESS-Werte (Tabelle 7.2) wird deutlich, dass die RBF-Netze mit Merkmalen, die nach Methode A ausgewählt sind, bessere Ergebnisse zeigen.

Tab. 7.2 Vergleich des PRESS-Wertes des RBF-Netzwerkes von verschiedenen Kunststoffgruppen

Name des Kunststoffes	Methode A	Methode B
PUR 1	0,06	0,12
PUR 2		
PUR 3		
PUR 4		
PVC A(0)	0,00	0,00
PVC A(1)		
PVC A(2)		
PVC A(3)		
ABS	0,01	0,08
PBT		
PS		
PMMA	0,00	0,00
PA		
PE	0,01	0,08
PP		
PC		

Somit ist ein RBF-Netz gut geeignet zur Identifizierung von Kunststoffen. Die aufgetretenen Fehler bei der Vorhersage von PUR sind auf die problematische Unterscheidung zwischen PUR-Ether mit und ohne Flammschutzmittel zurückzuführen. Die Fehler bei anderen Vorhersagen lassen sich durch die Erhöhung der Zahl der Objekte in der Datenmatrix beseitigen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Schmidt: Festkörper-NMR-Untersuchungen an gestreckten und in-situ gestreckten Polybutylenterephthalat/Polytetramethylenoxid-Blockpolymeren, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg, 1998.
- [2] A. Flohr: ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie und PVT-Untersuchungen an Blends von Poly(vinyliden fluorid) und Poly(methacrylsäure methylester), Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg, 1995.
- [3] H. Hegemann: Eine Festkörper-NMR-Studie von transkristallinen Zwischenschichten aus isotaktischem Polypropylen, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg, 1995.
- [4] F. C. Ruhnau: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{14}\text{N}$ Triple-Resonanz Festkörper-NMR-Untersuchungen an Polymeren und Polymermischungen, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg, 1997.
- [5] A. E. Tonelli: NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection, VCH Publishers, Inc., New York, 1989
- [6] M. Hofmann, H. Krömer, R. Kuhn: Polymeranalytik II. Makromolekulare Strukturen, Physikalische Methoden, Anwendungskriterien, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 119-121, 1977.
- [7] Cl. Merklein: Curie-Punkt-Pyrolyse und Pyrolyse-Massenspektrometer, Nachr. Chem. Tech. Lab., Vol. 39, No. 78, 836-840, 1991.
- [8] N. Lichtenstein: Curie-Punkt-Pyrolyse mit GC/MS-Kopplung als Methode zur Analyse von Polymeren, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1979.
- [9] K. Tuovinen, H. Paakkanen, O. Hänninen: Determination of soman and VX degradation products by an aspiration ion mobility spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 440, 151-159, 2001.
- [10] G. R. Asbury, C. Wu, W. F. Siems, H. H. Hill, Jr.: Separation and identification of some chemical warfare degradation products using electrospray high resolution ion mobility spectrometry with mass selected detection, *Analytica Chimica Acta*, 404, 273-283, 2000.

- [11] Th. Keller, A. Miki, M. Tatsuno, M. Katagi, N. Nishikawa, H. Tsuchihashi, P. Regenscheit, R. Dirnhofer: Detection of Methamphetamine, MDMA and MDEA in Human Hair by means of Ion Mobility Spectrometry (IMS), *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 1, 1, 38-42, 1999.
- [12] T. Keller, A. Schneider, P. Regenscheit, R. Dirnhofer, T. Rücker, J. Jaspers, W. Kisser: Analysis of psilocybin and psilocin in *Psilocybe subcubensis* GUZMAN by ion mobility spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry, *Forensic Science International*, 99, 93-105, 1999.
- [13] T. Keller, A. Miki, P. Regenscheit, R. Dirnhofer, A. Schneider, H. Tsuchihashi: Detection of designer drugs in human hair by ion mobility spectrometry (IMS), *Forensic Science International*, 94, 55-63, 1998.
- [14] K. Tuovinen, H. Paakkanen, O. Hänninen: Detection of pesticides from liquid matrices by ion mobility spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 404, 7-17, 2000.
- [15] K. Tuovinen, M. Kolehmainen and H. Paakkanen: Determination and identification of pesticides from liquid matrices using ion mobility spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 429, 257-268, 2001.
- [16] D. A. Barnett, L. Ding, B. Ells, R. W. Purves and R. Guevremont: Tandem mass spectra of typical peptides at signal-to-background ratios approaching unity using electrospray ionization high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, 676-680, 2002.
- [17] H. Borsdorf, A. Rämmler, D. Schulze, K. O. Boadu: Rapid on-site determination of chlorobenzene in water samples using ion mobility spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 440, 63-70, 2001.
- [18] G. A. Eiceman, Z. Karpas: Ion Mobility Spectrometry, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [19] M. J. Cohen, F. W. Karasek: Plasma Chromatography tm - A New Dimension for Gas Chromatography and Mass Spectrometry, *Journal of Chromatographic science*, 8, 330-337, 1970.
- [20] G. W. Griffin, I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell and E. C. Horning: Ion Mass Assignments Based on Mobility Measurements. Validity of Plasma Chromatographic Mass Mobility Correlations, *Analytical Chemistry*, 45, 7, 1204-1209, 1973.

- [21] G. E. Spangler and C. I. Collins: Peak Shape Analysis and Plate Theory for Plasma Chromatography, *Analytical Chemistry*, 47, 3, 403-407, 1975.
- [22] G. E. Spangler and C. I. Collins: Reactant Ions in Negative Ion Plasma Chromatography, *Analytical Chemistry*, 47, 3, 393-402, 1975.
- [23] T. W. Carr: Negative Ions in Plasma Chromatography-Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 49, 6, 828-831, 1977.
- [24] S. H. Kim, K. R. Betty and F. W. Karasek: Mobility Behavior and Composition of Hydrated Positive Reactant Ions in Plasma Chromatography with Nitrogen Carrier Gas, *Analytical Chemistry*, 50, 14, 2006-2012, 1978.
- [25] F. W. Karasek and S. H. Kim: Plasma Chromatography of Alkil Amines, *Analytical Chemistry*, 50, 14, 2013-2016, 1978.
- [26] T. W. Carr: Comparison of the Negative Reactant Ions Formed in the Plasma Chromatograph by Nitrogen, Air, and Sulfur Hexafluoride as the Drift Gas with Air as the Carrier Gas, *Analytical Chemistry*, 51, 6, 705-711, 1979.
- [27] G. E. Spangler, P. A. Lawless: Comparison between Plasma Chromatography and Electron Capture Detector, *Analytical Chemistry*, 52, 1, 193-196, 1980.
- [28] S. Rokushika and H. Hatano, M. A. Baim and H. H. Hill, Jr.: Resolution Measurement for Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 57, 9, 1902-1907, 1985.
- [29] G. E. Spangler: Theory and Technique for Measuring Mobility Using Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 65, 21, 3010-3014, 1993.
- [30] W. F. Siems, C. Wu, E. E. Tarver, H. H. Hill, Jr., P. R. Larsen and D. G. Mc Minn: Measuring the Resolving Power of Ion Mobility Spectrometers, *Analytical Chemistry*, 66, 23, 4195-4201, 1994.
- [31] D. E. Clemmer, M. F. Jarrold: Ion Mobility Measurements and their Applications to Clusters and Biomolecules, *Journal of mass spectrometry*, 32, 577-592, 1997.
- [32] A. J. Bell, K. Giles, S. Moody, N. J. Underwood, P. Watts: Studies on gas-phase positive ion-molecule reactions initiated by proton transfer to alcohols: the reactions of 2-methyl-2-propanol (t-butyl alcohol) with H_3O^+ in a Fourier transform mass spectrometer (FTMS), *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 165/166, 169-178, 1997.

- [33] G. A. Eiceman, E. G. Nazarov, J. E. Rodriguez, J. F. Bergloff: Positive Reactant Ion Chemistry for Analytical, High Temperature Ion Mobility Spectrometry (IMS): Effects of Electric Field of the Drift Tube and Moisture, Temperature and Flow of the Drift Gas, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 1, 1, 28-37, 1999.
- [34] J. Stach: Ionenmobilitätsspektrometrie - Grundlagen und Applikationen, Analytiker Taschenbuch, Band 16, Springer, Berlin, 119-154, 1997.
- [35] H. H. Hill, Jr., W. F. Siems, and R. H. St. Louis: Ion Mobility Spectrometry. Report, *Analytical Chemistry*, 62, 23, 1202A-1209A, 1990.
- [36] Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimental-Physik, Band 5, Vielteilchen-Systeme, Walter de Gruyter, Berlin, 549-621, 1992.
- [37] H. E. Revercomb and E. A. Mason: Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Elektrophoresis – A Review, *Analytical Chemistry*, 47, 7, 970-983, 1975.
- [38] T. Kotiatho, F. R. Laurtsen, H. Degen, H. Paakkanen: Membrane inlet ion mobility spectrometry for on-line measurement of ethanol in beer and in yeast fermentation, *Analytica Chimica Acta*, 309, 317-325, 1995.
- [39] D. M. Lubman and M. N. Kronick: Discrimination of Isomers of Xylene by Resonance Enhanced Two-Photon Ionization, *Analytical Chemistry*, 54, 13, 2289-2291, 1982.
- [40] D. M. Lubman and M. N. Kronick: Plasma Chromatography with Laser-Produced Ions, *Analytical Chemistry*, 54, 9, 1546-1551, 1982.
- [41] D. M. Lubman and M. N. Kronick: Multiwavelength-Selective Ionization of Organic Compounds in an Ion Mobility Spectrometer, *Analytical Chemistry*, 55, 6, 867-873, 1983.
- [42] D. M. Lubman: Temperature Dependence of Plasma Chromatography of Aromatic Hydrocarbons, *Analytical Chemistry*, 56, 8, 1298-1302, 1984.
- [43] G. A. Eiceman, V. J. Vandiver and C. S. Leasure: Effects of Laser Beam Parameters in Laser Ion Mobility, *Analytical Chemistry*, 58, 8, 1690-1695, 1986.
- [44] L. Kolaitis and D. M. Lubman: Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry with Laser-Produced Ions, *Analytical Chemistry*, 58, 9, 1993-2001, 1986.
- [45] J. Xu, W. B. Whitten and J. M. Ramsey: Space Charge Effects on Resolution in a Miniature Ion Mobility Spectrometer, *Analytical Chemistry*, 72, 23, 5787-5791, 2000.

- [46] Th. Roch, J. I. Baumbach: Laser-based ion mobility spectrometry as an analytical tool for soil analysis, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 1, 1, 43-47, 1999.
- [47] L. Kolaitis and D. M. Lubman: Detection of Nonvolatile Species by Laser Desorption Atmospheric Pressure Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 58, 11, 2137-2142, 1986.
- [48] D. Young, K. M. Douglas, G. A. Eiceman, D. A. Lake, M. V. Johnston: Laser desorption-ionization of polycyclic aromatic hydrocarbons from glass surfaces with ion mobility spectrometry analysis, *Analytica Chimica Acta*, 453, 231-243, 2002.
- [49] M. Simpson, D. R. Anderson, C. W. McLeod and M. Cooke: Use of Pattern Recognition for Signatures Generated by Laser Desorption-Ion Mobility Spectrometry of Polymeric Materials, *Analyst*, 118, 1293-1297, 1993.
- [50] M. A. Balm, R. L. Eatherton and H. H. Hill, Jr.: Ion Mobility Detector for Gas Chromatography with a Direct Photoionization Source, *Analytical Chemistry*, 55, 11, 1761-1766, 1983.
- [51] S. Sielemann, J. I. Baumbach, P. Pilzecker, G. Walendzik: Detection of trans-1,2-dichloroethene, trichloroethene and tetrachloroethene using Multi-Capillary Columns Coupled to Ion Mobility Spectrometers with UV-Ionization Sources, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 2, 1, 15-21, 1999.
- [52] J. I. Baumbach, S. Sielemann, P. Pilzecker: Coupling of Multi-Capillary Columns with two Different Types of Ion Mobility Spectrometer, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 3, 1, 28-37, 2000.
- [53] Z. Xie, S. Sielemann, H. Schmidt, F. Li, J. I. Baumbach: Determination of acetone, 2-butanone, diethyl ketone and BTX using HSCC-UV-IMS, *Anal Bioanal Chem*, 372, 606-610, 2002.
- [54] G. A. Eiceman and V. J. Vandiver: Charge Exchange in Binary Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Photoionization-Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 58, 11, 2331-2335, 1986.
- [55] C. S. Leasure, M. E. Fleischer, G. A. Anderson and G. A. Eiceman: Photoionisation in Air with Ion Mobility Spectrometry Using a Hydrogen Discharge Lamp, *Analytical Chemistry*, 58, 11, 2142-2147, 1986.
- [56] C. B. Shumate and H. H. Hill, Jr.: Coronaspray Nebulization and Ionization of Liquid Samples for Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 61, 6, 601-606, 1989.

- [57] D. Wittmer, Y. Hong Chen, B. K. Luckenbill and H. H. Hill, Jr.: Electrospray Ionisation Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 66, 14, 2348-2355, 1994.
- [58] Y. Hong Chen, W. F. Siems, H. H. Hill Jr.: Fourier transform electrospray ion mobility spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 334, 75-84, 1996.
- [59] Y. Hong Chen, H. H. Hill, Jr., D. P. Wittmer: Thermal Effects on electrospray ionization ion mobility spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 154, 1-13, 1996.
- [60] L. W. Beegle and I. Kanik: Electrospray Ionization High-Resolution Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Organic Compounds, 1. Amino Acids, *Analytical Chemistry*, 73, 13, 3028-3034, 2001.
- [61] C. Wu, W. F. Siems, G. R. Asbury, and H. H. Hill, Jr.: Electrospray Ionization High-Resolution Ion Mobility Spectrometry - Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 70, 23, 4929-4938, 1998.
- [62] C. Wu, J. Klasmeier and H. H. Hill, Jr.: Atmospheric Pressure Ion Mobility Spectrometry of Protonated and Sodiated Peptides, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 13, 1138-1142, 1999.
- [63] L. M. Matz and H. H. Hill, Jr.: Evaluating the Separation of Amphetamines by Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry/MS and Charge Competition within the ESI Process, *Analytical Chemistry*, 74, 2, 420-427, 2002.
- [64] L. M. Matz, G. R. Asbury and H. H. Hill Jr.: Two-dimensional separations with electrospray ionization ambient pressure high-resolution ion mobility spectrometry/quadrupole mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, 670-675, 2002.
- [65] L. M. Matz and H. H. Hill, Jr.: Evaluation of Opiate Separation by High-Resolution Electrospray Ionization-Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 73, 8, 1664-1669, 2001.
- [66] D.-S. Lee, C. Wu, H. H. Hill Jr.: Detection of carbohydrates by electrospray ionization-ion mobility spectrometry following microbore high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography, A* 822, 1-9, 1998.
- [67] G. R. Asbury and H. H. Hill, Jr.: Negative Ion Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 2, 1, 1-8, 1999.

- [68] D. A. Barnett, B. Ells and R. Guevremont: Separation of Leucine and Isoleucine by Electrospray Ionization-High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry, *J Am Soc Mass Spectrom*, 10, 1279-1284, 1999.
- [69] R. Guevremont and R. W. Purves: High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry: An Investigation of Leucine Enkephalin Ions Produced by Electrospray Ionization, *J Am Soc Mass Spectrom*, 10, 492-501, 1999.
- [70] R. Guevremont, R. W. Purvs, D. A. Barnett, L. Ding: Ion trapping at atmospheric pressure (760 Torr) and room temperature with a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry*, 193, 45, 1999.
- [71] B. Ells, K. Froese, S. E. Hrudey, R. W. Purves, R. Guevremont and D. A. Barnett: Detection of microcystins using electrospray ionization high-field asymmetric waveform ion mobility mass spectrometry/mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14, 1358-1542, 2000.
- [72] R. W. Purves, D. A. Barnett, B. Ells and R. Guevremont: Gas-phase conformes of the $(M+2H)^{2+}$ ion of bradykinin investigated by combining high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry, hydrogen/deuterium exchange, and energy-loss measurements, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15, 1453-1456, 2001.
- [73] C. Wu, W. F. Siems and H. H. Hill, Jr.: Secondary Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry of Illicit Drugs, *Analytical Chemistry*, 72, 2, 396-403, 2000.
- [74] H. Borsdorf, H. Schelhorn, J. Flachowsky, H.-R. Döring, J. Stach: Determination of n-alkanes and branched chain alkanes by Corona discharge ion mobility spectrometry, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 2, 1, 9-14, 1999.
- [75] H. Borsdorf, H. Schelhorn, J. Flachowsky, H.-R. Döring, J. Stach: Corona discharge ion mobility spectrometry of aliphatic and aromatic hydrocarbons, *Analytica Chimica Acta*, 403, 235-242, 2000.
- [76] P. Zheng, P. de B. Harrington, D. M. Davis: Qualitative analysis of volatile organic compounds using ion mobility spectrometry and cascade correlation neural networks, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 33, 121-132, 1996.

- [77] M. Teepe, J. I. Baumbach, A. Neyer, H. Schmidt, P. Pilzecker: Miniaturized ion mobility spectrometer, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 4, 1, 60-64, 2000.
- [78] C. Wu, H. H. Hill, Jr., U. Kh. Rasulev and E. G. Nazarov: Surface Ionization Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 71, 1, 273-278, 1999.
- [79] P. Puumalainen: Method for detection of foreign matter in gases, *U.S. Patent 5 047 723*, September 1991.
- [80] E. Sacristan and A. A. Solis: A Swept-Field Aspiration Condenser as an Ion-Mobility Spectrometer, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 47, 3, 769-775, 1998.
- [81] R. W. Purves and R. Guevremont: Mass spectrometric characterization of high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer, *Review of scientific instruments*, 69, 12, 4094-4104, 1998.
- [82] C. Wu, W. F. Siems, J. Klasmeier and H. H. Hill, Jr.: Separation of Isomeric Peptides Using Electrospray Ionization/High-Resolution Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 72, 2, 391-395, 2000.
- [83] F. W. Karasek, O. S. Tatone and D. W. Denney: Fallbeispiele für die Zustandsbewertung von Schaltanlagen mittels TE-IMS, *Journal of Chromatography*, 87, 137-145, 1973.
- [84] F. W. Karasek and D. W. Denney: Detection of Aliphatic N-Nitrosamine Compounds by Plasma Chromatography, *Analytical Chemistry*, 46, 9, 1312-1314, 1974.
- [85] F. W. Karasek, D. W. Denney and E. H. De Decker: Plasma Chromatography of Normal Alkanes and Its Relationship to Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 46, 8, 970-973, 1974
- [86] J. M. Preston, F. W. Karasek and S. H. Kim: Plasma Chromatography of Phosphorus Esters, *Analytical Chemistry*, 49, 12, 1746-1750, 1977.
- [87] D. S. Ithkissios: Plasmagram Spectra of Some Barbiturates, *Journal of Chromatographic science*, 18, 88-92, 1980.
- [88] M. A. Balm and H. H. Hill, Jr.: Tunable Selective Detection for Capillary Gas Chromatography by Ion Mobility Monitoring, *Analytical Chemistry*, 54, 1, 38-43, 1982.

- [89] Z. Karpas, Y.-F. Wang and G. A. Eiceman: Qualitative and quantitative response characteristics of a capillary gas chromatograph/ion mobility spectrometer to halogenated compounds, *Analytica Chimica Acta*, 282, 19-31, 1993.
- [90] J. P. Dworzanski, M.-G. Kim, A. P. Snyder, N. S. Arnold, H. L. C. Meuzelaar: Performance advances in ion mobility spectrometry through combination with high speed vapor sampling, preconcentration and separation techniques, *Analytica Chimica Acta*, 293, 219-235, 1994.
- [91] G. A. Eiceman, Y.-F. Wang, L. Garcia-Gonzalez, C. S. Harden, D. B. Shoff: Enhanced selectivity in ion mobility spectrometry analysis of complex mixtures by alternate reagent gas chemistry, *Analytica Chimica Acta*, 306, 21-33, 1995.
- [92] S. Sielemann: Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie, Dissertation, Universität Dortmund, 1999.
- [93] S. Rokushika, H. Hatano and H. H. Hill, Jr.: Ion Mobility Spectrometry after Supercritical Fluid Chromatography, *Analytical Chemistry*, 59, 1, 8-12, 1987.
- [94] R. L. Eatherton, M. A. Morrissey and H. H. Hill, Jr.: Comparison of Ion Mobility Constants of Selected Drugs after Capillary Gas Chromatography and Capillary Supercritical Fluid Chromatography, *Analytical Chemistry*, 60, 20, 2240-2243, 1988.
- [95] C. Wu, W. F. Siems, H. H. Hill, Jr., R. M. Hannan: Improved Supercritical Fluid Chromatography-Ion Mobility Spectrometry Interface, *J. Microcolumn Separation*, 11, 4, 251-257, 1999.
- [96] A. P. Snyder, W. M. Maswadeh, J. A. Parsons, A. Tripathi, H. L. C. Meuzelaar, J. Dworzanski and M.-G. Kim: Field Detection of Bacillus Spore Aerosols with Stand-Alone Pyrolysis-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, *Field Analytical Chemistry and Technology*, 3, 4-5, 315-326, 1999.
- [97] F. W. Karasek, M. J. Cohen, D. I. Carroll: Trace Studies of Alcohols in the Plasma Chromatograph-Mass Spectrometer, *Journal of Chromatographic science*, 9, 390-392, 1971.
- [98] F. W. Karasek, S. H. Kim and H.H. Hill, Jr.: Mass Identified Mobility Spectra of p-Nitrophenol and Reactant Ions in Plasma Chromatography, *Analytical Chemistry*, 48, 8, 1133-1137, 1976.

- [99] A. H. Lawrence: Ion Mobility/Mass Spectrometry of Some Prescription and Illicit Drugs, *Analytical Chemistry*, 58, 6, 1269-1272, 1986.
- [100] L. M. Matz, H. H. Hill Jr.: Separation of benzodiazepines by electrospray ionization ion mobility spectrometry-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 457, 235-245, 2002.
- [101] A. H. Lawrence and P. Neudorf: Detection of Ethylene Glycol Dinitrate Vapors by Ion Mobility Spectrometry Using Chloride Reagents Ions, *Analytical Chemistry*, 60, 2, 104-109, 1988.
- [102] G. A. Eiceman: Screening of Solid Commercial Pharmaceuticals Using Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 62, 14, 84R-101R, 1990.
- [103] G. A. Eiceman, S. Sowa, S. Lin, S. E. Bell: Ion mobility spectrometry for continuous on site monitoring of nicotine vapors in air during the manufacture of transdermal system, *Journal of Hazardous Materials*, 43, 13-30, 1995.
- [104] Z. Karpas: Ion Mobility Spectrometry of Aliphatic and Aromatic Amines, *Analytical Chemistry*, 61, 7, 684-689, 1989.
- [105] G. A. Eiceman, D. Preston, G. Tiano, J. Rodriguez, J. E. Parmeter: Quantitative calibration of vapor levels of TNT, RDX, and PETN using a diffusion generator with gravimetry and ion mobility spectrometry, *Talanta*, 45, 57-74, 1997.
- [106] A. J. Bell, K. Giles, S. Moody, P. Watts: Studies on gas-phase positive ion-molecule reactions of relevance to ion mobility spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173, 65-70, 1998.
- [107] C. S. Harden and D. B. Shoff: Detection of Methyl Isocyanate in Air with the Use of Hand-Held Ion Mobility Spectrometers, *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1, 5, 285-294, 1997.
- [108] D.C. Collins, M. L. Lee: Developments in ion mobility spectrometry- mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*, 372, 66-73, 2002.
- [109] A. P. Snyder: Qualitative and quantitative characterization of a microencapsulated protein with pyrolysis-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 32, 233-243, 1996.
- [110] J. P. Dworzanski, W. H. McClennen, P. A. Cole, S. N. Thonton, H. L. C. Meuzelaar, N. S. Arnold and A. P. Snyder: Field-Portable, Automated Pyrolysis-GC/IMS System for Rapid Biomarker Detection in Aerosols: A Feasibility Study, *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1, 5, 295-305, 1997.

- [112] F. J. Knorr, R. L. Eatherton, W. F. Siems and H. H. Hill, Jr.: Fourier Transform Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 57, 2, 402-406, 1985.
- [113] C. Cal, P. de B. Harrington and D. M. Davis: Two- Dimensional Fourier Compression, *Analytical Chemistry*, 69, 20, 4249-4255, 1997.
- [114] A. A. Urbas, P. B. Harrington: Two-dimensional wavelet compression of ion mobility spectra, *Analytica Chimica Acta*, 446, 393-412, 2001.
- [115] S. Ehart Bell, Y. F. Wang, M. K. Walsh, Q. Du, R. G. Ewing, G. A. Eicemann: Qualitative and quantitative evaluation of deconvolution for ion mobility spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 303, 163-174, 1995.
- [116] P. de B. Harrington, A. Urbas, P. J. Tandler: Two-dimensional correlation analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 50, 149-174, 2000.
- [117] P. J. Rauch, P. de B. Harrington and D. M. Davis, Chemometric Resolution of Mixture Components by Cleardown Rates, *Analytical Chemistry*, 70, 4, 716-723, 1998.
- [118] P. J. Rauch, P. de B. Harrington, D. M. Davis: Near real-time self modelling mixture analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 39, 1997, 175-185.
- [119] P. de B. Harrington, P. J. Rauch and C. Cai: Multivariate Curve Resolution of Wavelet and Fourier Compressed Spectra, *Analytical Chemistry*, 73, 14, 3247-3256, 2001.
- [120] S. E. Bell, W. C. Mead, R. D. Jones, G. A. Eiceman and R. G. Ewing: Connectionist Hyperprism Neural Network for the Analysis of Ion Mobility Spectra: An Empirical Evaluation, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 33, 609-615, 1993.
- [121] Z. Boger and Z. Karpas: Use of Neural Networks for Quantitative Measurements in Ion Mobility Spectrometry (IMS), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 34, 576-580, 1994.
- [122] Z. Boger, Z. Karpas: Application of neural networks for interpretation of ion mobility and x-ray fluorescence spectra, *Analytica Chimica Acta*, 292, 243-251, 1994.
- [123] P. Zheng, P. de B. Harrington, D. M. Davis: Quantitative analysis of volatile organic compounds using ion mobility spectrometry and cascade correlation neural networks, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 33, 1996, 121-132.
- [124] S. Bell, E. Nazarov, Y. F. Wang, G. A. Eiceman: Classification of ion mobility spectra by functional groups using neural networks, *Analytica Chimica Acta*, 394, 121-133, 1999.
- [125] E. Nazarov, G. A. Eiceman and S. E. Bell: Quantitative Assessment for the Training of Neural Networks with Large Libraries of Ion Mobility Spectra, *Internationales Journal für Ionenmobilitätsspektrometrie (IJIMS)*, 2, 1, 45-60, 1999.

- [126] P. D. Mosier, A. E. Counterman and P. C. Jurs: Prediction of Peptide Ion Collision Cross Sections from Topological Molecular Structure and Amino Acid Parameters, *Analytical Chemistry*, 74, 6, 1360-1370, 2002.
- [127] H. Lohinger: Teach/Me-Datenanalyse, Software, Springer, Berlin-New York-Tokyo, 2001.
- [128] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher und K. U. Jagemann: Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen, Berlin: Springer, 2001.
- [129] D. Nauck, F. Klawonn, R. Kruse: Neuronale Netze und Fuzzy-Systeme, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1996
- [130] E. Schönenburg, N. Hansen, A. Gawelczyk: Neuronale Netze: Einführung, Haar bei München: Markt & Technik Verlag Aktiengesellschaft, 1990.

9 Abbildungsverzeichnis

<i>Ifd. Nr.</i>	<i>Name</i>	<i>Seite</i>
<i>Abb. 3.1</i>	<i>Aufbau eines IMS</i>	<i>3-2</i>
<i>Abb. 3.2</i>	<i>Variationen der Flussrichtungen des Driftgases in einem IMS</i>	<i>3-3</i>
<i>Abb. 3.3</i>	<i>Bildung von positiven Reaktant-Ionen-Peaks</i>	<i>3-5</i>
<i>Abb. 3.4</i>	<i>Für Laser-Ionisation modifiziertes IMS (Plasmachromatograph)</i>	<i>3-12</i>
<i>Abb. 3.5</i>	<i>Laser-IMS-Anwendungsschema für Bodenanalyse vor Ort</i>	<i>3-13</i>
<i>Abb. 3.6</i>	<i>Schema eines PD-IMS</i>	<i>3-16</i>
<i>Abb. 3.7</i>	<i>Schema eines IMS (links) und eines „aspiration condenser“(rechts)</i>	<i>3-18</i>
<i>Abb. 3.8</i>	<i>Schema eines „swept-field aspiration condenser“</i>	<i>3-19</i>
<i>Abb. 3.9</i>	<i>Abhängigkeit der Ionenmobilität vom elektrischen Feld</i>	<i>3-21</i>
<i>Abb. 3.10</i>	<i>Arbeitsprinzip des FAIMS</i>	<i>3-21</i>
<i>Abb. 3.11</i>	<i>Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Plasmachromatographen</i>	<i>3-26</i>
<i>Abb. 4.1</i>	<i>Aufbau der Py/IMS-Messanlage</i>	<i>4-1</i>
<i>Abb. 4.2</i>	<i>Der Pyrolyse-Injektor</i>	<i>4-3</i>
<i>Abb. 4.3</i>	<i>Die Sammelkammer, Maße in mm</i>	<i>4-4</i>
<i>Abb. 4.4</i>	<i>Aufbau der Sammelkammer und Wärmevorrichtung</i>	<i>4-5</i>
<i>Abb. 4.5</i>	<i>Schema der Probenzufuhr und -verdünnung in der Sammelkammer</i>	<i>4-5</i>
<i>Abb. 4.6</i>	<i>Kopplung IMS mit der Verdünnungseinheit</i>	<i>4-6</i>
<i>Abb. 4.7</i>	<i>Blockdiagramm des Py/IMS</i>	<i>4-8</i>
<i>Abb. 4.8</i>	<i>Reinigung der Sammelkammer</i>	<i>4-8</i>
<i>Abb. 4.9</i>	<i>Reinigung des IMS</i>	<i>4-9</i>
<i>Abb. 4.10</i>	<i>Schema der Datenanalyse mit dem Programm „Teach Me“</i>	<i>4-10</i>
<i>Abb. 4.11</i>	<i>Aufbau des RBF-Netzwerkes</i>	<i>4-14</i>
<i>Abb. 4.12</i>	<i>Die Gauß'sche Funktion</i>	<i>4-15</i>
<i>Abb. 4.13</i>	<i>Abhängigkeit der Response-Funktion von den S- und R-Parametern</i>	<i>4-16</i>
<i>Abb. 5.1</i>	<i>Spektrereihe von PMMA</i>	<i>5-1</i>
<i>Abb. 5.2</i>	<i>Die Berechnung der Zielgrößen für PMMA-Peak beim K_0-Wert von $1,81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$</i>	<i>5-2</i>

Abb. 5.3	Zusammenhang zwischen C-1 (I_M bei $K_0 = 1,81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [pA] und C-2 (I_M bei $K_0 = 1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [pA]	5-5
Abb. 5.4	Zusammenhang zwischen C-1 (I_M bei $K_0 = 1,81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [r. Peak] und C-2 (I_M bei $K_0 = 1,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), [r. Peak]	5-6
Abb. 6.1	Einzelpektrum von PVC (A0)	6-3
Abb. 6.2	3-D-Ansicht der Spektrenreihe von PVC (A0)	6-3
Abb. 6.3	3-D-Dichte von PVC (A0)	6-3
Abb. 6.4	Zeitverlauf (Trend) von PVC (A0) Peak_{max} bei $K_0 = 1,13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	6-3
Abb. 6.5	Spektrenreihe von Luft, Pyrolyse ohne Probe, positiver Modus	6-5
Abb. 6.6	Spektrenreihe von PMMA, positiver Modus	6-6
Abb. 6.7	Die Reproduzierbarkeit der Messung der Driftzeit von RIP von Luft und der beiden charakteristischen Peaks der PMMA-Probe	6-8
Abb. 6.8	Die Reproduzierbarkeit der Messung der Ionenmobilität von RIP von Luft und der beiden charakteristischen Peaks der PMMA-Probe	6-8
Abb. 6.9	Spektrenreihen der vier PUR-Sorten	6-10
Abb. 6.10	Intensitätsspektrenvergleich der vier verschiedenen PUR-Muster	6-11
Abb. 6.11	Konturen der 3-D-Dichtedarstellung der PUR-Proben	6-12
Abb. 6.12	Spektrenreihen von vier PVC-Proben mit unterschiedlichen Additiven	6-14
Abb. 6.13	Konturen der 3-D-Dichtedarstellung der PVC-Proben	6-15
Abb. 6.14	IMS-Spektrum von PVC (A3)	6-16
Abb. 6.15	Spektrenreihen von Copolymer aus Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol (ABS), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polystyrol (PS)	6-18
Abb. 6.16	Konturen der 3-D-Dichtedarstellung von ABS, PBT und PS	6-19
Abb. 6.17	Spektrenreihen von PA- und PMMA-Proben	6-20
Abb. 6.18	Konturen der 3-D-Dichtedarstellung von PA- und PMMA-Spektren	6-21
Abb. 6.19	Spektren von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polycarbonat (PC)	6-23
Abb. 6.20	Die Summe der 3-ten bis 10-ten Spektren der jeweils ausgesuchten Spektrenreihen der PE-, PP- und PC-Proben	6-24
Abb. 6.21	3-D-Dichte- und Konturdarstellung von PE, PP und PC	6-25
Abb. 6.22	Beispiel einer Messreihe mit dem Ausschnitt des dritten Einzelspektrums	6-28

Abb. 6.23	Trend (auf Basis der Intensität [pA]) bei $K_0 = 1,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildun. 6.22	6-29
Abb. 6.24	Trend (auf Basis der I [r. Peak]) bei $K_0 = 1,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung 6.22	6-29
Abb. 6.25	Trend (auf Basis der I [r. Peak]) bei $K_0 = 2,10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung 6.22	6-30
Abb. 6.26	Transponieren der Trend-Werte (auf Basis der I [r. Peak]) bei $K_0 = 2,10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ von der Spektrenreihe aus Abbildung. 6.22	6-31
Abb. 6.27	Bildung der Datenmatrix nach Methode A	6-31
Abb. 6.28	Merkmalauswahl nach Methode B	6-32
Abb. 6.29	Schema der Merkmalberechnung nach Methode B	6-33
Abb. 6.30	Oben: Summe 3. bis 10. Spektrum der jeweiligen Spektrenreihe von PUR Mitte: Merkmale nach Methode A Unten: Merkmale nach Methode B	6-34
Abb. 6.31	x-y-Diagramm von C-2/C-3	6-36
Abb. 6.32	x-y-Diagramm von C-3/C-15	6-36
Abb. 6.33	x-y-Diagramm von C-2/C-15	6-36
Abb. 6.34	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A	6-37
Abb. 6.35	Dendrogramm für die PUR-Daten, Methode nach Ward, euklidische Distanzen, Merkmalauswahl nach Methode A	6-38
Abb. 6.36	Klassenzuweisung der PUR-Proben, Merkmalauswahl nach Methode A	6-39
Abb. 6.37	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A	6-40
Abb. 6.38	x-y-Diagramm von C-2/C-3	6-41
Abb. 6.39	x-y-Diagramm von C-3/C-14	6-41
Abb. 6.40	x-y-Diagramm von C-2/C-14	6-41
Abb. 6.41	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A	6-42
Abb. 6.42	Dendrogramm von standardisierten PVC-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand	6-43

Abb. 6.43	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A	6-43
Abb. 6.44	x-y-Diagramm von C-1/C-7	6-44
Abb. 6.45	x-y-Diagramm von C-7/C-16	6-44
Abb. 6.46	x-y-Diagramm von C-1/C-16	6-44
Abb. 6.47	3-D-Darstellung der drei Variablen von ABS-, PBT- und PS-Daten nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A	6-45
Abb. 6.48	Dendrogramm von standardisierten ABS-, PBT- und PS-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand	6-46
Abb. 6.49	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des ABS-, PBT-, PS-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A	6-46
Abb. 6.50	x-y-Diagramm von C-4/C-7	6-47
Abb. 6.51	x-y-Diagramm von C-7/C-14	6-47
Abb. 6.52	x-y-Diagramm von C-4/C-14	6-47
Abb. 6.53	3-D-Darstellung der drei Variablen von PMMA- und PA-Daten nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A	6-48
Abb. 6.54	Dendrogramm von standardisierten PA- und PMMA-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand	6-49
Abb. 6.55	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PA- und PMMA-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A	6-49
Abb. 6.56	x-y-Diagramm von C-3/C-5	6-50
Abb. 6.57	x-y-Diagramm von C-5/C-12	6-50
Abb. 6.58	x-y-Diagramm von C-3/C-12	6-50
Abb. 6.59	3-D-Darstellung von drei Variablen von PE-, PP- und PC-Daten nach der Rotation, Merkmalauswahl nach Methode A	6-51
Abb. 6.60	Dendrogramm der standardisierten PE-, PP- und PC-Daten. Methode nach Ward mit euklidischem Abstand	6-52
Abb. 6.61	Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PE-, PP- und PC-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode A	6-52

Abb. 6.62	<i>x-y-Diagramm von C-1/C-10</i>	6-53
Abb. 6.63	<i>x-y-Diagramm von C-10/C-24</i>	6-53
Abb. 6.64	<i>x-y-Diagramm von C-1/C-24</i>	6-53
Abb. 6.65	<i>3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach dem Rotieren, Methode B</i>	6-54
Abb. 6.66	<i>Dendrogramm von standardisiertem PUR-Datensatz (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischem Abstand</i>	6-55
Abb. 6.67	<i>Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PUR-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B</i>	6-55
Abb. 6.68	<i>x-y-Diagramm von C-1/C-12</i>	6-56
Abb. 6.69	<i>x-y-Diagramm von C-12/C-21</i>	6-56
Abb. 6.70	<i>x-y-Diagramm von C-1/C-21</i>	6-56
Abb. 6.71	<i>3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Rotation, Methode B</i>	6-57
Abb. 6.72	<i>Dendrogramm vom standardisierten PVC-Datensatz (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischem Abstand</i>	6-58
Abb. 6.73	<i>Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des PVC-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B</i>	6-58
Abb. 6.74	<i>x-y-Diagramm von C-3/C-7</i>	6-59
Abb. 6.75	<i>x-y-Diagramm von C-7/C-24</i>	6-59
Abb. 6.76	<i>x-y-Diagramm von C-3/C-24</i>	6-59
Abb. 6.77	<i>3-D-Darstellung von drei Variablen von ABS-, PBT- und PS-Daten nach der Rotation, Methode B</i>	6-60
Abb. 6.78	<i>Dendrogramm von standardisierten ABS-, PBT- und PS-Daten (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischem Abstand</i>	6-61
Abb. 6.79	<i>Die 3-D-Darstellung der drei Variablen des ABS-, PBT- und PS-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B</i>	6-61
Abb. 6.80	<i>x-y-Diagramm von C-1/C-2</i>	6-62
Abb. 6.81	<i>x-y-Diagramm von C-2/C-3</i>	6-62
Abb. 6.82	<i>x-y-Diagramm von C-1/C-3</i>	6-62
Abb. 6.83	<i>3-D-Darstellung von drei Variablen von PMMA- und PA-Daten nach der Rotation, Methode B</i>	6-63

<i>Abb. 6.84</i>	<i>Dendrogramm von standardisierten PMMA- und PA-Daten (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischem Abstand</i>	<i>6-64</i>
<i>Abb. 6.85</i>	<i>Die 3–D-Darstellung der drei Variablen des PMMA-, und PA-Datensatzes nach der Clusteranalyse, Merkmalauswahl nach Methode B</i>	<i>6-64</i>
<i>Abb. 6.86</i>	<i>x-y-Diagramm von C-2/C-3</i>	<i>6-65</i>
<i>Abb. 6.87</i>	<i>x-y-Diagramm von C-3/C-5</i>	<i>6-65</i>
<i>Abb. 6.88</i>	<i>x-y-Diagramm von C-2/C-5</i>	<i>6-65</i>
<i>Abb. 6.89</i>	<i>3-D-Darstellung von drei Variablen von PE-, PP- und PC-Daten nach der Rotation, Methode B</i>	<i>6-66</i>
<i>Abb. 6.90</i>	<i>Dendrogramm von standardisierten PE-, PP- und PC-Daten (Methode B). Methode nach Ward mit euklidischen Abstand</i>	<i>6-67</i>
<i>Abb. 6.91</i>	<i>Abhängigkeit der Fehler der Klassenzuordnung von der Neuronenzahl</i>	<i>6-71</i>

10 Tabellenverzeichnis

<i>Lfd. Nr.</i>	<i>Name</i>	<i>Seite</i>
Tab. 1.1	<i>Vergleich der Anschaffungskosten</i>	1-6
Tab. 1.2	<i>Die Gegenüberstellung von Eigenschaften analytischer Methoden zur Analyse von Feststoffen organischer Struktur</i>	1-7
Tab. 4.1	<i>Liste der Bauteile der Pyrolysemesseinrichtung</i>	4-2
Tab. 4.2	<i>Charakteristik der verwendeten Merkmale der Clusteranalyse</i>	4-12
Tab. 4.3	<i>Die zurzeit vorwiegend verwendeten Arten von neuronalen Netzen</i>	4-13
Tab. 5.1	<i>Optimierung der Versuchsbedingungen für PMMA</i>	5-4
Tab. 6.1	<i>Liste der für die Analyse ausgesuchten Proben</i>	6-1
Tab. 6.2	<i>Charakterisierung der vier PUR-Sorten</i>	6-2
Tab. 6.3	<i>Unterschiedliche Sorten von PVC</i>	6-2
Tab. 6.4	<i>Gruppen der untersuchten Kunststoffproben</i>	6-4
Tab. 6.5	<i>Mittelwerte (M) der Driftzeit (t_{xxx}) und Ionenmobilität ($K_{0,xxx}$) der RIP von Luft und zwei Peaks von PMMA</i>	6-7
Tab. 6.6	<i>Ionenmobilität der PUR-Proben</i>	6-13
Tab. 6.7	<i>Ionenmobilität von PVC-Proben</i>	6-16
Tab. 6.8	<i>Ionenmobilität von ABS-, PS-, PBT-Proben</i>	6-19
Tab. 6.9	<i>Ionenmobilität von PA und PMMA</i>	6-22
Tab. 6.10	<i>Ionenmobilität von PE, PP und PC</i>	6-26
Tab. 6.11	<i>Beispiel eines Prüfberichtes für ein Einzelspektrum</i>	6-28
Tab. 6.12	<i>Beispiel der Bildung der $S_{r,Peak}$-Werte bei $K_0 = 1,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$</i>	6-30
Tab. 6.13	<i>Schema der Berechnung des PRESS-Wertes</i>	6-69
Tab. 6.14	<i>Optimierung des neuronalen Netzwerkes für PUR- und PVC-Datensätze</i>	6-70
Tab. 6.15	<i>Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten PUR-Daten mittels RBF-Netz</i>	6-72
Tab. 6.16	<i>Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten PVC-Daten mittels RBF-Netz</i>	6-73
Tab. 6.17	<i>Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten ABS-, PBT- und PS-Daten mittels RBF-Netz</i>	6-74

Tab. 6.18	Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten PMMA- und PA-Daten mittels RBF-Netz	6-74
Tab. 6.19	Resultat der Berechnung von nach der Methode A ausgesuchten PE-, PP- und PC-Daten mittels RBF-Netz	6-75
Tab. 6.20	Die Qualität der RBF-Netze in Verbindung mit der Merkmalauswahlmethode A	6-76
Tab. 6.21	Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PUR-Daten mittels RBF-Netz	6-77
Tab. 6.22	Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PVC-Daten mittels RBF-Netz	6-78
Tab. 6.23	Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten ABS-, PBT- und PS-Daten mittels RBF-Netz	6-79
Tab. 6.24	Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PMMA- und PA-Daten mittels RBF-Netz	6-80
Tab. 6.25	Resultat der Berechnung von nach der Methode B ausgesuchten PE-, PP- und PC-Daten mittels RBF-Netz	6-81
Tab. 6.26	Die Qualität der RBF-Netze in Verbindung mit der Merkmalauswahlmethode B	6-82
Tab. 7.1	Resultat der Clusteranalyse (Methode von Ward mit euklidischer Distanz) von Py/IMS-Daten. Korrekte Identifizierung (+), Fehler (-)	7-4
Tab. 7.2	Vergleich des PRESS-Wertes des RBF-Netzwerkes von verschiedenen Kunststoffgruppen	7-5