

Benutzung des Rechners kein Operator benötigt wird und man Programme zu jeder Zeit sofort ändern, kompilieren und starten kann, ist es nämlich möglich, eine Idee sofort auszuprobieren.

In diesem Zusammenhang seien zwei Arten von Hilfsprogrammen erwähnt. Da sind einmal Programme, die als Unterstützung dienen bei der Entwicklung optimaler Methoden z. B. zur Spektrenreduzierung, Massenbestimmung, Metastabilenerkennung usw. Diese Programme sind so ausgerichtet, daß man vom Teletype aus schnell bestimmte Regionen oder Massenlinien aus den originalen 10000 Daten eines Spektrums herausuchen und ausschreiben lassen kann. Man kann beispielsweise die Auswirkung verschiedener Glättungsfunktionen untersuchen oder prüfen, welcher Algorithmus mit welchen Parametern optimal zwischen Rauschen und kleinen Massenlinien oder zwischen Metastabilen und angetrennten Dubletts unterscheidet.

Der zweite Typ von Hilfsprogramm sind Testversionen der Meß- und Auswertprogramme. Sie drucken zu den Ergebnissen auch alle wichtigen Zwischenwerte von jeder Stufe der Verarbeitung aus und gestatten somit die Analyse, an welcher Stelle im Programm oder im Spektrum Fehler waren.

Der Aufbau unseres Programmsystems für Messung, Auswertung und Bearbeitung ist im wesentlichen bereits abgeschlossen. Mit der Entwicklung der Meß- und Auswertprogramme wurde vor drei Jahren begonnen. Automatische GC-MS-Analysen laufen seit einem Jahr im Routinebetrieb. In Einzelfällen führen wir mit dem gleichen Spektrometer auch automatisch gemessene Direktverdampfungs-Analysen durch.

Der On-line-Anschluß weiterer Massenspektrometer wird wesentlich schneller möglich sein, da die einmal entwickel-

ten Grundprogramme ohne nennenswerte Änderungen benutzt werden können. Mit Ausnahme von MSDAT sind alle Programme vorläufig noch in Fortran geschrieben, was bei der Größe und Schnelligkeit des Rechnersystems ohne weiteres möglich ist und Verbesserungen außerordentlich erleichtert. Derartige Verbesserungen werden in wissenschaftlichen Laboratorien immer nötig sein, besonders für die Programme zur Interpretation, da Problemstellungen wechseln können und man Weiterentwicklungen in der Meßtechnik möglichst schnell berücksichtigen will.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 869]

- [1] Zitate siehe in H. Kienitz: Massenspektrometrie. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [2] D. Henneberg u. G. Schomburg in van Swaay: Gas Chromatography, Hamburg 1962. Butterworths, London, S. 191.
- [3] D. Henneberg u. G. Schomburg, Z. Anal. Chem. 215, 424 (1965).
- [4] R. A. Hites u. K. Biemann, Anal. Chem. 42, 855 (1970).
- [5] C. C. Sweeley, W. A. Elliot u. R. Ryhage, Anal. Chem. 38, 1549 (1966).
- [6] G. Schomburg u. D. Henneberg, Chromatographia 1968, 23.
- [7] L. R. Crawford u. J. D. Morrison, Anal. Chem. 40, 1465 (1968).
- [8] A. Buchs et al., Helv. Chim. Acta 53, 1394 (1970); s. dort auch frühere Arbeiten.
- [9] P. C. Jurs, B. R. Kowalski, T. L. Isenhour u. C. N. Reilley, Anal. Chem. 42, 1387 (1970); s. dort auch frühere Arbeiten.
- [10] P. C. Jurs, Anal. Chem. 43, 22 (1971).
- [11] B. A. Knock, I. C. Smith, D. E. Wright, R. G. Ridley u. W. Kelly, Anal. Chem. 42, 1516 (1970).
- [12] H. S. Hertz, R. A. Hites u. K. Biemann, Anal. Chem. 43, 681 (1971), und dort zit. Lit.
- [13] K. Casper, N. Kreitz u. D. Henneberg, unveröffentlicht.
- [14] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, Anal. Chem. 42, 51 A (Aug.) (1970).
- [15] D. Henneberg, K. Casper u. E. Ziegler, Chromatographia 1972, 209.

Datenverarbeitung in der Gaschromatographie

Von Gerhard Schomburg, Fritz Weeke, Bruno Weimann und Engelbert Ziegler^[1]

1. Einleitung^[**]

Die Datenverarbeitung in der Gaschromatographie wird meistens unter dem Aspekt der Durchführung einer großen Zahl von Routineanalysen gesehen, und zwar Analysen von Gemischen, deren quantitative und qualitative Zusammensetzung sich nicht wesentlich ändert. Diese Art von Analysen fällt in Betriebs- und Kontroll-Laboratorien der Industrie an. Diese spezielle Ausrichtung des Interesses an

der GC-Datenverarbeitung hat aber auch weitere – „natürliche“ – Ursachen: Nur in Industrielaboratorien gibt es häufiger eine genügend hohe Zahl von Geräten mit dem entsprechenden Bedarf an Bedienungspersonen, so daß Rationalisierungs- und Automationsmaßnahmen zur Bewältigung eines uniformen Analysenanfalls erforderlich werden.

Die Datenverarbeitung an GC-Geräten, die in der Forschung oder Entwicklung eingesetzt werden, hat dagegen bisher weniger Beachtung und Interesse gefunden; das ist vermutlich ein Problem der Größenordnung, d.h. der Zahl der anzuschließenden Geräte, besonders dann, wenn Datenverarbeitungssysteme für die Gaschromatographie allein, also Einzelmethodensysteme („dedicated systems“) in Betracht gezogen werden. Nun wird in For-

[*] Dr. G. Schomburg, F. Weeke, B. Weimann und Dr. E. Ziegler
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Anmerkung zur Nomenklatur: Peaks sind in der Chromatographie Konzentrationsprofile getrennter Spezies in der mobilen Phase, wie sie über kontinuierlich registrierte Detektor-Signale erhalten werden.

schung und Entwicklung die Gaschromatographie selten als einzige Analysenmethode, sondern neben anderen oder sogar direkt kombiniert mit physikalischen Methoden der instrumentellen Analyse, z. B. Massen-, NMR- und IR-Spektroskopie, eingesetzt. Unter diesen Umständen können auch größere und, bezüglich der Peripherie und der Leistungsfähigkeit des Rechners selbst, aufwendigere Computersysteme unter dem Aspekt eines höheren Gesamtaufwandes und einer höheren Rentabilität diskutiert werden. Jede der erwähnten physikalischen Methoden wird sich nämlich in Zukunft auch der elektronischen Datenverarbeitung bedienen, so daß für jede ein eigenes kleines Computersystem erforderlich wäre, wenn am Prinzip der „dedicated systems“ festgehalten würde.

Wir glauben zeigen zu können, daß für die Datenverarbeitung in der wissenschaftlichen Analytik, die vor allem eine flexible Software voraussetzt, ein größerer Rechner wünschenswert oder gar notwendig ist.

Die Lösung dieser Aufgaben, zusammen mit zahlreichen speicherplatzintensiven Dokumentationsaufgaben, könnte natürlich auch durch Rechnersysteme geschehen, die aus einem großen Hintergrundrechner mit einem oder mehreren geeigneten Satelliten für die Echtzeit-Datenaufnahme bestehen^[1]. In jedem Fall müssen aber Datenaufnahmen mit niedrigen und hohen Datenraten an vielen Kanälen gleichzeitig erledigt werden.

Hierbei ist die Bedeutung des Time-Sharing-Betriebs, und zwar des interaktiven oder konversationellen, für „wissenschaftliche“ Anwendungen wegen der häufig wechselnden Problemstellungen an den Datenaufnahmestationen gar nicht hoch genug einzuschätzen. Er ermöglicht neben der schrittweisen Weiterverarbeitung der Daten auch die schnelle Änderung oder Anpassung der Unterprogramme durch die Bedienungspersonen selbst unter Verwendung einer „high-level“-Programmiersprache, und zwar in der Weise, daß jedem Benutzer eines Teletypes die Kapazität des gesamten Rechners zur Verfügung steht. Es besteht also dauernder direkter Kontakt der Bedienungsperson zum Rechner über den Teletype-Anschluß.

Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen ein Bericht über die Anwendungen des Mülheimer Computersystems^[2-4] im Bereich der Gaschromatographie^[5].

Entsprechend den Ausführungen über die Unterschiede zwischen der industriellen und wissenschaftlichen Analytik wurde für dieses System eine Software entwickelt, die alle in der Gaschromatographie vorkommenden analytischen Probleme mit Hilfe einer größeren Zahl von Hilfs- und Unterprogrammen flexibel zu lösen gestattet, und zwar ohne daß eine Analyse mehrmals wiederholt werden muß. Vielmehr können die für eine Analyse aufgenommenen Daten durch sukzessive Anwendung von Analysenprogrammen weiterbearbeitet und in die geeignete Form gebracht werden.

2. Einsatzbereiche für Rechner in der Gaschromatographie

Die Entwicklung der gaschromatographischen Analytik ist gekennzeichnet durch kontinuierliche Verbesserung der

Trennleistung, der Symmetrie der erhaltenen Signale und der Trenngeschwindigkeit. Mit besserem Auflösungsvermögen wird die Analyse komplizierter Gemische eine immer größere Zahl getrennter Spezies ergeben, so daß also erheblich signalreichere Chromatogramme erhalten werden. Die qualitative und quantitative Auswertung solcher Chromatogramme allein erfordert schon die Bewältigung eines hohen Datenanfalls. Für die Beurteilung und Einschätzung des Gesamt-Datenanfalls muß aber außerdem berücksichtigt werden, daß mit der gleichen Probe zusätzliche gaschromatographische Messungen für Eich- und Standardisierungszwecke ausgeführt werden müssen. Die Wiederholung der Trennung mit anderen Trennparametern, wie Temperatur und Trägergasströmung, oder in Säulen mit anderer Trennleistung oder Polarität der stationären Phase, vermehrt den Datenanfall ebenso. Das gleiche gilt für die Anwendung anderer, auch spezifischer Detektoren oder kombinierter Analysenmethoden, wie der Reaktionsgaschromatographie (z. B. On-line-Hydrierung) oder der GC-MS-Kopplung.

Eine schnelle und (bezüglich Wiederholbarkeit und Richtigkeit) genaue, d. h. von subjektiven Einflüssen freie sowie personal-sparende und -freundliche Verarbeitung der auf diese Weise produzierten Datenmengen ist eine Aufgabe, deren Lösung parallel und mit der gleichen Intensität wie die erwähnte Entwicklung der gaschromatographischen Technik angegangen werden muß. Hohe Anforderungen an die Analysenkapazität eines Laboratoriums werden auch durch die zeitliche Verfolgung chemischer Reaktionen gestellt, wie sie in der Prozeßchromatographie im industriellen Bereich bereits häufig durchgeführt wird. Nach unserer Ansicht werden Apparaturen für die automatisierte Durchführung kinetischer Messungen zukünftig ihren Platz in den Laboratorien von Forschungsinstituten haben.

Hohe Datenmengen fallen hierbei an, weil die Messungen für das Studium des Ablaufes der betreffenden chemischen Reaktion in kurzen oder der Reaktionsgeschwindigkeit angepaßten Intervallen automatisch wiederholt werden müssen. Das ist besonders wichtig, wenn die Analysenergebnisse zur Beeinflussung des Reaktionsablaufes („closed-loop“-Rücksteuerung) durch Variation bestimmter Reaktionsparameter dienen sollen.

Die Echtzeit-Arbeitsweise ist gerade bei diesen Rechneranwendungen erforderlich, damit für die Verfolgung und Kontrolle schneller Reaktionen kurze Analysentakte ermöglicht werden. Hierher gehört auch die Messung einer Analysenserie, deren einzelne Proben, die von einer Bedienungsperson dem Reaktionsgefäß entnommen wurden, von einer Probengeberautomatik bereitgestellt und dann aufgegeben werden. (Eine Verbindung der Probengeberautomatik der Firma Hewlett-Packard, HP-Modell Nr. 7670 A, mit dem zu beschreibenden Rechnersystem wurde z. B. mit Erfolg erprobt. Jeweils nach Beendigung einer Analyse wurde automatisch der Befehl für die Bereitstellung und Eingabe der nächsten Probe erteilt.)

Für Steuerungsaufgaben und prozeßchromatographische Probleme sind kleine, auf die Lösung eines Problems zugeschnittene und programmierte Rechnersysteme, die aber auch als Satellitensysteme mit großen Rechnern verbunden sein können, vorteilhaft. Für die Lösung der normalen

gaschromatographischen Aufgaben ist aber die Rechen- und Speicherkapazität eines großen Rechners wünschenswert oder gar notwendig. Das gilt z. B. für Peaküberlappingsrechnungen oder Retentionsvergleiche mit Werten aus umfangreichen Tabellenwerken oder überhaupt Dokumentationsaufgaben jeder Art (auch Informationsaustausch mit anderen Abteilungen, die mit der Identifizierung über physikalische Methoden beschäftigt sind). (Diskussion über die Anwendung der „dedicated“ oder „großen“ Computersysteme siehe^[6].)

3. Informationsgehalt von Gaschromatogrammen

Die Grundaufgabe der Datenverarbeitung in der Gaschromatographie ist die „Auswertung“ von Chromatogrammen in den beiden Koordinatenrichtungen. Für die Bearbeitung eines Chromatogramms muß dessen Informationsgehalt teilweise, besser aber möglichst vollständig ermittelt werden. Dazu gehören alle Parameter für die mathematische Beschreibung jedes einzelnen Peaks, wie Anfang, Ende, Maximum, Halbwertsbreite, Wendepunkte, Symmetriefaktoren oder andere Größen zur Beschreibung mathematisch nicht eindeutiger Peakformen, wie sie z. B. durch Einflüsse auf die Linearität der Isothermen oder durch Einflüsse der Strömungsgeometrie zustandekommen. Hinzu kommen Angaben über das Signal-Rauschen, das Signal-/Rausch-Verhältnis, über Basisliniendrift und Chromatogrammanfang und -ende. Für alle anspruchsvolleren Analysen und Berechnungen, z. B. Peaküberlappungen etc., ist es natürlich erforderlich, daß das digitalisierte Chromatogramm Punkt für Punkt so lange im System auf internen oder externen Speichern erhalten bleibt, bis alle gewünschten Rechen- oder Verarbeitungsoperationen durchgeführt sind.

Die Auswertung eines Chromatogramms erfordert demzufolge eine Reihe von Teilschritten:

1. Bestimmung der Peakhöhe oder, häufiger, der Peakfläche als konzentrationsproportionale Größe, und zwar relativ zu einem Standardpeak, zur eingespritzten Probenmenge oder zur Gesamtmenge aller im Chromatogramm erfaßten Substanzen, repräsentiert durch die Summe der bezüglich des Response^[*] korrigierten Einzelflächenwerte. Bei der Flächenbestimmung muß die Basisliniendrift und möglichst auch die Peaküberlappung berücksichtigt werden.
2. Bestimmung der Peakposition, definiert durch den Abstand des „richtigen“ Maximums vom Einspritzpunkt oder besser vom „Gaspeak“ aus. Nur im zweiten Fall ist die automatische Bestimmung des Netto-Retentionsvolumens oder relativer Retentionsvolumina sowie des Kovats-Index möglich.
3. Standardisierung, Normierung und Korrektur der Peakpositionen und Flächenwerte, Identifizierung von Peaks durch den Bearbeiter oder durch automatischen Vergleich mit tabellierten relativen Retentionswerten.

[*] Unter Response versteht man Anzeigeempfindlichkeit.

4. Anordnung der erhaltenen digitalen Endwerte der Auswertungsrechnungen in geeigneten Formaten und Zusammenfassungen sowie Umwandlung in graphische Darstellungen, z. B. bei kinetischen Untersuchungen.
5. Zusammenfassung mehrerer Unterprogramme für die verfeinerte Analyse zur automatischen Erstellung endgültiger Ergebnisausdrucke bei Routineanalysen. Von der Bedienungsperson wird also nicht jedes Unterprogramm für sich allein, sondern es werden auch Kombinationen aufgerufen.

4. Umfang und analytische Problemstellungen der chromatographischen Laboratorien des Mülheimer Instituts

Bevor an praktischen Beispielen gezeigt wird, welche Forderungen an die Hardware und Software eines Computersystems in einem Forschungslaboratorium mit ständig wechselnden gaschromatographischen Problemen gestellt werden müssen – die von dem hier zu beschreibenden System auch erfüllt werden – seien der Umfang und die organisatorische Struktur der GC-Laboratorien sowie die Besonderheiten der Analysenprobleme dargelegt als Beispiel für die instrumentelle Analyse in Forschungs- und Entwicklungslaboratorien.

Das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung besteht aus zwei Abteilungen mit sehr verschiedenen Arbeitsrichtungen. Für beide Abteilungen gibt es je ein eigenes gaschromatographisches Laboratorium, dessen Techniken und Methoden den Arbeitsrichtungen angepaßt sind. Organisatorisch werden die beiden Laboratorien, die in zwei miteinander verbundenen Gebäuden – etwa 150 m voneinander entfernt – liegen, jedoch gemeinsam betrieben.

Auch die analytischen Probleme sind in den beiden Institutsteilen verschieden. Im Stamminstitut handelt es sich im wesentlichen um die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen oder von Gemischen einfacher funktioneller Derivate der Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang mit der petrochemischen Arbeitsrichtung. Für die schnelle qualitative und quantitative Analyse der meist sehr komplizierten und komponentenreichen Gemische isomerer Kohlenwasserstoffe werden alle physikalischen Methoden eingesetzt (siehe^[7-10]).

Es werden neben der Flüssigkeitschromatographie alle Arten der Gaschromatographie angewendet; in der analytischen Gaschromatographie spielt die Kapillarchromatographie wegen der meist schwierigen Isomerentrennungen eine dominierende Rolle. Besonders wichtig ist auch die Anwendung der GC-MS-Kombinationstechnik. Gerade bei dieser Methode tritt übrigens auch ein besonders hoher Datenanfall auf (Software dazu siehe^[11]).

Schließlich werden neben der On-line-Hydrierung reaktionsgaschromatographische Untersuchungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse sowie auch kinetische Messungen an homogen-katalytischen Systemen durchgeführt.

In der Abteilung Strahlenchemie fallen neben der normalen GC-Analytik besonders häufig spurenanalytische Probleme an, da zur Vermeidung der Bildung von Sekundärprodukten bei strahlen- und photochemischen Reaktionen nur kleine Umsätze erlaubt sind.

In beiden Instituten zusammen befinden sich 46 (29 im Stamminstitut und 17 in der Strahlenchemie) analytische GC-Geräte (neben 8 präparativen GC-Geräten), von denen einige je nach Anforderung auch in anderen Laboratorien aufgestellt werden. Alle diese Geräte sind über das gleiche Interface, das wegen der Begrenzung in der maximalen Datenrate gegenüber dem anderen („schnellen“) Interface „langsam“ genannt wird, an den bereits oben vorgestellten Rechner on-line angeschlossen. Zur Zeit stehen von den 32 Kanälen des langsamen Interfaces 15 für das Stamminstitut und 7 für die Gaschromatographie der Abteilung Strahlenchemie zur Verfügung.

5. Anschluß der Gaschromatographen an den Rechner

Die Entfernung zwischen dem Rechner mit dem dort aufgestellten Interface (Analog/Digital-Wandler, Multiplexer, „Kontakt-Scanner“, „Line-Driver“) und den Chromatographen beträgt ca. 70 bis 100 m. Die Analogmeßsignale werden in abgeschirmten Kabeln übertragen und vom Rechner in Echtzeit registriert. Dynamischer Meßbereich, Auflösung und Gesamt-Datenrate des Interfaces genügen den Anforderungen der Gaschromatographie.

Weitere Verbindungen zwischen GC-Arbeitsplatz und Rechner bestehen über die „Kontakt-Scanner“- und die „Line-Driver“-Einheiten. Über dieses Leitungssystem werden folgende Operationen ausgeführt: 1. Übermittlung von Start-Stop-Befehlen, 2. Bedienung von Relais für Steuerfunktionen am und im Chromatographen.

Über den „Kontakt-Scanner“ stellt der Rechner fest, an welchem Kanal eine Datenaufnahme im Gange oder beendet ist, während über den „Line-Driver“ die Öffnung oder Schließung eines Relais bewirkt werden kann. Mit dem „Line-Driver“ ist es z. B. möglich, über das entsprechende Leitungssystem zu vorgegebener Zeit – gerechnet vom Startpunkt des Chromatogramms – Steuerbefehle für folgende Operationen am Gaschromatographen zu geben: 1. Start eines Temperaturprogramms, 2. Start eines Druck- oder Strömungsprogramms, 3. Umschaltung von Doppelsäulen- oder Vorsäulenarrangements zur Abtrennung und Rückspülung uninteressanter Komponenten. Für jede dieser Operationen ist natürlich eine unabhängige Leitung erforderlich.

In den Laboratorien sind Teletypes aufgestellt, die die Eingabe von Meßparametern, Probenbezeichnungen usw. im Dialogverfahren erlauben. Durch Eintippen entsprechen der Befehle können hier auch beliebige Programme aufgerufen werden, sowie periphere Geräte der Rechanlage, wie Zeilendrucker, Plotter, Magnetbänder, zur komfortableren Datenausgabe und -abspeicherung bei Bedarf benutzt werden.

6. Datenfluß und Software-Struktur

Eine schematische Darstellung hierzu gibt Abbildung 1. Mit dem Datenerfassungsprogramm SELDAT werden die gaschromatographischen Daten über das Interface in Puffern des Kernspeichers gespeichert. Sobald diese gefüllt sind, wird der Puffer-Inhalt auf einen Plattenspeicherbereich (Disk) übertragen. Die Rohdaten werden vom Analysenprogramm GCAN ausgewertet, stehen aber auch noch für die Anwendung weiterer Programme, z. B. für das Plot-

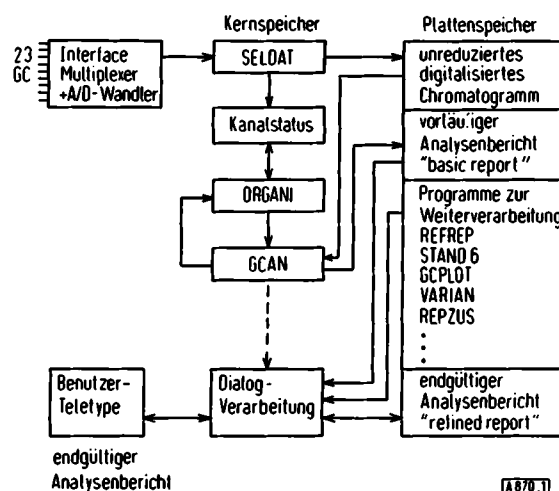


Abb. 1. Datenfluß und Software-Organisation für die Gaschromatographie.

terprogramm GCPLLOT, zur Verfügung. Der Einsatz von GCAN wird durch das Organisationsprogramm ORGANI geregelt. Dieses überprüft in regelmäßigen Zeitintervallen die Kanalstatus-Werte im Betriebssystem. Stellt es hierbei fest, daß an einem Chromatographen die Datenaufnahme abgeschlossen ist, ruft es das Auswerteprogramm GCAN für diesen Kanal auf. Aus den Rohdaten wird über GCAN der vorläufige Analysenbericht („basic report“) erhalten, der in einem dem Benutzer zugeteilten Plattenbereich gespeichert wird und dort zur Anwendung der Weiterverarbeitungs- und Hilfsprogramme so lange wie gewünscht zur Verfügung steht. Während der vorläufige Analysenbericht automatisch erstellt wird, erfordert die Verfeinerung („refined report“) den Teletype-Dialog, also die Ausnutzung aller Vorteile des interaktiven Time-Sharing-Betriebes.

7. Durchführung einer quantitativen und qualitativen gaschromatographischen Analyse unter Verwendung mehrerer Methoden und Hilfsprogramme

7.1. Parameterfestlegung und -eingabe in den Rechner

Zunächst wird das GC-Gerät mit zugehörigem Analogschreiber durch Auswahl der geeigneten GC-Parameter in den meßbereiten Zustand gebracht. Solche Parameter sind z. B. Säulentyp oder stationäre Phase, Temperatur, Trägergasströmung, Säulenbelastung (Einspritzmenge),

Eingangswiderstand des Verstärkers, Meßbereich für das Analogchromatogramm.

Anschließend erfolgt die Eingabe der Parameter für die Datenaufnahme durch das Programm „PARAM“.

Vor dem Einspritzen der Probe wird im Teletype-Dialog die Nummer des Kanals spezifiziert, an dem die Datenübernahme erfolgen soll, die Datenrate (maximal 20 Punkte/s), die Laufzeit (der Rechner stoppt die Datenübertragung nach Ablauf dieser Zeit, wenn bis dahin kein Stop-Signal gegeben worden ist) sowie eine Angabe darüber, ob die Rohdaten für längere Zeit gesichert werden sollen oder nach Ende des nächsten Laufs über den gleichen Kanal gelöscht werden dürfen.

Außerdem kann eine Probenbezeichnung eingegeben werden. Diese ist so verschlüsselt, daß sie auch Auskunft über die Herkunft der Probe und Informationsquellen zu ihrer Herstellung wie Laborjournal-Nummern gibt.

Unterbleibt die Eingabe von Parametern vor dem Start-Signal (Knopfdruck), so gelten die Parameter des vorausgegangenen Laufs am gleichen Kanal.

7.2. Datenerfassung

Spezielle Routinen im Betriebssystem (Monitor) bearbeiten Interrupts von der Echtzeituhr und steuern den Analog/Digital-Wandler. Die Daten vom A/D-Wandler werden in den Datenpuffern eines Datenjobs gespeichert. Dieser wird mit dem Einlesen des Monitors gestartet und hält Datenpuffer für alle On-line-Instrumente bereit. Ist einer dieser Puffer gefüllt, so wird vom Datenerfassungsprogramm dessen Inhalt in den zugehörigen Datensatz auf den Plattenspeicher übertragen. Es ist wichtig für den Ablauf der gesamten Analyse, daß auf dieser Stufe keine Reduktion oder Vorverarbeitung der Daten stattfindet. Der Datenjob kann nicht wie andere Time-Sharing-Programme am Swapping-Betrieb zwischen Kernspeicher und Plattenspeicher teilnehmen, weil die Daten kontinuierlich aus dem A/D-Wandler aufgenommen werden müssen. Er hat also im Kernspeicher resident zu bleiben und vermindert natürlich auf diese Weise die Kernspeicherkapazität für die anderen Benutzer. Wenn durch Stop-Befehl oder automatisch die Datenaufnahme an einem bestimmten Kanal beendet wird, wird der entsprechende Datensatz („file“) auf dem Plattenspeicher abgeschlossen und steht dort für die weitere Verarbeitung zur Verfügung.

7.3. Ermittlung des vorläufigen (digitalen)

Analysenberichtes („basic report“) mit dem Analysenprogramm GCAN

Das Analysenprogramm bestimmt die oben erwähnten Peakparameter wie Anfang, Ende, Maxima, Wendepunkte, Schultern, Peakflächen und -positionen. Dabei wird eine Schranke für die erste Ableitung relativ zum mittleren Signalrauschen definiert, welches vor Beginn des eigentlichen Chromatogramms aus 128 Datenpunkten der Basislinie bestimmt wird. Dabei wie auch bei der eigentlichen Analyse wird ein spezieller Algorithmus für die Eliminierung von „Spikes“ angewendet. Eine wandernde Null-Linie

wird mit einer mathematischen Methode korrigiert, bei der ein Polygonzug minimaler Steigung aus allen Peakanfängen und -enden bestimmt wird. Peakdekonvolutionsrechnungen können mit Spezialprogrammen, an deren Entwicklung gearbeitet wird, durchgeführt werden, da alle Rohdaten (unreduzierte A/D-Wandler-Daten) auf dem Plattenspeicher erhalten bleiben können. Das Problem der Analyse von Peaks auf dem Tail eines anderen großen (z. B. Lösungsmittel-)Peaks kann mit einem „Sonderlauf“ des GCAN gelöst werden.

1 TYPE REP22.DAT

2 45

3 11-NOV-70 10:38

4 KANAL :22

5 INSTRUMENT :VARIAN 1400 PPG-50M-K-S

6 KODE :13

7 LZ :62.3

8 MA :19.1

9 MR :8.0

| 10 NR | ZEIT (MIN) | ART | HW | FLAECHE | FL. 2 | |
|-------|------------|------|----|---------|------------|-------|
| 1 | 432 | 2.9 | BB | 6.2 | 0.1713E+07 | 4.763 |
| 2 | 454 | 3.0 | BB | 9.0 | 0.8516E+04 | 0.024 |
| 3 | 470 | 3.1 | BB | 14.5 | 0.3114E+04 | 0.009 |
| 4 | 495 | 3.3 | BB | 6.4 | 0.3945E+05 | 0.110 |
| * | 526 | 3.5 | | | 0.4301E+04 | 0.012 |
| 5 | 582 | 3.9 | BB | 6.5 | 0.3362E+05 | 0.093 |
| 6 | 600 | 4.0 | BB | 5.9 | 0.4926E+04 | 0.014 |
| 7 | 633 | 4.2 | BB | 8.2 | 0.2962E+04 | 0.006 |
| | ↑ | | | | | ↑ |
| * | 1164 | 7.8 | | | 0.4309E+04 | 0.012 |
| 19 | 1215 | 8.1 | TB | | 0.9427E+04 | 0.026 |
| 20 | 1267 | 8.4 | BT | 11.6 | 0.6148E+04 | 0.017 |
| 21 | 1311 | 8.7 | TB | 10.2 | 0.1827E+07 | 5.080 |
| 22 | 1350 | 9.0 | BT | 9.4 | 0.2734E+07 | 7.603 |
| 23 | 1404 | 9.4 | TT | | 0.4397E+05 | 0.122 |
| 24 | 1438 | 9.6 | TB | | 0.2961E+05 | 0.082 |
| 25 | 1644 | 11.0 | BT | | 0.2046E+05 | 0.057 |
| 26 | 1730 | 11.5 | TB | 10.3 | 0.1239E+07 | 3.446 |
| 27 | 1808 | 12.1 | BT | 10.2 | 0.2446E+07 | 6.801 |
| | ↑ | | | | | ↑ |
| 39 | 3786 | 25.2 | BB | 5.5 | 0.1080E+07 | 3.003 |
| * | 3852 | 25.7 | | | 0.7803E+04 | 0.022 |
| 40 | 4453 | 29.7 | BB | | 0.2766E+05 | 0.077 |
| 41 | 5029 | 33.5 | BB | 13.7 | 0.2041E+07 | 5.676 |
| 42 | 6299 | 42.0 | BB | 10.4 | 0.1310E+07 | 3.642 |
| 43 | 6684 | 44.6 | BB | 10.6 | 0.1808E+07 | 5.029 |
| 44 | 8928 | 59.5 | BT | | 0.3839E+04 | 0.011 |
| 45 | 9060 | 60.4 | Tb | 11.1 | 0.2191E+07 | 6.093 |

SOM-DI-001-01

14870.2

Abb. 2. Beispiel eines vorläufigen Analysenberichtes. Erklärung des Inhalts der Zeilen 1-10 siehe Text.

Nach Beendigung eines Chromatogramms ruft ein Organisationsprogramm (ORGANI) automatisch das Auswertprogramm (GCAN) auf. Dieses wertet den Rohdatensatz aus und schreibt den vorläufigen Report auf den Plattenspeicher (Abb. 2). Von dort kann er jederzeit (und beliebig oft) vom Operator durch einen einfachen Teletype-Befehl abgerufen werden (Abb. 2, Zeile 1). In den Zeilen 2-9 erscheinen die folgenden Angaben:

Zeile 2: Zahl der insgesamt ermittelten Peaks

Zeile 3: Datum und Uhrzeit

Zeile 4: Nummer des Kanals, an dem die Datenaufnahme erfolgt ist

- Zeile 5: Art des GC-Gerätes und der verwendeten Säule am Kanal 22
- Zeile 6: Kode für die Datenaufnahme. Die erste Ziffer kann 0 oder 1 sein, je nachdem ob die Rohdaten längere Zeit gespeichert oder durch den nächsten Lauf gelöscht werden sollen. In der zweiten Ziffer ist die Datenrate kodiert
- Zeile 7: Wirkliche Laufzeit des Chromatogramms in Minuten
- Zeile 8: Angabe über Ausnutzung des linearen dynamischen Bereichs des Interface in Prozent vom Vollauschlag
- Zeile 9: Angabe über den mittleren Rauschpegel in μV olt.

Die Probenbezeichnung wird am Ende des Reports ausgedruckt. Das geschieht, damit auf dem gleichen Kanal mehrere Analysen ohne Neueingabe von Parametern gemessen werden können und der Operator auch noch nach Beendigung jeder einzelnen Analyse die zugehörige Probenbezeichnung einführen kann.

Die Liste aller von GCAN (Analysenprogramm) gefundenen Peaks enthält folgende Informationen über jeden einzelnen Peak (ab Zeile 10):

- Spalte 1: Nummer des Peaks; Schultern werden mit * gekennzeichnet
- Spalte 2: Position des Peaks als Anzahl der Punkte vom Start bis zum Maximum
- Spalte 3: Retentionszeit in Minuten vom Start bis zum Maximum (zur schnellen Auffindung im Analogchromatogramm)
- Spalte 4: Angabe, ob die Integration, also die Bestimmung der Peakfläche, von Basislinie zu Basislinie erfolgte (BB) oder ob das Minimum zwischen zwei Peaks bei nicht vollständiger Trennung als Integrationsgrenze benutzt wurde (BT bzw. TB bedeuten Basis, Tal bzw. Tal, Basis)

- Spalte 5: Halbwertsbreite des Peaks relativ zur Retentionszeit (in erster Näherung eine Konstante für isotherme Chromatogramme)
- Spalte 6: Absolutfläche des Peaks
- Spalte 7: Peakfläche normiert auf die Gesamtfläche. (Die Zeilennummern 1–10 sind nachträglich in den Computer-Ausdruck eingefügt worden.)

Dieser vorläufige Report dient als Basis für die verfeinerte Analyse.

7.4. Verfeinerte Analyse („refined analysis“)

Die Programme dieser Gruppe sind (ebenso wie GCAN) alle in FORTRAN IV und vom Analytiker selbst geschrieben worden. Für ihre schnelle Erstellung war die Verwendung eines Time-Sharing-Rechners wesentlich. Sie dienen dazu, die Daten des vorläufigen Reports nach Studium des mitregistrierten Analogchromatogramms oder auch nach Darstellung der Digitaldaten durch einen Digitalplotter (vgl. Abb. 3) zu normieren, zu korrigieren, nach den Wünschen des Auftraggebers auszuwählen und in ein geeignetes Format zu bringen.

Hierzu werden zusätzliche Informationen über die Probe durch die Bedienungsperson über Fernschreiber im Dialog eingegeben, z. B. Nummern oder Intensitäten der Standardpeaks, Einwaagen und andere Parameter für Responsefaktorbestimmungen und interne Standards, aber auch Namen und Responsefaktoren identifizierter Signale. Der Operator kann entscheiden, welche Schranken für die Eliminierung von kleinen Peaks gesetzt werden sollen etc.

Mit Ausnahme des „internal standard“-Programms sind alle erwähnten Programme als Unterprogramme eines großen Gesamtprogramms für die verfeinerte Analyse (REFREP) zusammengefaßt, das mit dem Befehl RUN

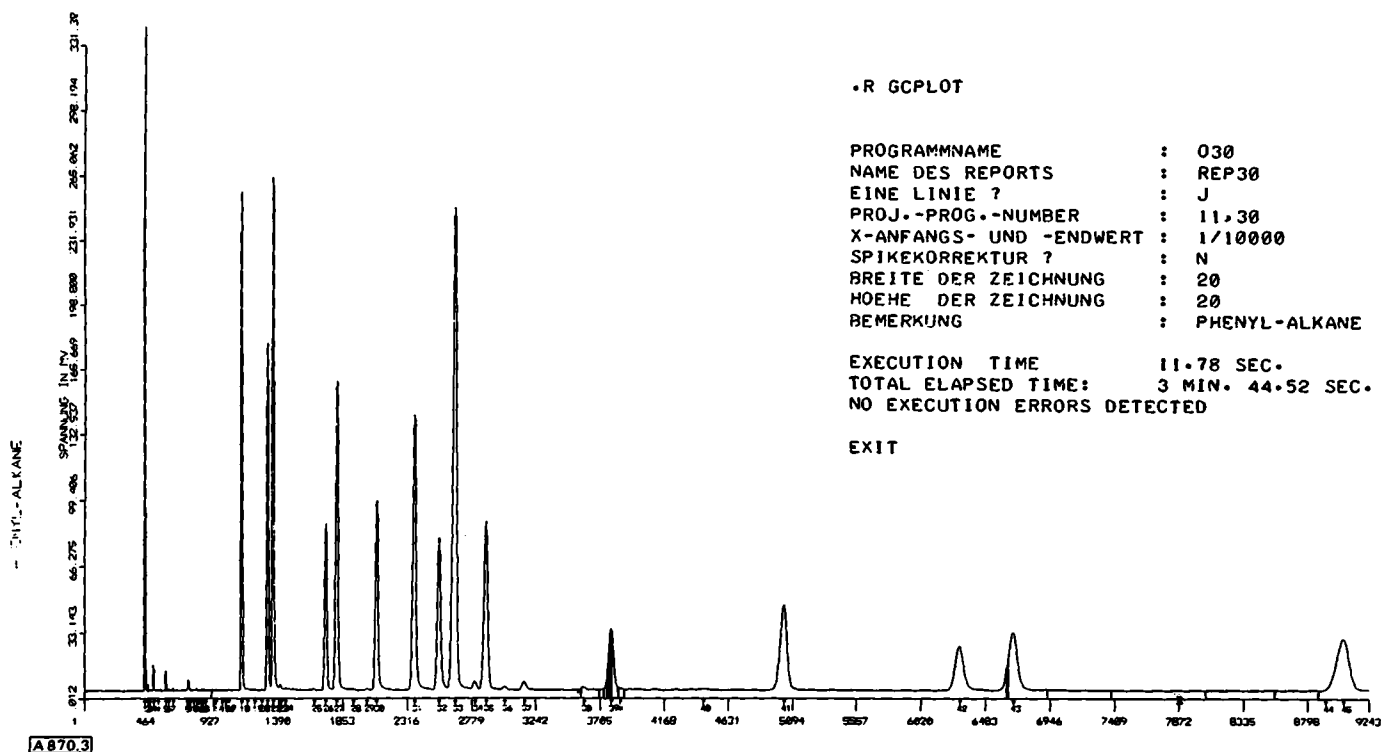


Abb. 3. Plotterdarstellung eines Analogchromatogramms.

DSK:REFREP aufgerufen wird. Dann wird der Name des vorläufigen Reports eingegeben, z. B. REP 14 für den Report von Kanal 14. Als nächstes fragt der Computer die Bedienungsperson am Teletype nach der Probenbezeichnung, falls sie im Report fehlt. Über die Frage „Auswertung.“ kann der Operator je nach Wunsch folgende Unterprogramme des Programms REFREP aufrufen: FAKTOR, NAME, DIGFIL, ZUSFAS, NORM, INDEX, RESP.

7.5. Quantitative Analyse mit den Daten des vorläufigen Reports

Im folgenden werden Reproduktionen von Teletype-Ausdrucken der Anwendung des Programms REFREP mit mehreren Unterprogrammen auf den vorläufigen Report (vgl. Abb. 2) gezeigt. Im ersten Beispiel (Abb. 4) spezifiziert der Operator zunächst die Peaks über ihre Nummern. Für die Korrektur der Peakflächen werden Responsefaktoren herangezogen.

AUSWERTUNG :DIGFIL

SCHRANKE: 1.0

14-AUG-70

PROBE: SOM-DI-001-01

| NR | ZEIT | Z | FAKTOR | NAME |
|----|------|--------|--------|----------------------|
| 1 | 2.9 | 4.650 | | METHAN |
| 18 | 7.5 | 5.874 | | N-NONAN |
| 21 | 8.7 | 5.570 | 1.123 | N-PROPYL-C'HEXAN |
| 22 | 9.0 | 9.225 | 1.243 | ALLYL-BENZOL |
| 26 | 11.5 | 3.363 | | N-DECAN |
| 27 | 12.1 | 6.640 | | 3-PHENYL-BUTEN-1 |
| 30 | 14.0 | 4.680 | | 4-PHENYL-BUTEN-1 |
| 31 | 15.8 | 7.848 | | TR-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 32 | 16.9 | 4.759 | | CIS-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 33 | 17.7 | 16.562 | | 3-PHENYL-PENTAN |
| 35 | 19.2 | 6.016 | | N-UNDECAN |
| 39 | 25.2 | 2.932 | | 1-PHENYL-PENTAN |
| 41 | 33.5 | 5.540 | | N-DODECAN |
| 42 | 42.0 | 3.556 | | 6-PHENYL-HEXEN-1 |
| 43 | 44.6 | 4.908 | | 1-PHENYL-HEXAN |
| 45 | 60.4 | 5.948 | | N-TRIDECAN |

SUMME DER PEAKS UNTER 1.000% = 1.929%

A870.4

Abb. 4. Unterprogramme FAKTOR, NAME, DIGFIL.

Zur Komprimierung des endgültigen Reports wurde im Beispiel neben den Programmen FAKTOR und NAME (zur Eingabe von Responsefaktoren bzw. Substanznamen von Hand) das Programm DIGFIL angewendet, nach dessen Aufruf eine Schranke für die normierten Peakflächen des vorläufigen Reports gesetzt wird. Alle Peakflächen, die unter dem angegebenen Wert liegen (hier 1.0%), werden zusammengezählt und die Gesamtfläche dieser nicht mehr im endgültigen Report erscheinenden Peaks unten ausgedruckt. Nach Anwendung von DIGFIL erscheinen im Report die prozentualen Flächenwerte des umnormierten Reports, der nach Responsefaktorkorrektur erhalten wird.

In Verbindung mit den Unterprogrammen NAME und FAKTOR von REFREP kann auch das Unterprogramm

ZUSFAS benutzt werden; es erlaubt, ganze Gruppen kleiner Peaks zu einer Gesamtfläche zusammenzufassen und nur die Hauptpeaks mit ihren einzelnen Flächenwerten

AUSWERTUNG :ZUSFAS

1.-ABSCHNITT: 4/17
2.-ABSCHNITT: 19/20
3.-ABSCHNITT: 23/25
4.-ABSCHNITT: 28/29
5.-ABSCHNITT: 36/38
6.-ABSCHNITT:

14-AUG-70

PROBE: SOM-DI-001-01

| NR | ZEIT | Z | NAME |
|-------|-----------|--------|----------------------|
| 1 | 2.9 | 4.650 | METHAN |
| 4-17 | 3.3-6.9 | 0.422 | |
| 18 | 7.5 | 5.874 | N-NONAN |
| 19-20 | 8.1-8.4 | 0.042 | |
| 21 | 8.7 | 5.570 | N-PROPYL-C'HEXAN |
| 22 | 9.0 | 9.225 | ALLYL-BENZOL |
| 23-25 | 9.4-11.0 | 0.255 | |
| 26 | 11.5 | 3.363 | N-DECAN |
| 27 | 12.1 | 6.640 | 3-PHENYL-BUTEN-1 |
| 28-29 | 12.9-13.5 | 0.097 | |
| 30 | 14.0 | 4.680 | 4-PHENYL-BUTEN-1 |
| 31 | 15.8 | 7.848 | TR-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 32 | 16.9 | 4.759 | CIS-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 33 | 17.7 | 16.562 | 3-PHENYL-PENTAN |
| 34 | 18.7 | 0.342 | |
| 35 | 19.2 | 6.016 | N-UNDECAN |
| 36-38 | 20.1-23.9 | 0.685 | |
| 39 | 25.2 | 2.932 | 1-PHENYL-PENTAN |
| 40 | 29.7 | 0.075 | |
| 41 | 33.5 | 5.540 | N-DODECAN |
| 42 | 42.0 | 3.556 | 6-PHENYL-HEXEN-1 |
| 43 | 44.6 | 4.908 | 1-PHENYL-HEXAN |
| 44 | 59.5 | 0.010 | |
| 45 | 60.4 | 5.948 | N-TRIDECAN |

FAKTOREN:

21 1.123
22 1.243

A870.5

Abb. 5. Unterprogramm ZUSFAS.

erscheinen zu lassen (vgl. Abb. 5). Es wird angewendet, wenn viele kleine unwichtige Peaks neben wenigen interessanten im Chromatogramm auftreten.

7.6. Quantitative Analyse mit internem Standard

Nach Aufruf des entsprechenden Programms (STAND6, vgl. Abb. 6) werden Reportnummer, Eichfaktoren und Namen sowie die Nummern der zu identifizierenden Peaks eingegeben. Vom Programm werden die Einwaagen der Probe und der Standards abgefragt und die Peaknummern der beiden Standards (dieses Beispiel) spezifiziert.

Dann wird der für den Auftraggeber bestimmte, eingerahmte Teil der Abbildung 6 ausgedruckt, wobei die Konzentration unter Eliminierung der Standards angegeben ist.

RUN DSK:STAND6

ANALYSENTYP:2,REP70

NR FAKTOR NAME
:18//N-NONAN
:21//N-PROPYL-C*HEXAN
:26//N-DECAN
:31//TR-1-PHENYL-BUTEN-2
:32//CIS-1-PHENYL-BUTEN-2
:39//1-PHENYL-PENTAN
:43//1-PHENYL-HEXAN
:41//N-DODECAN
:

WELCHE PEAKS SOLLEN AUSGEWERTET WERDEN ?

:18/21/26/31/32/39/43/41

TARA :19.2647
19.2647
TARA+PROBE :24.5525
24.5525 5.2878 GRAMM PROBE
TARA+PR+ST :24.9128
24.9128 0.3603 GRAMM STANDARD 1
T+PR+ST+ST :25.2527
25.2527 0.3399 GRAMM STANDARD 2

NR DER BEIDEN ST-PEAKS:18/41

21-AUG-70

PROBE: SOM-DI-001-01

| NR | FLAECH | Z ST-1 | Z ST-2 | FAKTOR | NAME |
|----|------------|-----------------|---------|--------|----------------------|
| 18 | 0.2164E+07 | STANDARD | **.* ** | | N-NONAN |
| 21 | 0.1827E+07 | 5.753 | 5.754 | | N-PROPYL-C*HEXAN |
| 26 | 0.1239E+07 | 3.901 | 3.902 | | N-DECAN |
| 31 | 0.2891E+07 | 9.103 | 9.105 | | TR-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 32 | 0.1753E+07 | 5.520 | 5.521 | | CIS-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 39 | 0.1080E+07 | 3.401 | 3.401 | | 1-PHENYL-PENTAN |
| 41 | 0.2041E+07 | **.* **STANDARD | | | N-DODECAN |
| 43 | 0.1808E+07 | 5.693 | 5.694 | | 1-PHENYL-HEXAN |
| | | 99.988 | 100.012 | | |

A8706

Abb. 6. Programm STAND6.

7.7. Qualitative Analyse

Für die Identifizierung von gaschromatographisch getrennten Komponenten aus den Retentionswerten müssen diese in einer standardisierten Form vorliegen. Hierzu werden entweder einfache relative Retentionswerte oder Kovats-Indices verwendet. Nur diese Indices eignen sich, den thermodynamischen Grundlagen entsprechend, auch für eine strukturelle Interpretation auf der Basis von Inkrementen (vgl. z. B. [7, 8, 10, 12-14]).

Die einfache lineare Relativierung von Retentionswerten ist trivial und von der Software selbstverständlich leicht durchzuführen. Für die Strukturaufklärung von unbekannten Isomeren im Rahmen qualitativer Gaschromatographie ist aber nur der Kovats-Index (I- und ΔI -Werte) von Bedeutung, und er wird im folgenden ausschließlich behandelt.

Auf diesem Gebiet ist der Fortschritt kaum abzusehen, den eine vollständige Computerisierung der Gaschromatographie bezüglich Schnelligkeit der Auswertung und Wiederholbarkeit sowie Vergleichbarkeit der Messungen bedeu-

tet. Die Anwendung des Kovats-Index hat in der Vergangenheit nach unserer Meinung wesentlich darunter gelitten, daß Berechnung und Bestimmung als zu umständlich und zeitraubend galten.

Es wird im folgenden gezeigt, wie der Kovats-Index aus dem vorläufigen Report (Abb. 2) bestimmt werden kann.

Die Bestimmung der Kovats-Indices in einer Mischung setzt die Anwesenheit von Standardverbindungen – n-Paraffinen in den richtigen C-Zahl-Bereichen – voraus, wenn keine Extrapolation verminderter Genauigkeit erlaubt sein soll. Im Interesse einer hohen Meßgenauigkeit ist es ohnehin wünschenswert, daß die Standard-Paraffine bereits in der Probe enthalten sind und die n-Paraffin-Retentionswerte für die Indexberechnung nicht unabhängig durch Messen eines Standardchromatogramms bestimmt werden.

Das Programm INDEX ist wieder ein Unterprogramm des Programms REFREP. Nach Aufrufen des Programms wird nach den Peaknummern und dem Retentionsindex der in der Mischung befindlichen Standards gefragt sowie nach der Nummer des Peaks, auf den außerdem die Flächenwerte aller Peaks, von denen Indexwerte bestimmt

werden, falls gewünscht normiert werden sollen. Die Antwort auf die Frage nach dem Code ermöglicht verschiedenartige Auswertungsprozeduren, nach denen von einzelnen oder mehreren oder von ganzen Gruppen von Signalen des vorläufigen Reports Kovats-Indices berechnet werden können.

Abbildung 7 enthält den Teletypeausdruck für eine Identifizierung von isomeren Kohlenwasserstoffen durch Vergleich experimentell bestimmter Indexwerte mit tabellierten Werten. Auf die Frage „Tabelle“ wird die Nummer der entsprechenden Datensammlung eingegeben. Es werden dabei zwei Schranken definiert. Die erste Schranke im Kopf des Reports hat die gleiche Funktion wie die Schranke im Programm DIGFIL. Alle Peaks von Substanzen, deren Konzentration z. B. unter 1% liegt, werden nicht mitausgewertet. Die zweite Schranke (unter dem Indexreport) ist als „Fenster“ für den Datenvergleich mit den Werten der Tabelle definiert, d. h., es werden die Indexwerte und die Namen der identifizierten Verbindungen, deren Indexwerte außerhalb der angegebenen Schranke mit den gemessenen

übereinstimmen, ausgedrückt. Der Tabellenvergleich kann beliebig oft wiederholt werden mit Variation der Schranke nach oben und nach unten, um mögliche Isomere auszuschließen oder weitere in den Vergleich einzubeziehen. Bei der Normierung der Peakflächen – es gibt also bei jeder qualitativen Analyse eine quantitative zusätzlich – werden die Standardpeaks nicht mitberücksichtigt, da die Standards meistens zugemischt werden und nicht eigentlich zur Probe gehören.

Die Indexbestimmung funktioniert aber auch ohne jeden zugefügten Standard, wenn in der Probe Substanzen enthalten sind, deren Index sicher bekannt ist. Anstelle der Indexwerte der Standard-n-Paraffine werden dann die Peaknummern und Indexwerte dieser Verbindungen eingegeben, und das Programm berechnet auch aus diesen die Indexwerte.

Unter „Typ“, vgl. Kopf der Indextabelle, werden die Standardpeaks mit ST markiert und im übrigen durch IN und

RUN DSK:REFREP

REPORT: REP70.DAT

AUSWERTUNG : INDEX

NR UND INDEX DES 1. STANDARDS: 18/900

NR UND INDEX DES 2. STANDARDS: 35/1100

NORMIERT AUF PEAK NR : 26

KODE : 1

TABELLE : TAB01

19-AUG-70

PROBE: SOM-DI-001-01

| NR | POS | INDEX | TYP | FL-% | NORM | NAME |
|----|------|---------|-----|-------|------|------|
| 18 | 1125 | 900.00 | ST | **.** | 1.75 | |
| 19 | 1215 | 919.35 | IN | 0.03 | 0.01 | |
| 20 | 1267 | 929.54 | IN | 0.02 | 0.00 | |
| 21 | 1311 | 937.68 | IN | 6.12 | 1.47 | |
| 22 | 1350 | 944.56 | IN | 9.15 | 2.21 | |
| 23 | 1404 | 953.62 | IN | 0.15 | 0.04 | |
| 24 | 1438 | 959.07 | IN | 0.10 | 0.02 | |
| 25 | 1644 | 988.59 | IN | 0.07 | 0.02 | |
| 26 | 1730 | 999.45 | IN | 4.15 | 1.00 | |
| 27 | 1808 | 1008.70 | IN | 8.19 | 1.97 | |
| 28 | 1930 | 1022.16 | IN | 0.06 | 0.02 | |
| 29 | 2026 | 1032.01 | IN | 0.05 | 0.01 | |
| 30 | 2095 | 1038.72 | IN | 5.77 | 1.39 | |
| 31 | 2365 | 1062.57 | IN | 9.68 | 2.33 | |
| 32 | 2542 | 1076.45 | IN | 5.87 | 1.41 | |
| 33 | 2656 | 1084.79 | IN | 20.43 | 4.92 | |
| 34 | 2800 | 1094.73 | IN | 0.42 | 0.10 | |
| 35 | 2880 | 1100.00 | ST | **.** | 1.79 | |

SCHRANKE FUER TABELLENVERGLEICH + - : 0.5

| NR | INDEX-REP | INDEX-TAB | DIFFERENZ | NAME |
|----|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| 21 | 937.68 | 937.89 | -0.2108 | N-PROPYL-C*HEXAN |
| 22 | 944.56 | 944.80 | -0.2409 | ALLYL-BENZOL |
| 27 | 1008.70 | 1009.20 | -0.4983 | 3-PHENYL-BUTEN-1 |
| 30 | 1038.72 | 1039.06 | -0.3356 | 4-PHENYL-BUTEN-1 |
| 31 | 1062.57 | 1062.77 | -0.2025 | TR-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 32 | 1076.45 | 1076.58 | -0.1273 | CIS-1-PHENYL-BUTEN-2 |
| 33 | 1084.79 | 1084.87 | -0.0783 | 3-PHENYL-PENTAN |

SCHRANKE FUER TABELLENVERGLEICH + - : 10

Abb. 7. Unterprogramm INDEX, Tabellenvergleich.

EX angezeigt, ob die Indexwerte inter- bzw. extrapoliert wurden. Für extrapolierte Werte ist nämlich mit großen Fehlern der Indexbestimmung zu rechnen.

7.8. Mittlere Standardabweichung bei der Wiederholbarkeit qualitativer und quantitativer Analysen

Als Argument für die Einführung der elektronischen Datenverarbeitung mit On-line-Betrieb können nicht nur Ge-

TYPE ABC.DAT

REPEATIBILITY VON FLAECHENWERTEN

DATUM : 10-DEC-70
 BEARBEITER : SE
 KANAL : 22
 DATENRATE : 5/SEC
 INSTRUMENT : VARIAN 1400-2
 SAEULE : PPG-50M-K-S
 PROBE : SOM-SE-020-01

| | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 1 | 0.1635 | 3.3235 | 8.3909 | 0.2183 | 2.2653 | 22.0738 | 2.6050 |
| 2 | 0.1522 | 3.3846 | 8.3737 | 0.2164 | 2.2708 | 22.1866 | 2.6014 |
| 3 | 0.1604 | 3.4619 | 8.5666 | 0.2202 | 2.2754 | 21.8756 | 2.6057 |
| 4 | 0.1631 | 3.4292 | 8.4658 | 0.2047 | 2.2686 | 22.0263 | 2.6103 |
| 5 | 0.1778 | 3.3860 | 8.4784 | 0.2266 | 2.2832 | 22.1000 | 2.6230 |
| 6 | 0.1598 | 3.3111 | 8.3210 | 0.2236 | 2.2646 | 21.9887 | 2.6717 |
| 7 | 0.1630 | 3.4369 | 8.6384 | 0.2247 | 2.2888 | 21.8336 | 2.6114 |
| 8 | 0.1681 | 3.4259 | 8.5848 | 0.2210 | 2.2778 | 21.8872 | 2.5999 |
| 9 | 0.1571 | 3.4147 | 8.4316 | 0.2150 | 2.2696 | 22.1825 | 2.5918 |
| 10 | 0.1594 | 3.2781 | 8.3291 | 0.2196 | 2.2611 | 22.0732 | 2.6126 |
| FM | 0.1624 | 3.3852 | 8.4580 | 0.2190 | 2.2725 | 22.0227 | 2.6133 |
| V | 0.0069 | 0.0613 | 0.1098 | 0.0062 | 0.0087 | 0.1249 | 0.0222 |
| VREL | 4.2257 | 1.8102 | 1.2987 | 2.8237 | 0.3845 | 0.5672 | 0.8491 |

[A6708]

Abb. 8. Wiederholbarkeit von Flächenbestimmungen.

sichtspunkte der Rationalisierung wie Einsparung von Personal oder Erledigung einer größeren Zahl von Analysen herangezogen werden. Neben der Möglichkeit, völlig neue Experimente (z. B. Prozeßsteuerungen) durchzuführen, ist vor allen Dingen eine beträchtliche Erhöhung der Analysengenauigkeit (Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit und Richtigkeit) durch Ausschaltung subjektiver Fehler und durch Anwendung besserer Meßgeräte (vgl. Beschreibung des Interfaces etc.) erzielbar.

Einen Eindruck von der Wiederholbarkeit („repeatability“) quantitativer Analysen gibt Abbildung 8.

Die Richtigkeit („accuracy“) gaschromatographischer Analysen ist nur mit erheblichem Aufwand für ein solches Computersystem zu überprüfen, da die systematischen Fehler

[A8707]

bei der Herstellung der Probe und bei der gaschromatographischen Analyse selbst (Probennahme, Detektion etc.) nur unter größten Anstrengungen kleiner gemacht werden können als die Wiederholbarkeit.

SORT: Programm zur Erstellung, Ergänzung oder Korrektur von Datentabellen mit zugehörigen Namen. Eine Tabelle kann auf Wunsch nach steigenden Werten sortiert werden





| | | | | | | | |
|---|----------|---|----------|---|----------|--|----------|
|  | |  | |  | |  | |
| a | b | a | b | a | b | a | b |
| M = 865.23 | 865.77 | 897.16 | 897.62 | 901.16 | 901.67 | 914.44 | 914.88 |
| S = ± 0.2106 | ± 0.0528 | ± 0.2292 | ± 0.0453 | ± 0.1957 | ± 0.0553 | ± 0.1601 | ± 0.0545 |

Abb. 9. Wiederholbarkeit von Retentionsindex-Bestimmungen von C₉-Cyclopropan-Kohlenwasserstoffen. Vergleich der Auswertung von Hand (a) und durch den Computer (b). M=Mittelwert aus zehn Messungen, S=Standardabweichung. Säule: Squalan 100 m, 0.25 mm Ø/100°C/1.5 atü Ar.

Die Wiederholbarkeit von Messungen des Kovats-Index ist aus prinzipiellen Gründen (die Standardsubstanzen sind im allgemeinen z. B. in der Probe selbst enthalten) besser (Abb. 9). Bei der Bestimmung von Kovats-Indices mit logarithmischen Maßstäben auf dem „analogen“ Schreiberdiagramm (also von Hand) werden drei- bis viermal so hohe Standardabweichungen beobachtet wie bei der Computerauswertung. Für die Hochauflösungs-Gaschromatographie mit Kapillarsäulen ist eine derartige Wiederholbarkeit der Indexmessung von großer Bedeutung, weil sie besser als die Auflösung (0.2–0.3 IE^[*] im günstigsten Fall) ist und so eine volle Nutzung der gaschromatographischen Trennleistung im Interesse der qualitativen Identifizierung gewährleistet. Über Details zur Bestimmung der Wiederholbarkeit von Peakflächen und Retentionswerten kann an dieser Stelle nicht berichtet werden. Selbstverständlich spielt bei solchen Messungen die verwendete Abfragehäufigkeit für die Datenaufnahme eine Rolle.

7.9. Weitere Hilfs- und Unterprogramme für die verfeinerte Analyse

Im folgenden sind weitere Hilfsprogramme und die Aufgaben zusammengestellt, für die sie benötigt werden:

REPZUS: Zusammenfassung der wichtigsten Zahlen mehrerer vorläufiger Reports zu Tabellen

VARIAN: Berechnung der mittleren Standardabweichung bei einer größeren Zahl von Meßwerten

[*] IE bedeutet Indexeinheiten.

RINGO: Programm zur Bestimmung von theoretischen Bödenzahlen und k'-Werten

GCVARI: Programm für Wiederholbarkeitsmessungen zur Zusammenfassung der Meßwerte mehrerer vorläufiger Reports

GCPLLOT: Herstellung eines analogen Chromatogramms aus dem Rohdatensatz, und zwar entweder vollständig oder teilweise. Pfeile kennzeichnen die Position der Peaks (Abb. 3), Sternchen kennzeichnen Schultern.

Die hier gegebene Beschreibung der für die gaschromatographische Analyse angewendeten Software entspricht etwa dem Stand vom Sommer 1971.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 870]

- [1] H. Günzler, Chem.-Ing.-Techn. 42, 877 (1970).
- [2] E. Ziegler, Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Appl. Spectr., Cleveland 1969.
- [3] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Appl. Spectr., Cleveland 1970.
- [4] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, Anal. Chem. 42, 51A, Aug. (1970).
- [5] G. Schomburg u. E. Ziegler, Vortrag 152. ACS-Meeting Washington; J. Chrom. Sci. 9, 735 (1971).
- [6] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, Angew. Chem. 84, 371 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 5 (1972).
- [7] G. Schomburg, Anal. Chim. Acta 38, 45 (1967).
- [8] G. Schomburg u. D. Henneberg, Z. Anal. Chem. 236, 279 (1968).
- [9] G. Schomburg u. D. Henneberg, Chromatographia 1, 23 (1969).
- [10] G. Schomburg, Chromatographia 4, 286 (1971).
- [11] D. Henneberg, K. Casper, E. Ziegler u. B. Weimann, Angew. Chem. 84, 381 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 5 (1972).
- [12] G. Schomburg, Advan. Chromatogr. 6, 211 (1968).
- [13] G. Schomburg, Separation Sci. 1, 339 (1966).
- [14] G. Schomburg, J. Chromatogr. 23, 1, 18 (1966).