

## Schnelle GC ohne Handbremse

### Filterzeitkonstante und Aufnahmefrequenz verbessern Signal - Rausch - Verhältnis

Franz Kramp

Shimadzu Europa GmbH

Das schnelle Ansprechverhalten von Detektoren wird in der Gas-Chromatographie häufig nur über die maximale Aufnahmefrequenz (Sampling Frequency) charakterisiert. Bei Anwendung neuester Techniken mit kurzzeitigen Signalen wird es aber nötig, auch die Rauschfilterung anzupassen (Filter Time Constant). Bleibt dieser Parameter unverändert, ist das Ansprechverhalten des Detektors zu langsam und die Abbildung des Signals wird verfälscht.

#### Das Signal-Rausch-Verhältnis entscheidet

In der Analytik bestimmt das Verhältnis Signalthöhe zum Basislinienrauschen generell die zu erreichende Nachweisgrenze. Entwicklungen in der Gas-Chromatographie führen deswegen zu immer schärferen und damit höheren Signalen. Die Signalschärfe wird über die Halbwertsbreite (FWHM full width at half maximum) oder die Basisbreite (signal width, Abbildung 1) bestimmt. Je schärfer die erwarteten Signale sind, desto schneller muss das Ansprechverhalten eines Detektors eingestellt werden, um Signale im Chromatogramm einwandfrei darzustellen.

Zunächst wird dafür die Aufnahmefrequenz angepasst. Shimadzu empfiehlt etwa 25 Messpunkte pro Signal zu kalkulieren, um auch nicht-symmetrische Signale (zum Beispiel durch Tailing) sauber abzubilden. Bei Signalbasisbreiten  $> 2,5$  s ist eine Aufnahmefrequenz von 10 Hz hinreichend.

Die vom Detektor gemessene Basislinie ist somit eine Extrapolation über Messpunkte die alle 0,1 s aufgenommen wurden. Weil unnötig hohe Aufnahme-

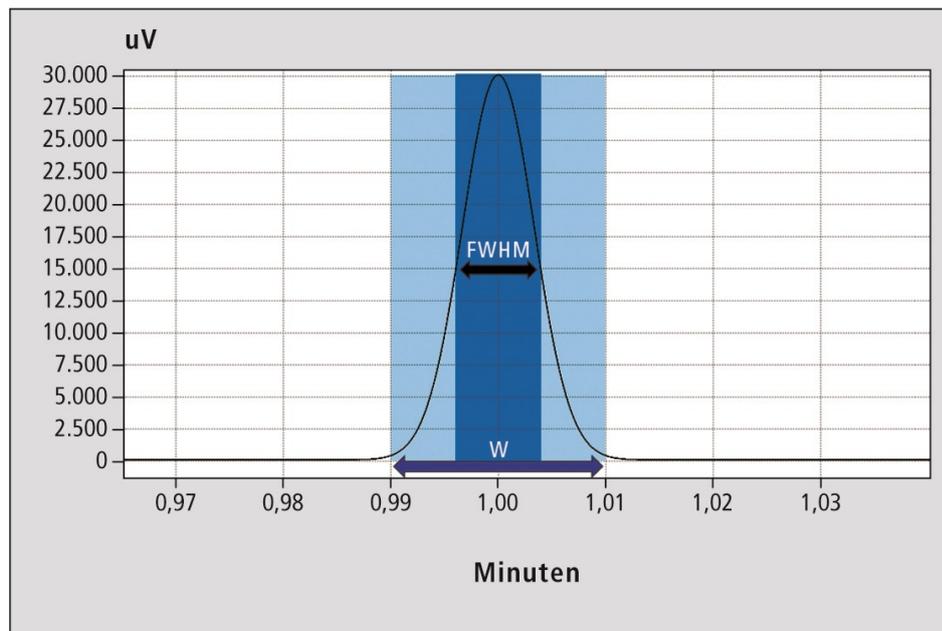


Abb. 1: Definition der Signal-Halbwertsbreite (FWHM) und Basisbreite (w)

frequenzen das Basislinienrauschen erhöhen, sollte die Frequenz den Signalbreiten genügen, aber nicht unnötig zu hoch gesetzt werden.

Bei schnellen GC-Techniken können Signalbasisbreiten  $< 1$  s erreicht werden. Nähert man sich mit der Signalbreite einer Sekunde, muss die Aufnahmefrequenz auf 25 Hz erhöht werden. Essenziell wird aber auch ein zweiter Parameter – die Rauschunterdrückung.

In einem Gas-Chromatographen reduzieren elektronische Rauschfilter das Detektorrauschen. Prinzipiell werden die hochfrequenten Anteile in der Basislinie durch den Filter gemindert, wobei die gemessenen Signale möglichst unbeeinträchtigt bleiben sollen. Werden Signale schärfer, muss die Rauschfilterung über die Filterzeitkonstante angepasst werden.

Der Nachteil ist: mit Verkleinerung der Filterzeitkonstante vermindert sich die Rauschunterdrückung, und das Basislinienrauschen steigt. Aber der Aufwand lohnt, wenn scharfe Signale sauber abgebildet und somit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird.

#### Wenn Signale der Rauschunterdrückung zum Opfer fallen

Der Gas-Chromatograph Nexis GC-2030 erlaubt für jeden Detektor eine maximale Aufnahmefrequenz von 500 Hz in Verbindung mit einer minimalen Filterzeitkonstante von 2 ms. Theoretisch ist damit die einwandfreie Abbildung von Signalen mit einer Basisbreite von 0,05 s möglich, was für alle derzeitigen Techniken mehr als genügt.

Um zu vermitteln, wie wichtig die Anpassung der Filterzeitkonstanten ist, wurden Signale mit fünf verschiedenen Halbwertsbreiten über den integrierten

Peak-Generator des Nexis GC-2030 erzeugt. Diese unterliegen der Rauschfilterung, wie jedes normal gemessene Signal. Bezüglich Beeinträchtigung über die Aufnahme­frequenz muss eingeschränkt werden, dass die künstlichen Signale hochsymmetrisch sind und deswegen auch mit niedrigen Aufnahme­frequenzen recht gut abgebildet werden.

Bestimmt wurde der Einfluss von Filterzeitkonstante und Aufnahme­frequenz auf fünf Signale, generiert mit Halbwertsbreiten von 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 s. Die resultierenden Basisbreiten sind 0,39, 0,76, 1,09, 1,59 und 2,04 s. Alle fünf Signale haben eine festgelegte Höhe von 30.000  $\mu\text{V}$ . Abweichungen von diesem Wert sind Abbildungsfehler, aufgrund des Ansprechverhaltens der Detektorsignalarbeitung.

In einer ersten Messreihe wurde dieses Muster bei konstanter Aufnahme­frequenz von 500 Hz mit verschiedenen Filterzeitkonstanten gemessen. Abbildung 2 zeigt die Auswirkung auf die Signalhöhe. Bis zu einer Filterzeitkonstante von 10 ms bleiben alle Signale nahezu unbeeinträchtigt. Mit steigender Filterzeitkonstante werden schärfere Signale zunehmend kleiner, bis ab 100 ms auch das Signal mit Halbwertsbreite 0,5 s dem Rauschfilter unterliegt und kleiner wird. Bei Filterzeitkonstante 200 ms bleiben vom schärfsten Signal (Halbwertsbreite 0,1 s) nur 10% der

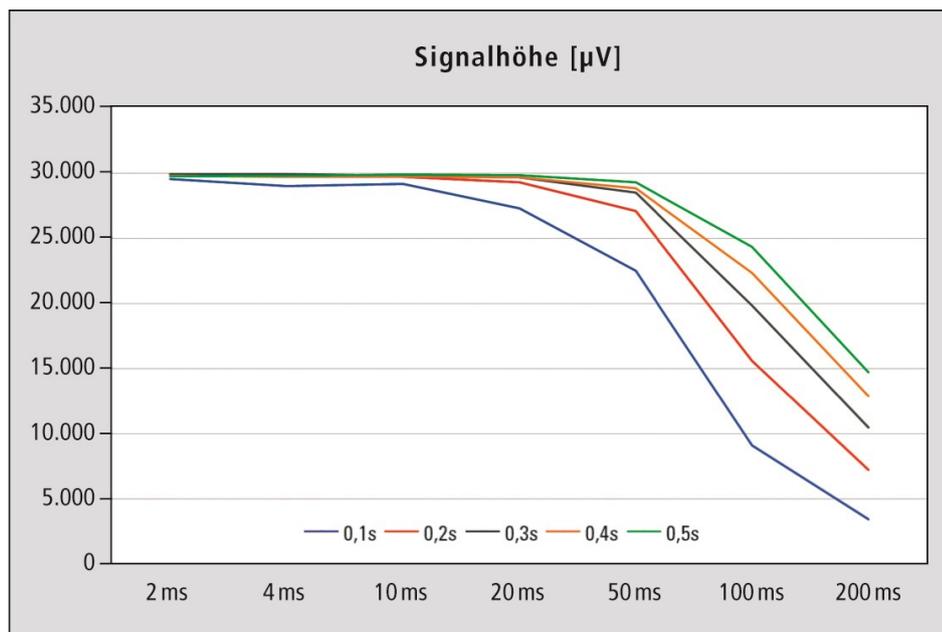


Abb. 2: Abnahme der Signalhöhe bei schrittweiser Erhöhung der Filterzeitkonstante von 2 auf 200 ms. Dargestellt sind die gemessenen Signalhöhen für die vorgegebenen Signale mit Halbwertsbreiten von 0,1 - 0,5 s. Die Aufnahme­frequenz wurde dabei konstant bei 500 Hz gehalten.

eigentlichen Signalhöhe 30.000  $\mu\text{V}$  übrig.

Abbildung 3 zeigt, wie sich die steigenden Filterzeitkonstanten (10, 50, 100 ms) auf die Form der Signale auswirken. Wird die Rauschfilterung jenseits einer Filterzeitkonstanten von 10 ms weiter verstärkt, beeinflusst dies die Signalbreite. Bei einer Filterzeitkonstante 200 ms verzehnfacht sich die Halbwertsbreite des Signals von ursprünglich 0,1 s auf 0,96 s; die Basisbreite des Signals wächst noch stärker von ursprünglich 0,39 s auf 5,43 s.

### Geringere Auswirkungen bei der Aufnahme­frequenz

Wie wirkt sich nun die Änderung der Aufnahme­frequenz unter gleichen Bedingungen aus? Wiederum werden fünf Signale generiert mit Halbwertsbreiten 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 s. Diesmal bleibt die Filterzeitkonstante konstant bei 2 ms, die Aufnahme­frequenz wird von 500 Hz auf 10 Hz schrittweise reduziert. Das Ergebnis (Abbildung 4) zeigt einen weniger drastischen Einfluss verglichen mit der Änderung der Filterzeitkonstante (Abbildung 2). Bis 50 Hz ist nur

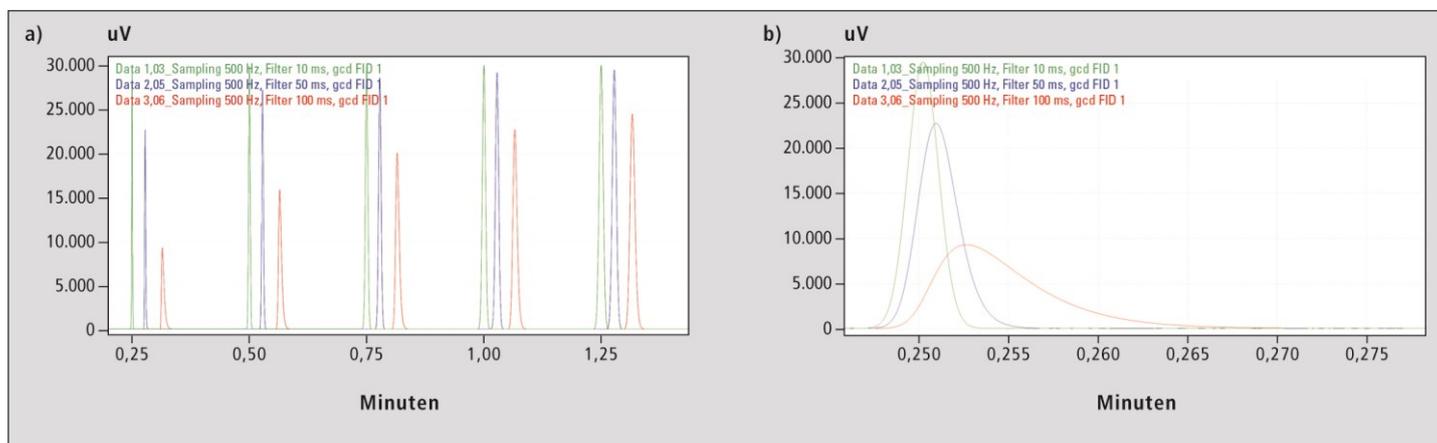


Abb. 3: Unter (a) sind Dreiergruppen der fünf Signale mit Halbwertsbreiten 0,1 bis 0,5 s dargestellt. Die Farben innerhalb einer Dreiergruppe stehen für verschiedene Filterzeitkonstanten (grün 10 ms, blau 50 ms, rot 100 ms). Generell kommt es zu einer Verbreiterung und einem Verlust an Signalhöhe mit wachsender Filterzeitkonstante, besonders gut zu beobachten beim schärfsten Signal mit Halbwertsbreite 0,1 s (siehe Zoom in b).

eine geringe Abnahme der Signalhöhe beim Signal mit 0,1 s Halbwertsbreite zu beobachten. Wird die Aufnahme­frequenz weiter verringert, verkleinert sich die Signalhöhe des Signals von ursprünglich 30.000  $\mu\text{V}$  auf etwa 20.000  $\mu\text{V}$ .

### Zusammenfassung

Ein mit jedem Nexis GC-2030 durchführbares Experiment zeigt, dass es bei Anwendung neuester Techniken in der Chromatographie nicht genügt, allein die Aufnahme­frequenz an resultierende Signalschärfen anzupassen. Vielmehr muss auch die Rauschunterdrückung modifiziert werden. Es gilt, das Detektorrauschen möglichst klein zu halten, ohne Form und Höhe der gemessenen Signale nennenswert zu beeinträchtigen. Nur die geeignete Anpassung der Filterzeitkonstanten nebst Aufnahme­frequenz führt zum besten Signal-Rausch-Verhältnis, welches letztendlich die zu erzielende Nachweisgrenze definiert – und schnelle GC ohne Handbremse ermöglicht.

### Literatur

J.V. Hinshaw, LCGC (2002), Band 15, Seite 152

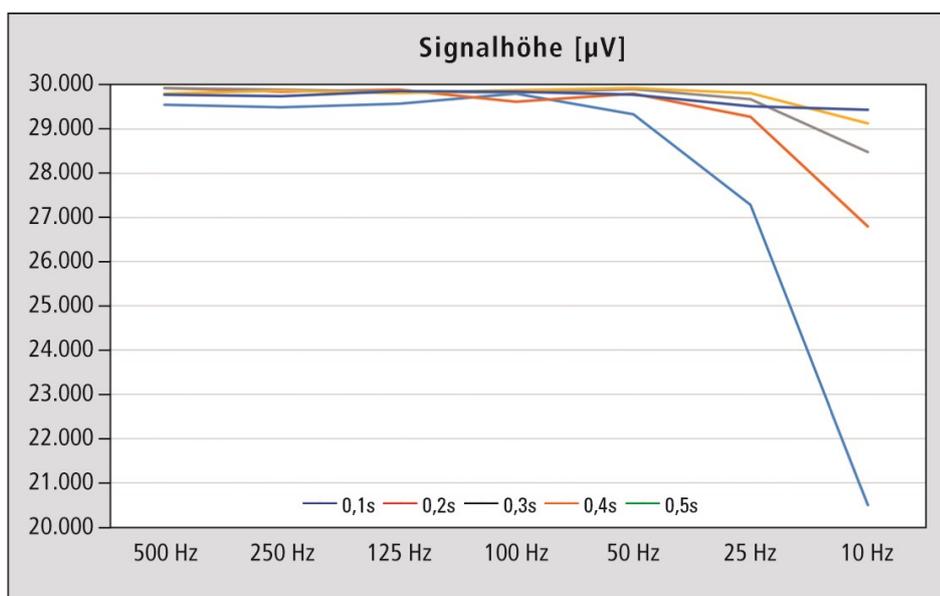


Abb. 4: Abnahme der Signalhöhe mit Verringerung der Aufnahme­frequenz von 500 Hz auf 10 Hz für die gegebenen Signale mit Halbwertsbreiten von 0,1 - 0,5 s. Die Filterzeitkonstante wurde dabei konstant bei 2 ms gehalten.