

STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSMETHODEN  
ZUR QUANTITATIVEN BEARBEITUNG  
VON REGISTRIERTEN DIFFERENTIALKURVEN  
IN DER GAS-CHROMATOGRAPHIE\*

JAROSLAV JANÁK

*Laboratorium für Gasanalyse, Tschechoslovakische Akademie der Wissenschaften,  
Brno (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 17. Juni 1959)

Bei der quantitativen Analyse von gasförmigen und flüchtigen Substanzen mit Hilfe der Gas-chromatographie steht man immer dem Problem gegenüber, auf welche Weise die tatsächliche Menge der im Gemisch enthaltenen Komponenten festgestellt werden soll. Die chromatographischen Methoden, die auf der direkten Messung von Komponenten beruhen (Volum- und Druckmessungen, Titration, Kolorimetrierung, polarographische Messungen u.a.), liefern integrale Angaben. Die meisten in der Gas-chromatographie benutzten Detektionsmethoden (Wärmeleitfähigkeitszellen, Mikroflammenbrenner von Scott, Martin's Densitometer, Ionisationsdetektoren u.a.) geben indirekte Angaben.

Mit Hilfe dieser Detektoren erhält man die allgemein bekannten, mehr oder weniger symmetrischen Derivationskurven, deren Form der Gauss'schen Fehlerverteilungskurve gleicht. Den wichtigsten Parametern dieser Kurve gemäss wird dann die Menge der Substanz ausgedrückt. Die bedeutendsten der für diese Berechnungen verwendeten Parameter sind die Flächen und die Höhen der Kurven. In der Literatur<sup>1</sup> und Praxis von heute verwendet man zur Messung dieser Parameter verschiedene Methoden, unter der Voraussetzung, dass sie mit einem Fehler von 1-3 % behaftet sind. Um Klarheit in diesen Zustand zu bringen, haben wir ungefähr 100 Analysen mit Hilfe von 7 konstruktiven und 3 automatischen Methoden statistisch verarbeitet<sup>2</sup>.

*Die konstruktiven Methoden*

Die Fläche wird planimetrisch errechnet, durch Wiegen des Papiers mit den unter den Kurven ausgeschnittenen Flächen, durch die Quadratur der Kurve mit Hilfe des Produktes der Höhe und der Breite in der halben Höhe<sup>3</sup>, durch Überlagerung eines Dreiecks durch die Tangenten in den Inflexionspunkten der Kurve.

Ausserdem misst man die Höhe im Maximum der Kurve und schliesslich wird auch die Fläche festgestellt, die durch das Produkt der Höhe und der Elutionszeit, bzw. der Entfernung des Maximums vom Anfang des Chromatogramms gegeben ist.

\* Auszug des Vortrages an der Internationalen Messkonferenz in Budapest, November 1958.

Ob sich die verwendete Methode für den gegebenen Zweck eignet, wird einerseits durch den Charakter der Kurve, andererseits durch die konstruktionstechnischen Möglichkeiten der einzelnen Methoden bedingt. Die Form der Kurve spielt beim Planimetrieren keine Rolle, doch ist die Verwendung dieser Methode bei extrem kleinen und grossen Flächen durch die geringe Empfindlichkeit des Planimeters und den bedeutenden persönlichen Messfehler begrenzt.

Beim Wiegen der ausgeschnittenen Flächen ist die Form der Kurve gleichfalls ohne Belang. Die Fehler dieser Methode sind grösstenteils subjektiv—ohne Rücksicht auf die Unhomogenität des Papiers. Sie entstehen dadurch, dass man, besonders bei kleinen Flächen, das Papier gewöhnlich an der äusseren Seite der Linie ausschneidet. Ein grundlegender Nachteil dieser verhältnismässig zeitraubenden Methode ist die totale Vernichtung des Chromatogramms.

Die Methode der Quadratur der Kurve—Höhe mal Breite in halber Höhe<sup>3</sup>—hängt vom Charakter der Kurve ab. Bei unsymmetrischen Zonen werden in die Messung bedeutende Fehler übertragen. Bei kleinen Flächen mit geringer Höhe und beträchtlicher Elutionszeit ist der Parameter der Breite in der halben Höhe schwer zu bestimmen, da die Registriervorrichtung gewöhnlich nicht glatt, sondern in Impulsen (in Stufen) arbeitet. In Bezug auf ihre Durchführung ist die Methode leicht und rasch.

Die Methode des Einzeichnens eines Dreiecks in die Elutionskurve ist für schlanke und hohe Zonen ungeeignet. Es ist manchmal schwierig, die Seiten des Dreiecks so zu führen, dass sie den Inflexionspunkt der Kurve durchschneiden und die Kurve so lang als möglich verfolgen. Diese Methode stellt auf die Durchführung keine hohen Ansprüche, die Höhen sind gut messbar.

Die Methode zur Messung der Fläche, die durch das Produkt der Kurvenhöhe im Maximum und der Elutionszeit, bzw. der Entfernung vom Anfang des Chromatogramms gebildet wird, beruht auf der Messung von ausgeprägten Parametern. Sie ist rasch, hängt aber vom Charakter der Elutionskurven ab. Bei unsymmetrischen Kurven darf diese Methode nicht angewendet werden.

#### *Die automatischen Methoden*

Die automatischen Methoden der Flächenintegration unter der Kurve hängen von den subjektiven Fehlern des Beobachters nicht ab, aber auch hier gibt es spezifische und unterschiedliche Fehlerquellen. Wir haben drei grundlegende Integratortypen überprüft: den mechanischen, elektromechanischen und elektronischen.

Der *mechanische Integrator* (Regula, Praha) stellt das System eines rotierenden Rades und eines Programm-Scheibendaumens dar. Dieser wird durch die Ausgangsspannung des Verstärkers des registrierenden Chromatographen-Millivoltmeters eingestellt. Auf diese Weise bedingt er die mechanische Übertragung der Ausgangsspannung des äquivalenten Teiles der Radumdrehung auf das Getriebe des Numerators. Dieser Typ verursacht Fehler hauptsächlich durch die langsame Reaktion, Reibung und niedrige Impulszahl auf 1 mm<sup>2</sup> der gemessenen Fläche. Dies kommt vor allem bei kleinen Flächen zum Ausdruck, und zwar in höherem Mass bei sehr flachen Kurven als bei schlanken und hohen. Obzwar dieser Integrator abweichende Kon-

struktionsaufweist, dürfte er in der Praxis dem mechanischen Integrator des Typs "Disk and Ball" (z.B. der Firma Fisher-Gulf Scientific Instruments, u.a.) gleichwertig sein.

Der *elektromechanische Integrator*<sup>4</sup> überträgt die Änderung der verstärkten Spannung vom Detektor des Chromatographen auf die Umdrehungen eines Gleichstrom-Elektrometers, dessen Empfindlichkeit mit Hilfe eines durch einen photoelektrischen Komparator gelenkten Verstärkers erhöht wird. Die Umdrehungszahl der Elektrometerscheibe wird photoelektrisch registriert und mit Hilfe eines modifizierten Telephongesprächzählers errechnet. Die wichtigsten Fehler werden durch den Trägheitswiderstand der Scheibe hervorgerufen, was sich hauptsächlich bei den schlanken Zonen am Anfang des Chromatogramms äussert. In der Praxis steht dieser Typ den Scheibenintegratoren der Firma Instron Eng. Corp. nahe.

Der weiter geprüfte *elektronische Integrator* war ein Analog-Integrator (konstruiert von BÖHM<sup>5</sup>). Die verstärkte Spannung aus dem Detektor wird auf den Eingang geleitet, der durch eine Reaktanzröhre gebildet wird. Diese ist ein Bestandteil des Resonanzkreises eines von zwei Oszillatoren des Generators, der nach dem Schwebungsverfahren arbeitet. Der Ausgang dieses Generators leitet die Impulse an den Numerator und weiter an die automatische Rechenvorrichtung; die Registrierung und die Nullstellung erfolgt über einen Kippstromkreis. Der Apparat hat praktisch kein Beharrungsvermögen und liefert auf 1 mm<sup>2</sup> Fläche eine verhältnismässig grosse Anzahl von Impulsen. Dieses Gerät hat bisher auf dem Markt kein Äquivalent.

### *Genauigkeit der Methoden*

Vergleichen wir nun die Genauigkeit aller Methoden auf Grund der bei den Analysen festgestellten Fehler. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Man sieht, dass im Bereich der Flächen bis 50 mm<sup>2</sup> die meisten Methoden einen beträchtlichen Fehler aufweisen, der auf einer Fläche von 25 mm<sup>2</sup> zwischen 15–25 % relativ schwänkt. Bei Flächen, die kleiner sind als 25 mm<sup>2</sup>, ist mit den grössten Fehlern bei der planimetrischen Methode und beim mechanischen Integrator zu rechnen. Gute Ergebnisse zeigt die Methode der Höhenmessung und der Integration, die nicht durch den Trägheitsfaktor belastet ist.

Im Bereich der Flächen von 51–100 mm<sup>2</sup> haben die meisten Methoden einen Fehler von 10 % relativ. Nur wiederholtes Planimetrieren, die auf Höhenmessung beruhenden Methoden und die elektrischen Integratortypen weisen bessere Ergebnisse auf.

Bei grösseren Flächen als 100 mm<sup>2</sup>, was im Grunde genommen die geforderten, zur quantitativen Messung des Chromatogramms geeigneten Flächen sind, liegen die Fehler bereits im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass heutzutage gewöhnlich noch nicht mit optimalen Methoden gearbeitet wird. Die besten Ergebnisse für den gesamten Flächenbereich liefert der Analog-Integrator und die Methode der Höhenmessung. Auch einfache Integratortypen gleichen in ihrer Genauigkeit den allgemein üblichen planimetrischen Methoden und der Quadratur der Kurven, oder übertreffen sie sogar.

TABELLE I  
GENAUIGKEIT DER MESSUNG MIT HILFE VON VERSCHIEDENEN METHODEN

	Mittlere Fehler <sup>a</sup> für Flächen in mm <sup>2</sup>			
	0-50 φ 25	51-100 φ 75	101-300 φ 200	301-1200 φ 600
<i>Planimetrieren<sup>b</sup>:</i>				
mm <sup>2</sup>	10.0	6.84	10.0	35.0
d <sub>φ</sub>	40 %	9.1 %	5.0 %	5.8 %
<i>Fünffaches Planimetrieren:</i>				
mm <sup>2</sup>	5.75	3.84	4.61	15.6
d <sub>φ</sub>	23.0 %	5.1 %	2.3 %	2.6 %
<i>Wiegen<sup>c</sup>:</i>				
mm <sup>2</sup>	4.37	7.53	5.50	15.2
d <sub>φ</sub>	17.5 %	10.0 %	2.8 %	2.5 %
<i>Eingezeichnetes Dreieck: <sup>d</sup></i>				
mm <sup>2</sup>	4.18	7.14	6.8	5.6
d <sub>φ</sub>	16.7 %	9.5 %	3.4 %	0.9 %
<i>Höhe mal Breite in halber Höhe:</i>				
mm <sup>2</sup>	4.80	9.38	8.52	14.6
d <sub>φ</sub>	19.2 %	12.5 %	4.3 %	2.4 %
<i>Höhe mal Elutionszeit mal Faktor<sup>d</sup>:</i>				
mm <sup>2</sup>	5.45	3.85	5.35	10.3
d <sub>φ</sub>	21.8 %	5.1 %	2.7 %	1.7 %
<i>Mechanischer Integrator (1 Impuls für 5 mm<sup>2</sup>):</i>				
mm <sup>2</sup>	9.05 <sup>e</sup>	8.17	4.80	12.0
d <sub>φ</sub>	36.2 %	10.8 %	2.4 %	2.0 %
mm <sup>2</sup>	5.85 <sup>f</sup>			
d <sub>φ</sub>	23.4 %			
<i>Elektromechanischer Integrator (1 Impuls für 2 mm<sup>2</sup>):</i>				
mm <sup>2</sup>	2.50	2.25	5.40	7.80
d <sub>φ</sub>	10.0 %	3.0 %	2.7 %	1.3 %
<i>Analogintegrator (8 Impulse für 1 mm<sup>2</sup>):</i>				
mm <sup>2</sup>	0.55	1.28	1.80	7.80
d <sub>φ</sub>	2.2 %	1.7 %	0.9 %	1.3 %
<i>Mittlere Fehler der Höhen in mm für Flächen in mm<sup>2</sup>:</i>				
mm	0.60	1.23	1.43	2.80
d <sub>φ</sub>	4.0 %	3.5 %	1.9 %	1.9 %

<sup>a</sup> Mittlere Fehler nach der Formel:  $\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$

<sup>b</sup> Fehler des Polarplanimeters Reiss, DDR, in der optimalen Einstellung für Flächen 100-125 mm<sup>2</sup>: Rechteckiges Dreieck nach dem Lineal umgelaufen 1.0 %; wiederholte Messung der Fläche unter derselben Kurve 1.6 % (Beobachter A) und 2.3 % (Beobachter B).

<sup>c</sup> Unhomogenität des Papiers 1.25 %.

<sup>d</sup> Der Faktor ist die Zahl, mit welcher das Produkt der Höhe und der Entfernung vom Anfang des Chromatogramms auf die Flächengröße unter der Elutionskurve in mm<sup>2</sup> umgerechnet wird.

<sup>e</sup> Fehler für flache Elutionskurven.

<sup>f</sup> Fehler für schlanke Elutionskurven.

#### ZUSAMMENFASSUNG

In der Literatur und Praxis von heute verwendet man zur Messung der gas-chromatographischen Kurven verschiedene Methoden unter der Voraussetzung, dass sie mit einem Fehler von 1-3 % behaftet sind. Um Klarheit in diesen Zustand zu bringen, haben wir ungefähr 100 Analysen mit Hilfe von 7 konstruktiven und 3 automatischen Methoden statistisch verarbeitet.

Die konstruktiven Methoden wurden geprüft: Planimetrieren; wiederholtes Planimetrieren; Wiegen des Papiers mit unter den Kurven ausgeschnittenen Flächen; Quadratur der Kurve mit Hilfe des Produktes der Höhe und der Breite in der halben Höhe und mit Hilfe der Überlagerung eines Dreiecks durch Tangenten in den Inflexionspunkten der Kurve; Messung der Höhe der Kurve und Messung der Fläche, Höhe mal Elutionszeit, bzw. mal Entfernung des Maximums vom Anfang des Chromatogramms. Von den automatischen Methoden wurden drei Haupttypen von Integratoren, und zwar ein mechanischer, ein elektromechanischer und ein rein elektronischer Integrator überprüft. Der mechanische Integrator arbeitet auf dem Prinzip eines Systems von rotierendem Rad und Programm-Scheibendaumen. Der elektromechanische Typus überträgt die Änderung der verstärkten Spannung vom Detektor des Chromatographen auf die Umdrehung eines Gleichstrom-Elektrometers; der elektronische Integrator war einer vom Analogtypus.

Es wurden die mittleren Fehler für verschiedene Flächengrößen (0–50 mm<sup>2</sup>, 51–100 mm<sup>2</sup>, 101–300 mm<sup>2</sup> und 301–1200 mm<sup>2</sup>) festgestellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass heutzutage gewöhnlich noch nicht optimale Methoden verwendet werden.

#### SUMMARY

In practice various methods are used to measure the curves obtained in gas chromatography, under the assumption that the error in the measurements is 1–3 %. To find out whether this assumption is correct, about 100 analyses were statistically evaluated using 7 geometrical and 3 automatic methods.

The following geometrical methods were tested: planimetry; repeated planimetry; cutting out the areas below the curves and weighing the paper; quadrature of the curve, by means of the product of height and half-width of the peak and by means of a triangle through the tangents at the inflexion points of the curve; measurement of the height of the peak and of the area: height multiplied by elution time, or by the distance of the peak from the starting point of the chromatogram. As regards the automatic methods, three main types of integrators were tested, *viz.* a mechanical, an electromechanical and a completely electronic integrator. The mechanical integrator was based on the principle of a rotating wheel and a timed cam wheel. In the electromechanical model the changes in the amplified output voltage of the detector of the chromatograph were transmitted to a d.c. electrometer; the electronic integrator was of the analogue type.

The mean errors were determined for areas of various sizes (0–50 mm<sup>2</sup>, 51–100 mm<sup>2</sup>, 101–300 mm<sup>2</sup>, and 301–1200 mm<sup>2</sup>). The results of the investigation lead to the conclusion that the methods currently used are not yet optimal.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1957.
- <sup>2</sup> M. KREJČÍ UND J. JANÁK, *Chemie (Prag)*, 10 (1958) 264.
- <sup>3</sup> E. CREMER UND F. PRIOR, *Z. Elektrochem.*, 55 (1951) 66.
- <sup>4</sup> H. E. DUBSKÝ, *Tschechoslow. Patentanmeldung*, 1956.
- <sup>5</sup> Z. BÖHM, *Tschechoslow. Patent No. 91256*, 1958.