

## Herstellung von Eichgemischen im Bereich der inerten Gase und leichten Kohlenwasserstoffe, insbesondere für die Gaschromatographie

Eine Reihe von physikalischen Analysengeräten (Spektrophotometer, Gaschromatographen) ist für die quantitative Analyse auf die Herstellung und Anwendung von Eichgemischen angewiesen. An dieser Stelle soll insbesondere die Gaschromatographie näher in diesem Zusammenhang betrachtet werden. Die meisten kommerziellen Gaschromatographiegeräte sind so ausgerüstet, dass die quantitative Eichung mit Eichgemischen erfolgen muss. Unter Einhaltung der Analysenbedingungen (Art der Säule, Temperatur der Säule, Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases etc.) wird zumeist im Bereich des Wasserstoffs, der inerten Gase, der  $C_1$ -,  $C_2$ -,  $C_3$ -,  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe ein volumetrisch hergestelltes Eichgemisch verwendet. Aus der Literatur<sup>1</sup> und aus eigenen Experimenten war uns bekannt, dass vor allem im Bereich der realen Gase ( $C_2$ -,  $C_3$ -,  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe) erhebliche Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz eintreten, d.h. ein synthetisches Gemisch, welches  $C_2$ -,  $C_3$ -, und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe enthält, kann infolge der Kompressibilität dieser Gase mehr  $C_4$  und  $C_3$  enthalten als laut volumetrischer Messung angezeigt wird. Wird mit solchen Gemischen die Eichung vorgenommen, so wirkt sich dies bei der Analyse von derartigen Kohlenwasserstoffen so aus, dass zu wenig von der Komponente gefunden wird, die die höchste Kompressibilität aufweist.

Für Gaschromatographiegeräte, die nicht mit einem Eichsystem nach dem Verfahren von VAN DE CRAATS<sup>2</sup> ausgerüstet und daher auf die Eichung mit Eichgemischen angewiesen sind, wurde folgendes Verfahren zur Herstellung von exakten Eichgemischen im Bereich der inerten Gase und niederen Kohlenwasserstoffe für Mengen bis zu *ca.* 40 g mit Erfolg angewendet.

In eine kleine geeignete Stahlflasche (Probeflasche C nach DIN 51 610):

Inhalt:	0.1 l
Leergewicht:	0.6–0.7 kg
Füllgewicht:	40 g
Betriebsdruck:	16.7 atü
Probedruck:	25 atü

werden die benötigten Eichkomponenten (Reinst-Kohlenwasserstoffe) nach sorgfältigem Evakuieren gepresst bzw. mit Hilfe von flüssigem Stickstoff kondensiert. Die Komponenten werden in der Reihenfolge steigender Dampfdrucke kondensiert, um ein Rückdiffundieren aus der Stahlflasche in die zu dosierenden Reinkomponenten zu verhindern. So wird z.B. zuerst *n*-Butan und dann Propan usw. aufgepresst. Von jeder Komponente wird das Gewicht durch Wägung auf einer Analysenwaage ermittelt. Dazu ist der Einsatz einer speziellen Analysenwaage notwendig, deren Tragkraft für das Gewicht der Stahlflasche einschliesslich des Gewichts der Komponentenmischung geeignet ist. Mit gutem Erfolg wurde hierfür die Analysenwaage B 5 C 1000 der Firma Mettler mit einer Tragkraft von 1 kg, einer Empfindlichkeit von 0.1 mg und einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.1$  mg eingesetzt.

(1) Bei einem Füllgewicht von *ca.* 40 g beträgt der durch Einwaage mögliche relative Fehler bei einem binären flüssigen Gemisch von Propan-Butadien-1,3 von *ca.* 70 Gew.-% Propan und 30 Gew.-% Butadien:

Bei einer Einwaage von 28 g:  $\pm 0.00035$  % rel.  $C_3H_8$ .

Bei einer Einwaage von 12 g:  $\pm 0.001$  % rel.  $C_4H_{6-1,3}$ .

Auch für die Eichung von Spurenkomponenten ist das Verfahren geeignet:

(2) Bei einer Einwaage von 0.04 g Propin in 39.06 g  $C_3$ - oder  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen in Flüssigphase in der Probeflasche C beträgt der rel. Fehler für Propin:  $\pm 0.25$  %.

(3) Von einem Gasgemisch von 70 Vol.- %  $H_2$  und 30 Vol.- %  $CH_4$  lassen sich bei 10 atü Druck in 0.1 l Stahlflaschen 63 mg  $H_2$  und 215 mg  $CH_4$  einbringen mit einem rel. Fehler von  $\pm 0.16$  % für  $H_2$  und  $\pm 0.05$  % für  $CH_4$ .

Gemische aus inerten Gasen und unter Druck bei Zimmertemperatur leicht verflüssigbaren Komponenten ( $C_3$ -,  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe) werden zweckmässig gasförmig in Gaspipetten eingewogen und zur Eichung eingesetzt, da derartige Gemische in Stahlflaschen unter Druck leicht zweiphasig vorliegen und daher zu Eichzwecken ungeeignet sind.

Auch bei Anwendung einer kleineren Gemischmenge, z.B. in einer Gaspipette in Gasphase erwies sich die Methode als sehr gut brauchbar, wie aus dem folgenden Beispiel hervorgeht:

(4) Bei einer Einwaage von  $C_4H_8-1$  und  $i-C_4H_8$  in einer ca. 1 l Gaspipette (Leergew.: 0.3–0.5 kg) im Verhältnis von z.B. 40:60 wird dieses Gemisch mit einem rel. Fehler erhalten von:

- (a) bei einer Einwaage von 1,000 g:  $\pm 0.1$  mg =  $\pm 0.01$  %  $C_4H_8-1$   
 bei einer Einwaage von 1,500 g:  $\pm 0.1$  mg =  $\pm 0.007$  %  $i-C_4H_8$   
 für eine Reproduzierbarkeit der Waage von  $\pm 0.1$  mg,
- (b) bei einer Einwaage von 1,000 g:  $\pm 1$  mg =  $\pm 0.1$  %  $C_4H_8-1$   
 bei einer Einwaage von 1,500 g:  $\pm 1$  mg =  $\pm 0.07$  %  $i-C_4H_8$   
 für eine Reproduzierbarkeit der Waage von  $\pm 1$  mg.

Aufgrund dieser Überlegungen und der gewonnenen Erfahrungen lässt sich sagen, dass auch die preisgünstigere Waage B 4 C 1000 der Firma Mettler mit ebenfalls 1 kg Tragkraft, aber einer Reproduzierbarkeit von nur  $\pm 1$  mg eingesetzt werden kann. Der rel. Fehler bei Anwendung dieser Waage würde um eine Zehnerpotenz höher liegen, damit immer noch unter dem, der üblicherweise für eine gaschromatographische Analyse genannt wird.

In Tabelle I sind einige derartige Eichgemische im Vergleich zu Analyseergebnissen wiedergegeben, für die die Eichung nach dem Verfahren von VAN DE CRAATS<sup>2</sup> vorgenommen wurde.

TABELLE I

		Gegeben %	Gefunden %	Rel. Fehler
<i>Gemisch 1</i>				
(Flüssig in Stahlfl.)	Propan	88.3	88.4	+0.11%
40 g Kohlenwasserstoffe	Butadien-1,3	21.7	21.6	-0.46%
<i>Gemisch 2</i>				
(Flüssig in Stahlfl.)	<i>n</i> -Butan	87.6	87.8	+0.23%
40 g Kohlenwasserstoffe	Butadien-1,3	22.4	22.2	-0.89%
<i>Gemisch 3</i>				
(Gasförmig in Gaspipette)	Buten-1	36.5	36.1	-1.1%
2–3 g Kohlenwasserstoffe	2-M-Propen	63.5	63.9	+0.6%

Das beschriebene Verfahren der gravimetrischen Einstellung der Gemische hat gegenüber der vielfach üblichen volumetrischen Herstellung von Eichgemischen ausser der genaueren Messung den Vorteil, dass bei Vorliegen von Dampf- und Flüssigphase in den Stahlgefässen (Probeflasche C nach DIN 51 610) nebeneinander durch einfaches intensives Schütteln schnell eine homogene Mischung erhalten werden kann.

Die angegebenen Füllmengen von bis zu 40 g erscheinen für die meisten Laboratorien angemessen und reichen sogar in den meisten Fällen als Eichgemisch über einen grösseren Zeitraum. Sie können ohne Bedenken gelagert werden, wenn sich die Gemische in V2A- bzw. V4A-Stahlgefässen befinden.

Das angegebene Verfahren hat sich als geeignete Methode im Falle von Analysenvergleichen zwischen verschiedenen Laboratorien bewährt und lässt sich ausser auf Gaschromatographiegeräte auch auf andere physikalische Gasanalysengeräte, wie z.B. Spektrometriegeräte, anwenden.

*Hauptlaboratorium der Rheinischen Olefinwerke GmbH,  
Wesseling Bez. Köln (Deutschland)*

F. KANNE

<sup>1</sup> W. J. BAKER UND T. L. ZINN, "Preparation of Gas Calibration Samples", *Perkin-Elmer Instr. News for Science and Industry*, S. 1, 8.

<sup>2</sup> F. VAN DE CRAATS, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography 1958*, Proc. 2nd Symposium Amsterdam, May 1958, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 248.

Eingegangen den 5. Oktober 1962

*J. Chromatog.*, 11 (1963) 120-122

### Electromigration in fused salts in the study of complex ions

The existence of complex ions in molten salt solutions has frequently been postulated, and direct evidence is available in a number of cases. Paper electromigration can be used to determine the sign of the charge on an ion, and is a particularly simple way of proving that anionic complexes of metal ions exist in solution. Electromigration in asbestos or glass fiber paper with a fused salt as background electrolyte has been described by ARNIKAR<sup>1</sup> and by ALBERTI *et al.*<sup>2</sup> We have used this technique to show the presence of a number of transition-metal thiocyanate complexes in solution in molten KCNS, and to compare the behavior of these metals here with that in molten LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> eutectic mixture where essentially no complexing is expected.

The electromigration was carried out in strips of Whatman GF/A glass fiber paper, 30 cm long and 1 cm broad. The strip was saturated with the salt by moistening with an aqueous solution of it, and drying. The experiments were performed in a tubular Vycor furnace kept at the desired temperature. The strip was supported on a Pyrex bridge between Pyrex boats filled with excess salt. Steel rods were used as electrodes with KCNS, while a steel cathode and platinum anode proved suitable with the nitrate melt. They were inserted through holes in the furnace and dipped into the boats.

*J. Chromatog.*, 11 (1963) 122-123