

FEHLERGRENZEN BEI DER DIREKTEN PHOTOMETRIE VON PAPIERCHROMATOGRAMMEN

GERHARD ACKERMANN UND HANS-JÜRGEN WIESNER¹

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Bergakademie Freiberg, Freiberg (Sachs) (D.D.R.)

SUMMARY

Limits of error in the direct photometry of paper chromatograms

Verification of the errors in measurement made in the direct photometric evaluation of paper chromatograms (modified wedge-shaped strips) shows that only a part of the calibration curve, depending on the cations being determined and on the reagent, is suitable. Under optimal conditions the standard deviation for repeat determinations may be expected to lie between 5 and 10%, while the comparative standard deviation may be expected to be greater than 10%. The accuracy of the measurements can be increased by using internal standards.

In einer früheren Veröffentlichung² hatten wir festgestellt, dass eine optimale quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen durch Reflexionsmessung nur möglich ist, wenn die Substanz in Form einer rechteckigen Bande über die ganze Breite des Streifens verteilt ist. Weiter war gefordert worden:

- (a) Möglichst scharfe Begrenzung der Banden (gleichmässiger Substanztransport), keine Randeffekte;
- (b) konstantes Auftragvolumen;
- (c) konstante Laufstrecke;
- (d) keine Begleitsubstanzen mit gleichem R_F , selbst wenn sie durch das Reagens nicht angefärbt werden;
- (e) gleichmässige Anfärbung.

Neben den angeführten Faktoren gehen aber offensichtlich noch weitere Grössen, die durch das Chromatographiepapier bestimmt werden, in die Ergebnisse ein.

EXPERIMENTELLES

Als Testkation dienten Nickelsulfatlösungen unterschiedlicher Konzentration (25 mg/l bis 5000 mg/l). Das Fliessmittel bestand aus einem Gemisch aus 8 Vol.-Teilen Methanol und 2 Vol.-Teilen konstant siedender Salzsäure; als Chromatogrammstreifen dienten modifizierte Keilstreifen² auf denen die Chromatogramme 20 cm liefen.

Die Entwicklung erfolgte durch Räuchern über konz. Ammoniak und Baden in einer 0.05 %igen Lösung von Rubeanwasserstoff in Äthanol.

Die Bestimmung der Extinktion erfolgte mit dem Extinktionsregistriergerät ERI 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, Spaltlänge 36 mm, Filterschwerpunkt bei 600 nm.

ERGEBNISSE

Eine der Forderungen für die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Funktion ist die, dass bei der Streuung des Lichts an der Chromatogrammoberfläche keine Vorzugsrichtung auftreten darf. Trägt man die Substanz auf der Siebseite des Papierstreifens auf, so erhält man unterschiedliche Extinktionswerte, wenn man Sieb- und Filzseite auswertet. Für 1 g/l Nickel erhielten wir folgende Gesamtextinktionen:

Filzseite E (mm) = 5.20; 5.50; 5.55	Mittel 5.42
Siebseite E (mm) = 5.53; 5.66; 5.95	Mittel 5.71

Daraus ergibt sich, dass man stets auf der gleichen Seite, auf der aufgetragen wurde, auch messen muss.

Der von KORTUM UND VOGEL³ gefundene Einfluss der Feuchtigkeit auf die Messwerte konnte nicht bestätigt werden.

Eine wichtige Voraussetzung für die Erfüllung des Reflexionsgesetzes ist noch die geforderte Intransparenz des Papiers, die aber erst bei > 7 Lagen des üblichen Chromatographiepapiers erfüllt wird. Deshalb prüften wir die Abhängigkeit der Messwerte von der Unterlage, auf der das Papier während der Abtastung lag. Als Unterlage diente eine Spiegelglasplatte, sowie ein Streifen weisser Karton. Die Messwerte sind in Form von 2 Eichkurven in Fig. 1 dargestellt.

Man kann erkennen, dass das Mittel der Extinktionswerte bei Verwendung einer Karton-Unterlage über dem liegt, das bei Verwendung einer Glasplatte als Träger erhalten wurde. Ausserdem sind die Streuungen bei Verwendung der praktisch undurchlässigen Unterlage geringer, da hier offenbar Ungleichmässigkeiten in der Papierstruktur weniger zur Geltung kommen.

Aus der Abhängigkeit der Messwerte von Remissionsvermögen des Papiers geht

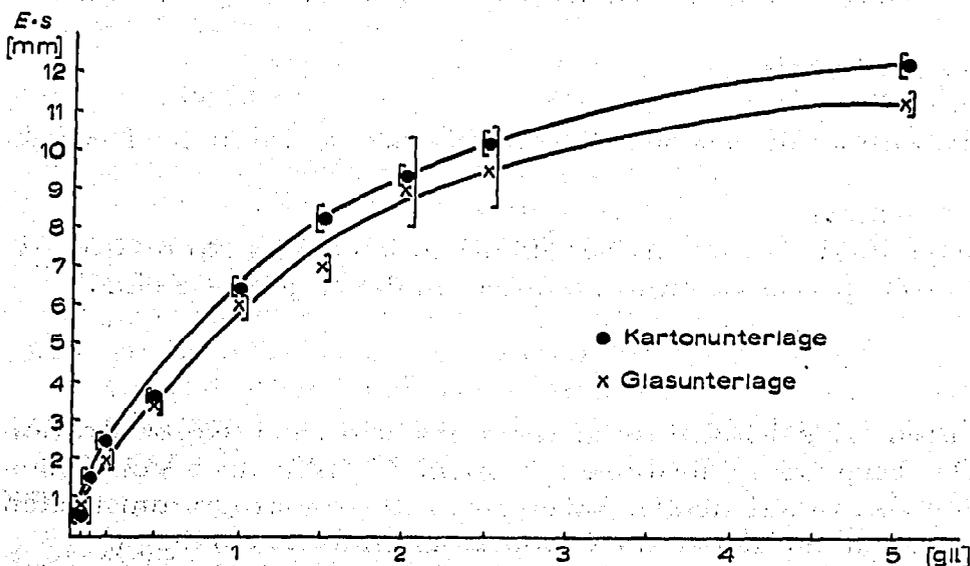


Fig. 1. Eichkurven für die Nickelbestimmung als Komplex mit Rubeanwasserstoff. × = Glasunterlage, ● = weisser Karton als Unterlage.

zwangsläufig hervor, dass auch die "Härte", d.h. die Struktur des Papierfilzes die Messwerte beeinflusst. Allerdings sind die Verhältnisse wenig übersichtlich, so dass man sich von vornherein für eine Papiersorte entscheiden muss. Klarer sind die Verhältnisse bei Papiersorten gleicher Härte, aber verschiedenem Quadratmetergewicht.

TABELLE I

ABHÄNGIGKEIT DER GESAMTEXTINKTION VOM QUADRATMETERGEWICHT

Sorte	Quadratmetergewicht (g/m ²)	Gesamtextinktion (mm)
FN 11	90	5.6
12	120	5.0
17	145	4.6

Man kann erkennen, dass mit steigender Masse bzw. Dicke die Extinktion zurückgeht. Bei den Messungen werden nur die oberflächennahen Teile des Papierblattes erfasst, und bei dickeren Papieren verteilt sich die konstante Stoffmenge auf einen grösseren Querschnitt.

Wie aus Fig. 1 weiter entnommen werden kann, ist nur ein Teil des untersuchten Konzentrationsbereichs (50 bis 5000 mg/l Ni) für eine quantitative Auswertung geeignet. Unzweckmässig sind Messungen im Bereich < 200 mg/l, da hier die relativen Messfehler offensichtlich sehr gross sind. Wegen der geringen Neigung der Eichkurve sind auch Auswertungen im Gebiet > 2000 mg/l nicht zu empfehlen. Somit bleibt nur der mittlere Teil zwischen 200 und 2000 mg/l, der in den weiteren Untersuchungen näher betrachtet werden soll.

Um exakte Aussagen über den Umfang der auftretenden Messfehler machen zu können, sind auf 2 Papiersorten (Nr. 1: 90 g/m² mittel, Nr. 14: 120 g/m² mittel) gleichzeitig je 24 Chromatogramme gelaufen. Die Erprobung erfolgte mit 4 Lösungen verschiedener Konzentration (0.2 g/l, 0.5 g/l, 1.0 g/l, 1.5 g/l).

Die Messergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE AN JE 24 CHROMATOGRAMMEN

Konzentration (mg/l)	Papiersorte	Gesamtextinktion (mittel) (mm)	Standardabweichung Gesamtextinktion	
			(mm)	(%)
200	1	2.0	0.36	16
	14	1.6	0.30	17
500	1	3.4	0.21	6
	14	3.1	0.44	14
1000	1	5.7	0.42	7
	14	5.2	0.51	10
1500	1	6.5	0.30	5
	14	7.1	0.36	5

Wie die Übersicht erkennen lässt, ist die Streuung der Messwerte im allgemeinen auf dem dünneren Papier Nr. 1 geringer als auf dem starken. Allerdings lässt sich aus diesem Ergebnis weder etwas über den Einfluss der Papierstärke auf die Messwerte noch etwas über evtl. vorhandene Qualitätsunterschiede aussagen. Man sieht aber, dass die zu erwartenden Messfehler in der Größenordnung von 5 bis 10% liegen. Andere Literaturangaben mit geringen Toleranzbereichen erscheinen uns zu optimistisch.

Es war zu erwarten, dass die Werte für die Standardabweichung noch ungünstiger liegen, wenn die Chromatogramme nicht gleichzeitig sondern an verschiedenen Tagen angefertigt worden sind. Um auch hier zu einer exakten Aussage kommen zu können, wurden an 3 Tagen von 3 verschiedenen Bögen der gleichen Papiersorte je 3 Chromatogramme angefertigt (Konzentration der Lösung 1 g/l). Die aus den erhaltenen Messwerten berechnete Standardabweichung liegt bei $s = 12\%$ gegenüber 10 bzw. 7% bei der ersten Versuchsreihe.

Da die Messwerte offensichtlich durch eine Reihe wenig übersichtlicher Faktoren beeinflusst werden, liegt es nahe die Anwendungsmöglichkeit eines Eichzusatzes zu prüfen. Nachteilig wirkt sich auf dieses Verfahren aus, dass die Eichkurve in dem infrage kommenden Bereich zwischen 200 und 2000 mg/l, wie Fig. 1 zeigt, keine Gerade ist. Rein empirisch wurde jedoch gefunden, dass sich die Kurve durch eine Gleichung analog der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme beschreiben lässt. Damit lässt sich aber eine Eichfunktion aufstellen, die eine einfache Auswertung möglich macht. Erste Ergebnisse lassen vermuten, dass auf dem eingeschlagenen Weg eine Verringerung der Messfehler möglich ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine erneute Überprüfung der Messfehler bei der direkt-photometrischen Auswertung von Papierchromatogrammen (modifizierte Keilstreifen) ergibt, dass nur ein von den zu bestimmenden Kationen und dem Reagens abhängiger Bereich der Eichkurve geeignet ist. Unter optimalen Bedingungen muss für die Wiederholstandardabweichung mit Werten von $s = 5$ bis 10% und für die Vergleichsstandardabweichung mit Werten $> 10\%$ gerechnet werden. Die Messgenauigkeit lässt sich bei Verwendung von Eichzusätzen steigern.

LITERATUR

- 1 H.-J. WIESNER, *Ingenieurarbeit*, Freiberg, 1964.
- 2 G. ACKERMANN UND G. ASSMUS, *Z. Anal. Chem.*, 200 (1964) 418.
- 3 G. KORTÜM UND J. VOGEL, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 451.

DISCUSSION

BRENNER: Does Dr. ACKERMANN refer to standard deviations of the mean or of the individual values?

HEUSSER: Standard deviation referred to the individual value reflects better the requirements of practice, since it is not possible, e.g. in an estimation in triplicate, such as is common in thin-layer colorimetry, to arrive at a valid mean.

ACKERMANN: The standard deviations under unfavourable conditions (*i.e.*

individual measurements) had to be tested. If the mean is evaluated the standard deviation is always better.

BRENNER: Gradually, the indication of statistical parameters seems to become established even in our laboratories. In addition to the mean values \bar{x} , standard deviations of the individual value s_x and of the mean $s_{\bar{x}}$ are given more and more often.

Now and then, however, there seems to be some doubt about the most useful parameter. Allow me to make a few remarks about this question.

The merits of a method are assessed by the mean values resulting from as many individual values as possible. An example: Comparison of the reproducibility of R_F values on paper and silica gel. The scatter of the means $s_{\bar{x}}$ is decisive for the evaluation, because any repetition of the experiments requires the calculation of the mean from a number of individual values.

The indication of the composition of an industrial product should be based on chemical analysis of a generally high degree of reliability (*e.g.* titration). Variations in the results indicate quality variations in the material to be analysed. Here we are interested in individual samples, or in their possible deviation from a standard which has to be estimated as an average. The scatter of the individual value s_x is therefore the decisive quantity.

Similarly, in the check of a pure substance, I am satisfied with an estimation in duplicate, provided that the deviation of the results from the value required by the chemical formula falls within an order of magnitude which corresponds to the scatter of the individual values typical of the method employed, such as the analysis of C and H.

It might be objected that $s_{\bar{x}}$ can be calculated from s_x and vice versa. Even if the author reports the data necessary for this calculation, it is not the same whether his presentation corresponds to the nature of the problem or misses the heart of the matter.