

CHROM. 6515

DIE ANZEIGEEMPFLINDLICHKEIT DES FLAMMENIONISATIONS- DETEKTORS FÜR DICARBONSÄUREESTER

HEINRICH BINDER UND WOLFGANG LINDNER

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen am 6. Oktober 1972)

SUMMARY

The sensitivity of the flame ionisation detector for dicarboxylic esters

Determination of the relative molar responses (*RMR*) of the low esters of oxalic, malonic, methylmalonic and succinic acid for the flame ionisation detector (FID) has shown that even the malonates do no longer form an exception to the ordinary rules of *RMR* of mono- and dicarboxylic acid esters. Experimental data show that a low *RMR* due to loss of substance by decomposition in the injection port and in the column has hitherto been incorrectly ascribed to low detector sensitivity.

EINLEITUNG

ACKMAN¹ kann in seiner grundlegenden Arbeit über die Detektion sauerstoffhaltiger aliphatischer Verbindungen eine weitgehende Gesetzmässigkeit und damit die Möglichkeit der Vorausberechnung von Anzeigefaktoren für den FID aufzeigen. Für die theoretische Behandlung dieser Probleme bedient man sich des Begriffs der relativen molaren Anzeigempfindlichkeit (*RMR*), der für aliphatische Kohlenwasserstoffe nach Formel (1) zu berechnen ist.

$$RMR = n_i \times 100 \times \frac{\text{Gew. \% C in Substanz } i}{\text{Gew. \% C in Basis}} \quad (1)$$

wobei

n_i = Zahl der Kohlenstoffatome in Substanz *i*.

Als Basis wird im allgemeinen *n*-Heptan herangezogen.

Der *RMR* einer sauerstoffhaltigen Verbindung ist erfahrungsgemäss niedriger als der des entsprechenden Kohlenwasserstoffs; er wird von ACKMAN¹ in weiterer Entwicklung von Formel (1) mittels Gruppeninkrementen und positiven und negativen Beträgen aus dem Molekülbau errechnet. Aus theoretischen Gründen ist es sinnvoll, auch hier einen Kohlenwasserstoff als Basis heranzuziehen. Die als Vergleich erforderliche experimentelle Bestimmung des *RMR* erfolgt mittels Formel (2) aus gaschromatographischen Daten

$$RMR = \frac{F_i}{F_B} \quad (2)$$

* Vorstand: Prof. Dr. E. ZIEGLER.

wobei

F_i = Peakfläche eines Mol Substanz i

F_B = Peakfläche eines Mol Basiskohlenwasserstoff.

Beachtliche Differenzen zwischen berechneten und experimentell bestimmten *RMR* treten aber bei den niedrigen Estern der Malonsäure auf, obwohl die entsprechenden Ester der Oxal- und Bernsteinsäure gut in das von den Monocarbonsäureestern abgeleitete Schema passen. BINDER UND GROKE² beobachten ebenfalls eine stark verminderte Anzeige für Ester der Malonsäure; bei Estern der Methylmalonsäure tritt diese Abweichung nicht auf. So errechnet ACKMAN¹ aus experimentellen Daten, dass beim Dimethyl- und Diäthylester der Malonsäure dem $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ Inkrement nur ein *RMR* von 45 bzw. 60 zugesprochen werden kann, obwohl in Analogie zu den anderen Mono- und Dicarbonsäureestern ein *RMR* von mindestens 100 zu erwarten ist. Zur endgültigen Überprüfung dieser Abweichungen wird daher die Abhängigkeit des *RMR* von der Säure- bzw. Alkoholkettenlänge und deren sterischen Aufbau an mehreren Estern (siehe Tabelle II) untersucht.

EXPERIMENTELLES

Zur Durchführung der gaschromatographischen Analysen haben ein Fractometer F6/4 des Bodenseewerks Perkin-Elmer und ein Fractometer F21 derselben Firma Verwendung gefunden. Letzteres Gerät ist wahlweise mit Metall- oder Glaseinspritzsystem auszurüsten, auch sind an diesem Gerät einige Ester präparativ gereinigt worden. Als Trennsäulen zur Bestimmung der *RMR* haben gedient:

(A) Eine Glassäule 140 cm lang, Durchmesser 0.4 cm, Säulenfüllung 0.2 % SE-52 auf Glaskugeln, Durchmesser 0.19–0.20 mm. Säule und Trägermaterial mit HCl/HF und Dichlordimethylsilan behandelt.

(B) Eine Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung 15 % Apiezon M auf Celite 545, 60–100 mesh.

(C) Eine Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung 4 % Polypropylenglykol (Ucon LB-550-X) auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80–100 mesh.

Die quantitativen Messungen sind mit Hilfe eines elektronischen Integrators des Bodenseewerks Perkin-Elmer durchgeführt worden.

ERGEBNISSE

Es hat sich bei den ersten Vorversuchen zur Ermittlung der besten Trennbedingungen eine deutliche Abhängigkeit des *RMR* der Malonsäureester von apparativen Parametern gezeigt, wie sie in Tabelle I dargestellt ist. Noch stärker tritt diese Abhängigkeit bei dem thermisch labilen Acetessigsäureäthylester in Erscheinung, der somit als gute Testsubstanz zum Auffinden schonender Trennbedingungen gedient hat.

Auch zeigen bei Parallelbestimmungen Analysen, die niedrige *RMR* liefern, verhältnismässig grosse Streuungen. Für die endgültige experimentelle Bestimmung der *RMR* aller Dicarbonsäureester ist Gerät F21 mit Glaseinspritzsystem und Trennsäule A verwendet worden. Als innerer Standard haben je nach Siedepunkt und Retentionszeit der Ester die Kohlenwasserstoffe von Dekan bis Octadekan gedient.

TABELLE I

ABHÄNGIGKEIT DES RMR VON MALONSÄUREDIÄTHYLESTER (ME) UND ACETESSIGSÄUREÄTHYLESTER (AE) VON APPARATIVEN PARAMETERN

Substanz	Fractometer	Einspritzblock		Trennsäule		RMR
		Art	Temp. (°C)	Art	Temp. (°C)	
ME	F21	Glas	300	A	115	433
ME	F21	Metall	300	A	115	400
ME	F6	Metall	300	B	100	180
AE	F21	Glas	260	A	70	307
AE	F21	Metall	260	A	70	352
AE	F21	Metall	260	C	150	84

TABELLE II

RMR DER DICARBONSÄUREESTER MIT BASIS HEPTAN (RMR_H) UND BASIS KOHLENWASSERSTOFF MIT GLEICHER KETTENLÄNGE (RMR_X)

Diester der	RMR _H		RMR _X		Nicht angezeigte C-Atome	
	Lit.	Exptl.	Exptl.	Lit.	Exptl.	
<i>Oxalsäure</i>						
Methyl	118 ^a	133	135	2.82	2.65	
Äthyl	326 ^a	305	306	2.74	2.34	
<i>n</i> -Propyl		583	581		2.19	
Isopropyl		585	583		2.17	
<i>n</i> -Butyl		796	790		2.10	
<i>sec</i> -Butyl		795	789		2.11	
Isobutyl		801	795		2.05	
<i>tert</i> -Butyl		802	790		2.04	
<i>Malonsäure</i>						
Methyl	156 ^a , 190 ^b	201	202	3.44, 3.10	2.98	
Äthyl	372 ^a , 350 ^c	437	436	3.28, 3.50	2.64	
<i>n</i> -Propyl		644	640		2.60	
Isopropyl		653	649		2.51	
<i>n</i> -Butyl		895	887		2.13	
<i>sec</i> -Butyl		943	935		1.65	
Isobutyl		917	909		1.91	
<i>tert</i> -Butyl		908	900		2.00	
<i>Methylmalonsäure</i>						
Methyl		321	322		2.70	
Äthyl	512 ^c	530	528	2.88	2.72	
<i>n</i> -Propyl		765	759		2.41	
<i>n</i> -Butyl		1007	997		2.03	
<i>Bernsteinsäure</i>						
Methyl	321 ^a , 330 ^b	349	349	2.79, 2.70	2.51	
Äthyl		555	553		2.47	
<i>n</i> -Propyl		770	764		2.36	
Isopropyl		692	687		3.13	
<i>n</i> -Butyl		1020	1010		1.00	
<i>sec</i> -Butyl		1060	1050		1.50	
Isobutyl		1028	1018		1.82	
<i>tert</i> -Butyl		1037	1027		1.72	

^a ACKMAN¹.^b ADDISON UND ACKMAN⁴.^c BINDER UND GROKE².

Entsprechend ist die Temperatur im Einspritzblock zwischen 200° und 350° , die Temperatur für die Trennsäule zwischen 70° und 150° gewählt worden. Die in Tabelle II zusammengefassten *RMR* sind in allen Fällen Mittelwerte aus mindestens zwei, meist drei Bestimmungsserien von jeweils zehn Einzelbestimmungen. Nach KAISER³ wird die Güte eines Verfahrens bezüglich der unsystematischen Fehler durch die Standardabweichung angegeben. Diese ist bei keiner Messreihe grösser als $s = \pm 0.6$, sondern in den meisten Fällen wesentlich kleiner. Durch Anwendung des Q-Tests sind die Messreihen der Prüfung auf Ausreisser mit 95 % Sicherheit unterzogen worden.

DISKUSSION

Tabelle II enthält, um den Vergleich mit Literaturangaben zu ermöglichen, die *RMR* aller untersuchten Ester mit Basis Heptan. Will man den *RMR* eines Esters auf die dem Alkohol der Säure entsprechenden Inkremente aufschlüsseln, so ist eine Umrechnung auf Basis Kohlenwasserstoff mit gleicher Kettenlänge nützlich, d.h. für den Oxalsäuredimethylester z.B. Basis Butan. Der Umrechnungsfaktor ergibt sich in weiterer Ableitung aus Formel (1).

Nach ACKMAN¹ ist dem $-O-CH_2$ -Inkrement eines Esters ein *RMR* von 55 zuzuordnen, dem $-CO$ -Inkrement der Säure ein solcher von 0. Jede weitere $-CH_2$ -Gruppe in der Alkohol- oder Säurekette bringt 100. Abweichungen, die zwischen einem mit Hilfe dieser Inkremente berechneten *RMR* und experimentellen Daten auftreten, kann man aber keinem bestimmten Inkrement mit Sicherheit zuordnen. Die Ester der Oxalsäure zeigen, ähnlich wie die der Ameisensäure, die schon von ACKMAN¹ beobachtete und erklärte Abweichung nach zu hohen *RMR*.

In ein einheitliches Schema passen nun die Ester der Malon-, Methylmalon- und Bernsteinsäure mit unverzweigten Alkoholen. Mit wachsender Molekülgrösse treten — und zwar einheitlich auch für die Malonsäureester — Abweichungen nach zu hohen *RMR* auf, zu deren Erklärung man eine schon von ACKMAN¹ gemachte Beobachtung heranziehen kann. In Analogie wird nämlich bei Monocarbonsäureestern mit längerer Säure- und/oder Alkoholkette das $-COO-CH_2$ -Inkrement statt mit 55 mit rund 100 angezeigt. So errechnet sich bei den Di-*n*-butylestern der Malon-, Methylmalon- und Bernsteinsäure für beide $-COO-CH_2$ -Inkremente in Summe 190, 200 und 210 statt 110 ($= 2 \times 55$). Der entsprechende Oxalsäureester passt mit 190 ebenfalls gut in diese Reihe.

Neben den Estern der *n*-Alkohole erscheinen auch die der isomeren Alkohole in Tabelle II. Dabei treten bei den Estern der Oxalsäure im Vergleich zu denen der Malon- und Bernsteinsäure nur geringe Unterschiede innerhalb der untersuchten Propyl- bzw. Butylderivate auf. Dies ist als weiterer Beweis für die schon früher erwähnte Ausnahmestellung der Oxalsäureester zu nehmen. Nimmt man nämlich in der Flamme eine Abspaltung des Esterrests als Kohlenwasserstoff an, so müssen die *RMR* der Bruchstücke unabhängig von der ursprünglichen Struktur des Alkohols gleich sein. Bei den Estern der Malon- und Bernsteinsäure treten jedoch erhebliche Unterschiede im *RMR* auf, die keineswegs parallel zum *RMR* der entsprechenden Alkohole¹ liegen. So hat z.B. *sec*-Butanol von den vier isomeren Butanolen den niedrigsten, die Di-*sec*-butylester der Malon- und Bernsteinsäure in ihrer Gruppe jedoch den grössten *RMR*. Aufgrund der in Tabelle II dargelegten *RMR* kann man

nun auf eine gesonderte Erklärung für die Anzeige der Malonsäureester verzichten. Es ist bisher übersehen worden, dass die thermische Stabilität der Malonsäureester im Vergleich zu anderen Dicarbonsäureestern deutlich geringer ist. Dies führt unter den allgemeinen Bedingungen einer gaschromatographischen Analyse zu Zersetzungen und damit zu Verlusten im Einspritzblock und in der Trennsäule. Dieser Verlust an in den Detektor gelangender Substanz ist aber immer als verminderte Anzeige aufgefasst worden, d.h., man hat einen apparativen Fehler als Ausnahme von der allgemeinen Gesetzmässigkeit interpretiert.

Korrekturfaktor

Neben dem RMR ist der Praktiker vor allem am stoffspezifischen Korrekturfaktor f interessiert, mit dessen Hilfe Peakflächen % in Gewichts % umzurechnen sind. Zur Umrechnung von RMR in f bedient man sich einer Formel von KAISER⁵, wobei die Basis für beide Ausdrücke die gleiche bleibt.

Zur näherungsweise Berechnung von f gibt KAISER⁶ Formel (3a) an, für die in diesem Zusammenhang eine verbesserte Form (3b) zur Diskussion gestellt wird:

$$f = \frac{M}{n \cdot 12} \quad (3a)$$

$$f = \frac{M}{n \cdot 14} \quad (3b)$$

wobei

M = Molekulargewicht der angezeigten Substanz

n = Anzahl der verbrennbaren C-Atome (siehe Lit. 6).

Da nach ACKMAN¹ die $-\text{CH}_2$ -Gruppe (Molekulargewicht 14) und nicht das Kohlenstoffatom (Atomgewicht 12) die Einheit zur Berechnung von RMR ist, erscheint diese Korrektur auch von der Theorie her berechtigt. Wie in Tabelle II kurz dargestellt ist, bringt Formel (3b) bei einer Reihe von Aldehyden, Säuren und Ketonen deutlich bessere Werte für f .

Als Bewertungsgrundlage dienen experimentelle Werte von DIETZ⁷, wobei bewusst nur Substanzen mit klar definiertem n ausgewählt sind.

TABELLE III

VON DIETZ⁷ EXPERIMENTELL BESTIMMTE UND NACH FORMEL (3a) BZW. (3b) BERECHNETE KORREKTURFAKTOREN

Substanz	Nach Dietz	Nach (3a)	Nach (3b)
Butyraldehyd	1.61	2.00	1.71
Essigsäure	4.17	5.00	4.28
Propionsäure	2.50	3.08	2.64
Buttersäure	2.08	2.45	2.09
Aceton	2.04	2.42	2.07
Methyläthylketon	1.64	2.00	1.71
Äthylbutylketon	1.41	1.58	1.30

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Bestimmung der relativen molaren Anzeigeempfindlichkeit (*RMR*) der niedrigen Ester der Oxal-, Malon-, Methylmalon- und Bernsteinsäure für den FID kann gezeigt werden, dass auch die bislang als Ausnahme geführten Malonsäureester gut in das allgemeine Schema der *RMR* von Mono- und Dicarbonsäureestern passen. Die experimentellen Daten sprechen dafür, dass man bisher Verlust durch Zersetzung im Einspritzblock und in der Trennsäule als niedrige Anzeigeempfindlichkeit interpretiert hat.

LITERATUR

- 1 R. G. ACKMAN, *J. Gas Chromatogr.*, 2 (1964) 173.
- 2 H. BINDER UND K. GROKE, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 479.
- 3 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliogr. Inst., Mannheim, 1965, S. 33.
- 4 E. F. ADDISON UND R. G. ACKMAN, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 135.
- 5 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliogr. Inst., Mannheim, 1965, S. 195.
- 6 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliogr. Inst., Mannheim, 1965, S. 201.
- 7 W. A. DIETZ, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 68.