

Zur gas-chromatographischen Untersuchung von Dampfphasen, 3. Mitt.:

Eichung und Fehlerberechnung

Von

H. Binder

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Februar 1969)

Eine Methode zur Dampfraumanalyse, bei der der Anfang der Trennsäule zur Probenentnahme und zur Anreicherung der zu bestimmenden Bestandteile dient, wird nach gründlicher Eichung mit der bekannten Dosierung mittels Spritzen verglichen. Mit Hilfe der neuen Methode wird der störende Einfluß unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten in mit Flüssigkeitsgemischen im Gleichgewicht stehenden Dampfphasen aufgezeigt. An zwei binären Systemen, deren Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewicht gaschromatographisch untersucht worden ist, wird die relative Standardabweichung ermittelt.

Gas Chromatographic Investigation of Vapour Phases, III.: Standardization and Determination of Deviations

A method for the analysis of vapour phases using the initial section of the column for sample collection and concentration of the components to be determined has been carefully standardized and compared to the well known gas tight syringe injection technique. The new method makes it possible to demonstrate the interference of different diffusion rates of liquid mixtures in equilibrium with their vapour phases. The standard deviation has been determined by investigating the vapour-liquid equilibria of two binary systems.

Einleitung

Der Wert einer jeden Analysenmethode — wie auch der Gas-Chromatographie — wird durch die Sicherheit ihrer qualitativen und die

Genauigkeit ihrer quantitativen Ergebnisse bestimmt. Die Auswirkungen der bei den üblichen gas-chromatographen Analysen gasförmiger und flüssiger Proben auftretenden Fehler auf das Meßergebnis sind weitgehend bekannt. Bei Dampfraumanalysen, für die spezielle Probengebüden entwickelt worden sind, können jedoch neue Fehlerquellen im Analysengang auftreten.

Von den bei Dampfraumanalysen üblichen Arten der Probennahme und Dosierung, wie sie in einem Übersichtsreferat von *H. Binder*¹ beschrieben sind, wird die vom gleichen Autor² angegebene Methode (s. Exper. Teil) in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit ihrer Analyseergebnisse untersucht. Auch werden mit verschiedenen Spritzen gasförmige Probenvolumina über den Einspritzblock auf die Trennsäule dosiert, womit eine weitverbreitete Art der Probenentnahme als Vergleich zur Verfügung steht.

Prüfung auf systematische Fehler

Um zu prüfen, ob der oben genannten Analysenmethode systematische Fehler anhaften, bedient man sich folgender Versuchsanordnung:

Durch eine Destillationsapparatur, bestehend aus Rundkolben, Claisenaufsatz mit Einleitkapillare und Thermometer, Liebigkühler, Kühlfalle und Natronasbesturm strömt trockener Stickstoff (8 ml/min.). Der 500-ml-Rundkolben ist mit 400 ml eines Flüssigkeitsgemisches gefüllt und bis zum Hals auf eine Temperatur, die mindestens 3° C unter der Raumtemperatur liegt, thermostatisiert. Dadurch wird eine Kondensation aus dem bei der Temperatur des Thermostaten gesättigten Stickstoffstrom im übrigen, auf Raumtemp. befindlichen Teil ausgeschlossen. Nach 100 Min. herrschen in der ganzen Apparatur konstante Konzentrationsverhältnisse. Nun kühlt man die Falle mit flüssiger Luft, um die dampfförmigen Substanzen aus dem Stickstoffstrom quantitativ zu kondensieren. Der aus der Kühlfalle ausströmende Stickstoff ist auf Spuren von nicht ausgefrorenen organischen Komponenten gas-chromatographisch zu überprüfen. Sind mindestens 2 g an Substanz in der Falle kondensiert, kann die Kühlung entfernt und das wieder geschmolzene Gemisch gas-chromatographisch analysiert werden.

Aus dem durch den strömenden Stickstoff zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Kühlfalle aufgebauten Dampfraum konstanter Zusammensetzung werden am Thermometeransatz des Claisenaufsatzes laufend Gasvolumina zu einer Dampfraumanalyse entnommen. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, tritt in den nach beiden Methoden erarbeiteten Analyseergebnissen befriedigende Übereinstimmung auf.

Bemerkenswert ist, daß die kondensierten Gemische in der Kühlfalle immer weniger niedrigsiedende Bestandteile enthalten, als mit Hilfe einer Dampfraumanalyse gefunden werden. Dieser Umstand läßt sich aus der Beobachtung erklären, daß beim Erwärmen der Kühlfalle auf Zimmertemp. ein

¹ *H. Binder, Z. analyt. Chem.*, im Druck.

² *H. Binder, J. Chromat.* **25**, 187 (1966).

Tabelle 1. Zusammensetzung der Dampfphase über verschiedene Flüssigkeitsgemischen, bestimmt durch eine Dampfraumanalyse (A) und durch eine Analyse des in der Kühlfalle kondensierten Gemisches (B)

	Äthanol Benzol	Propanol Butanol	Cyclohexan Dioxan Butanol	Methanol Benzol Toluol
A	24,76	67,64	76,47	58,20
	75,24	32,36	18,57	31,99
			4,96	9,81
B	24,69	67,30	76,02	57,94
	75,31	32,70	19,08	32,28
			4,90	9,78

großes Gasvolumen ausströmt und dabei Teile des Gemisches — bevorzugt natürlich die niedrigsiedenden Komponenten — mitgerissen werden.

Vergleich mit anderen Probenahmen

Es erhebt sich die Frage, ob bei solchen Dampfraumanalysen, wie sie im obigen Versuch durchgeführt sind, nicht auch die doch etwas einfachere Dosierung kleiner Gasvolumina mit Spritzen zu befriedigenden Ergebnissen führt. Um diese beiden Methoden unter schwierigen Bedingungen zu testen, sollen mit Wasser gesättigte Dampfphasen zu den Vergleichsuntersuchungen herangezogen werden. Vor allem beim Dosieren mit Spritzen ist mit beachtlichen Druckänderungen zu rechnen, was zu Kondensationen und damit zu Verlusten an Substanz führen kann. Es treten, wie aus Tab. 2 ersichtlich, bemerkenswerte Abweichungen auf, obwohl die in der Literatur empfohlenen Vorsichtsmaßnahmen beachtet worden sind. So sind die Spritzen um 30° C wärmer als das Probenvolumen, sie werden auch nach jeder Dosierung ausgedampft. Der Gegendruck im Einspritzblock beträgt 1,0 Atm, so daß ein Probengeben innerhalb einer Sekunde möglich ist.

Aus den mit 1- bis 5proz. wäßr. Lösungen bei 20° C im Gleichgewicht stehenden Dampfphasen entnimmt man nun mit einer 5 ml Recordspritze, einer 5 ml gasdichten Hamilton-Spritze und einer Trennsäule nach *Binder*² abwechselnd 0,5 bis 1 ml Probenvolumen zur gas-chromatographischen Analyse.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 5 Bestimmungen. Auf Grund der früher beschriebenen Eichung kann man die über eine direkte Probenentnahme durch die Trennsäule erhaltenen Analysenwerte als richtig annehmen, auch sind die relativen Standardabweichungen bei den Bestimmungen nach dieser Methode die geringsten.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Dampfphase über verschiedenen wäßrigen Lösungen, bestimmt über eine Dosierung mit einer Recordspritze (*R*), einer Hamilton gasdichten Spritze (*H*) und nach der Methode von *Binder* (*Bi*)

	Äthanol Diäthylketon	Aceton Äthanol	2-Methyl-2-propanol 2-Propanol	Methanol Diäthylketon
<i>R</i>	52,09 47,91	51,04 48,96	40,22 59,78	38,08 61,92
<i>H</i>	52,73 47,27	52,49 47,51	40,05 59,95	37,44 62,56
<i>Bi</i>	52,56 47,44	47,72 52,28	39,36 60,64	40,73 59,27

Fehlermöglichkeiten im Dampfraum

Um den für eine Eichung unerläßlichen Gleichgewichtszustand zwischen gasförmiger und flüssiger Phase herzustellen, müssen zuerst die Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten der Flüssigkeit im Gasraum ausgeschaltet werden. Die Größe dieser Fehlerquelle kann man unter extremen Bedingungen wie folgt demonstrieren.

In einer 1000 ml Mensur werden bei Zimmertemp. 50 ml eines Äthanol—Benzol-Gemisches, ohne die Wand zu benetzen, einpipettiert. Die Flüssigkeitsoberfläche beträgt ungefähr 28 cm². Nun entnimmt man alle 20 Min. in verschiedener Höhe über dem Flüssigkeitsspiegel Dampfproben zur gas-chromatographischen Analyse. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 als Gewichtsprozent Äthanol angegeben; die Differenz auf 100 entspricht Gewichtsprozent Benzol.

In einer Standflasche, die zur Hälfte mit demselben Gemisch gefüllt ist, findet man nach mehrmaligem heftigen Umschütteln im Dampfraum 25,2 Gewichtsprozent Äthanol, was der Gleichgewichtskonzentration entspricht.

Tabelle 3. Gewichtsprozent Äthanol im Dampfraum über einem Benzol—Äthanol-Gemisch

Zeit nach dem Einpipettieren	Höhe über der Flüssigkeitsoberfläche	
	5 cm	25 cm
5 Min.	26,3	38,3
25 Min.	25,9	29,2
45 Min.	25,6	27,7
65 Min.	25,4	27,1

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, treten Abweichungen auf, die weit über die Fehlerbreite gas-chromatographischer Analysen hinausgehen. Diese

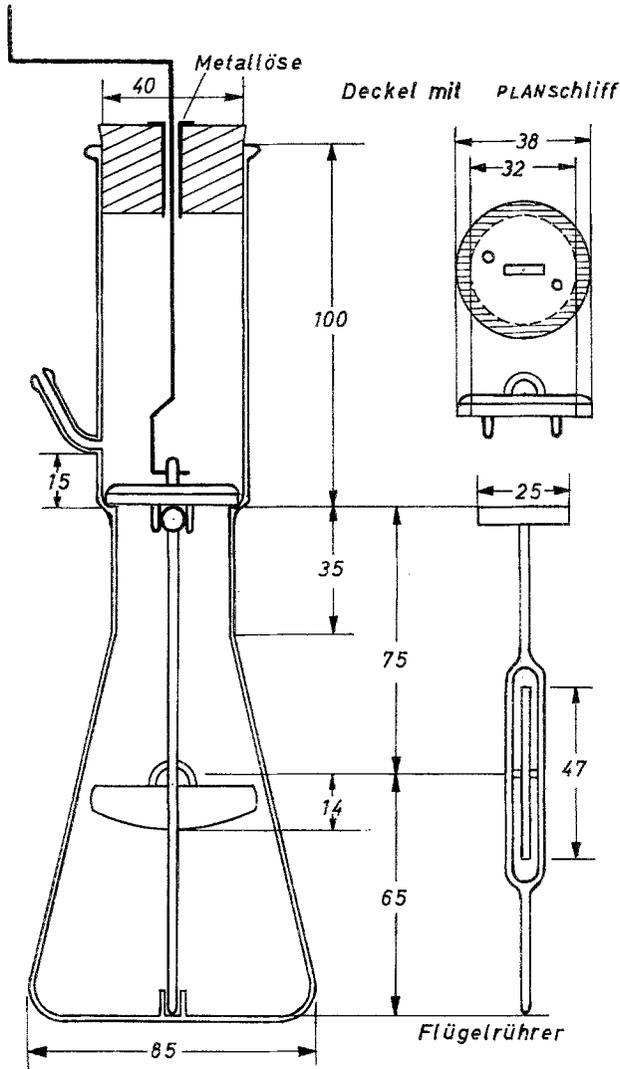


Abb. 1. Thermostatisierbares Probengefäß

Fehlerquelle läßt sich durch Rühren des Dampfraumes in einem thermostatisierbaren Probengefäß, wie es Abb. 1 zeigt, beseitigen. Der eingeschliffene Deckel, der den Dampfraum gegen die Außenatmosphäre abschließt, überträgt die Drehbewegung von den Messinghaken auf den

Flügelrührer. Der Flügelrührer kann in waagrechter Position aus dem Gefäß herausgezogen werden. Eine Thermostatisierung des Probengefäßes ist weit über den Deckel hinaus möglich, so daß Kondensationen verhindert werden können. Der Raum über dem Deckel wird mit trockenen Gasen gespült, damit beim Öffnen zur Probenentnahme keine Feuchtigkeit in das Gefäß gelangen kann. Während der Probenentnahme soll der Deckel in ein temperiertes Gefäß gebracht werden, um Abkühlung und damit Kondensation an demselben beim Wiederaufsetzen zu verhindern.

Prüfung auf unsystematische Fehler

Unsystematische Fehler, die aus statistischen Gründen unvermeidlich sind, erkennt man an der Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Ein Maß für den relativen Fehler ist die relative Standardabweichung, die man durch Angabe der Standardabweichung in Prozenten des Mittelwertes erhält (s. *O. G. Koch* und *G. A. Koch-Dedic*³). So errechnet man für die in den Tab. 1 und 2 nach der von *Binder*² angegebenen Methode erarbeiteten Analysenwerte im Mittel eine relative Standardabweichung von 0,32%. Bei den beiden in einer folgenden Arbeit⁴ zu besprechenden binären Systemen, deren Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewicht gas-chromatographisch untersucht worden ist, wird zur Ermittlung der relativen Standardabweichung folgender Weg eingeschlagen. Für jedes Flüssigkeitsgemisch erfolgen drei Bestimmungen der Zusammensetzung des zugehörigen Dampftraumes. Nach Auftragen dieser Meßpunkte und graphischer Ermittlung der ausgleichenden Kurve werden die Abweichungen ausgemes-

Tabelle 4. Gemittelte relative Standardabweichung der in der folgenden Arbeit⁴ zu besprechenden binären Gemische

	Temperatur bei der Messung °C	relative Standard- abweichung %
Äthanol—Benzol	5	0,33
	15	0,21
	25	0,44
	35	0,42
	45	0,51
	55	0,59
Dioxan—Essigsäure	20	0,67
	40	0,46
	60	0,59
	80	0,72

³ *O. G. Koch* und *G. A. Koch-Dedic*, Handbuch der Spurenanalyse, Springer 1964, 119.

⁴ *L. Breitenhuber* und *H. Binder*, Mh. Chem. 1969 im Druck.

sen, quadriert und die Summe der Quadrate gebildet, woraus sich Standardabweichung und relative Standardabweichung berechnen lassen. Diese Größen können nun über alle Meßwerte gemittelt werden.

Die hier aufgezeigten relativen Standardabweichungen dieser Dosiermethode lassen sich ohne weiteres mit einer normalen Einspritzung flüssiger Proben mittels Mikroliterspritzen vergleichen, sie sind besser als die Werte bei der Dosierung von Dampfproben durch Spritzen.

Experimenteller Teil

Zur Durchführung der Untersuchungen ist die von *H. Binder*³ angegebene Probengebung herangezogen worden, die, nach einer an anderer Stelle¹ vorgeschlagenen Einteilung eine „Anreicherung mit Hilfe von verteilungschromatographischem Säulenmaterial“ erzielt. Aufbauend auf die Arbeiten von *J. Hornstein* und *P. F. Crowe*⁵ sowie *M. E. Morgan* und *E. A. Day*⁶ erübrigt sich bei dieser Methode die Verwendung zusätzlicher Kühlfallen, Sorptionsvorrichtungen und Dosierspritzen. Das Prinzip besteht darin, den Anfangsbereich der chromatographischen Säule zur Konzentrierung flüchtiger Substanzen zu verwenden. Durch Anlegen eines Vakuums an das Säulende wird ein bestimmtes Dampfvolument in den Anfang der Säule gesogen und die kondensierbaren Bestandteile in einer schmalen Zone niedergeschlagen. Dann baut man die so mit der Probe beschickte Trennsäule in den Gaschromatographen ein und führt im Zuge einer Temperaturprogrammierung die Analyse durch. Handelsübliche Trennsäulen sind an den Enden mit Metallfritten verschlossen. Man ersetzt vorteilhaft die Fritte am Säulenanfang durch Glaswolle, um einen möglichst widerstandsfreien Übergang zur stationären Phase zu gewährleisten.

Die gaschromatographischen Analysen sind mit einem Fraktometer F 6/4 der Firma Perkin Elmer mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt worden. Quantitative Messungen sind mit Hilfe eines elektronischen Integrators D 2 der selben Firma erfolgt und die Chromatogramme über einen Honeywell 2,5 mV-Schreiber aufgezeichnet worden.

⁵ *J. Hornstein* und *P. F. Crowe*, *Anal. Chem.* **34**, 1355 (1962).

⁶ *M. E. Morgan* und *E. A. Day*, *J. Dairy Sci.* **48**, 1382 (1965).