

# ANGABEN ZUR PRAKTISCHEN ANWENDUNG DER METHODE DES INNEREN STANDARDS IN DER QUANTITATIVEN GASCHROMATOGRAPHIE

Von

J. BALLA und H. KROSCHWITZ\*

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität  
Budapest

(Eingegangen am 9. September 1973)

Vorgelegt von: Prof. E. PUNGOR

In der Gaschromatographie wurde die auf Vorschlag von N. H. RAY [1] eingeführte Methode des Inneren Standards zur wichtigsten Methode in der quantitativen Analyse.

Eine Grundvoraussetzung für die quantitative gaschromatographische Analyse ist — eine gute Trennung vorausgesetzt —, daß zwischen der Stoffmenge ( $m$ ) und der Fläche ( $A$ ) des gaschromatographischen Peaks der zu prüfenden Komponente ein lineares Verhältnis besteht:

$$A = a \cdot m, \quad (1)$$

wobei  $a$  die praktische Empfindlichkeit der verwendeten Apparatur ist. Diese Voraussetzung kann für jede Apparatur, mit welchem Detektor sie auch ausgerüstet ist, in erster Linie durch die richtige Auswahl der Stoffmenge verwirklicht werden.

Die quantitative Analyse läßt sich somit in der Praxis auf drei Meßaufgaben zurückführen:

- Bestimmung der Stoffmenge,
- Bestimmung der Peakfläche und
- Bestimmung der praktischen Empfindlichkeit.

Die einzelnen Methoden der gaschromatographischen quantitativen Analyse unterscheiden sich grundlegend darin, wie die praktische Empfindlichkeit der Apparatur in Betracht gezogen wird. Die Methode der absoluten Eichung beruht auf der konkreten Bestimmung von  $a$ , die Additionsmethode umgeht die Bestimmung von  $a$ , die ursprüngliche Variante der Flächennormalisationsmethode faßt  $a$  als von der Qualität der Stoffe unabhängig auf, beziehungsweise betrachtet sie als einheitlich für alle Stoffe (obwohl  $a$  von der Qualität des Stoffes, vom angewendeten Detektor und von den Versuchsbedingungen abhängt).

\* Technische Universität Dresden, Sektion Chemie.

Die Methode des Inneren Standards beruht auf der Bestimmung der relativen praktischen Empfindlichkeit. Die relative praktische Empfindlichkeit (relative response factor) ist das Verhältnis von Peakflächen, das durch Stoffe einheitlicher Menge geliefert wird. Den Bezugsstoff bezeichnet man als Inneren Standard. Die Grundbedingung (1) muß natürlich auch für die zu prüfende Komponente (*i*) und den Inneren Standard (*s*) erfüllt sein:

$$A_i = a_i \cdot m_i$$

und

$$A_s = a_s \cdot m_s \quad (2)$$

Den relativen Response-Faktor erhalten wir durch Division der Gleichungen (2):

$$f_i = \frac{a_i}{a_s} = \frac{A_i \cdot m_s}{A_s \cdot m_i} \quad (3)$$

Die relative molare response (RMR<sub>*i*</sub>) hängt mit diesem sehr eng zusammen:

$$RMR_i = \frac{A_i \cdot m_s \cdot M_i}{A_s \cdot m_i \cdot M_s} = f_i \frac{M_i}{M_s}, \quad (4)$$

wobei *M<sub>i</sub>* bzw. *M<sub>s</sub>* die entsprechenden Molekulargewichte sind.

Sind die Faktoren bekannt, so erhält man die Konzentration der fraglichen Komponenten der Probe in folgender Weise:

$$c_{i,x} = \frac{m_s}{G} \cdot \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{100}{f_i} \text{ Gewichts-\%} \quad (5)$$

Hierbei ist *G* das Gewicht der zu prüfenden Probe und *m<sub>s</sub>* das zur Probe zugegebene Gewicht des Inneren Standards.

Wie aus dem obigen hervorgeht, besteht der größte Vorteil der Methode des Inneren Standards darin, daß der durch die Spritze verursachte Volumenfehler ausgeschlossen wird. Der Eingabefehler reduziert sich auf den Einwaagefehler.

Bei der Anwendung der Methode sind drei Hauptschritte zu beachten:

1. die Auswahl des Inneren Standards,
2. die Bestimmung des *f*-Wertes nach Gleichung (3) unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit Hilfe der Etalons der zu untersuchenden Komponenten und des ausgewählten Inneren Standards (bzw. der ausgewählten Inneren Standards) und

3. Bestimmung der Zusammensetzung der Probe nach Gleichung (5), in Kenntnis der relativen praktischen Empfindlichkeit, auf der Grundlage des Chromatogramms des Gemischs von Innerem Standard und der zu untersuchenden Probe.

Die Genauigkeit der Methode und ihre Reproduzierbarkeit hängen von der Bestimmung des Faktors  $f_i$ , ab, d. h. von der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Flächenmessung. Da die Empfindlichkeiten ( $a_i$  und  $a_s$ ) neben der stofflichen Qualität auch von den konkreten Werten der Versuchsbedingungen, wie z. B. den Temperaturen der Kolonne, des Verdampferteils und des Detektors sowie der Strömungsgeschwindigkeit und ähnlichen Faktoren abhängen, ändert sich  $f_i$  in Abhängigkeit von diesen Werten.

Wir untersuchten die Einwirkung dieser Faktoren auf das Analysenergebnis. Weiterhin wurde die Sicherheit der einzelnen Flächenmeßmethoden geprüft. Mit diesen Untersuchungen sollten einerseits die immer höheren Anforderungen an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit in der quantitativen Gaschromatographie erfüllt werden, andererseits versuchten wir die in der Literatur vorhandenen Widersprüche zu klären.

Es ist eine Erfahrungstatsache, die auch unsere Untersuchungen bestätigen, daß sich der »response«-Faktor einer Komponente, der auf einen gegebenen Standard bezogen wurde, verändert. In Abhängigkeit von den geringfügigen Schwankungen der experimentellen Bedingungen ergeben sich mehrere Möglichkeiten, dies zu verbessern:

1. die Genauigkeit der Regelsysteme muß erhöht werden,
2. es muß eine Kompensation der zufälligen Fehler, die sich aus der Veränderung einzelner Parameter ergeben, angestrebt werden und
3. die »response«-Faktoren müssen so bestimmt werden, daß sie auch die aus den geringfügigen Änderungen der Versuchsparameter herrührenden Fehler enthalten.

Im Fall einer gegebenen Apparatur ist die Möglichkeit 3. am zweckdienlichsten.

Davon ausgehend, schlugen wir eine Kombination der Methoden des Inneren Standards und der Eichung, die sogenannte Präzisions-Eichungsmethode vor [2]. Aus Gleichung (2) ergaben sich für die verschiedenen  $\left(\frac{m_i}{m_s}\right)_j$

Verhältnisse die dazugehörigen Quotienten  $\left(\frac{A_i}{A_s}\right)_j$ , die wir an verschiedenen Tagen und Tageszeiten bestimmten. Auf diese Weise enthalten die gemessenen Flächenquotienten auch die Fehler, die sich aus der wiederholten Einstellung der Apparaturparameter ergeben. Die zusammengehörigen Wertepaare ergeben eine durch den Koordinatennullpunkt gehende Gerade (vgl. Abb. 1).

Die Richtungstangente der Geraden läßt sich mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnen:

$$f_i = \frac{\sum_{j=1}^n \left(\frac{A_i}{A_s}\right)_j}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{m_i}{m_s}\right)_j} \quad (6)$$

Sie ergibt einen relativen »response«-Faktor, der auch die in einem längeren Zeitraum durch Schwankungen entstehenden Fehler enthält. Da die Meßpunkte praktisch sehr gut auf die Gerade fallen, ermöglicht die Anwendung des Faktors gut reproduzierbare quantitative Analysen. Wie aus Abb. 1 weiterhin ersichtlich ist, kann anstelle des Flächenquotienten, allerdings nur in einem schmalen Konzentrationsbereich, auch der Quotient der Peakhöhen angewendet werden.

Bei gegebenen Betriebsaufgaben konnten die auf diese Art bestimmten Faktoren über ein Jahr lang benutzt werden. Die zeitweiligen Schwankungen des Faktors waren kleiner als 0,1%.

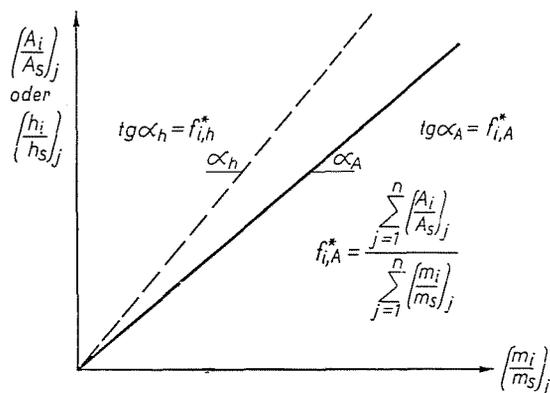


Abb. 1. Änderung des Peakflächen- bzw. Peakhöhenverhältnisses in Abhängigkeit von der Änderung des Mengenverhältnisses: Komponente (i) zu Innerem Standard (s)

Worin besteht der Vorteil dieser Methode gegenüber der Bestimmung des »Einzel-response-Faktors«?

1. Die Ergebnisse sind besser reproduzierbar.
2. Die Gerade zeigt an, ob man im linearen Bereich des Detektors arbeitet. Wo die Meßpunkte nur schlecht mit der Geraden in Einklang zu bringen sind, dort muß mit einer größeren Verdünnung gearbeitet werden, damit die Meßpunkte im linearen Bereich des Detektors bleiben. Schneidet die Gerade eine Achse, dann erleidet der geprüfte Stoff vor dem Detektor irgendeine irreversible Umformung (z. B. thermische Zersetzung usw.). Die Einzelfaktoren können keine solchen Informationen geben.
3. Da keine ständige Kontrolle des Faktors notwendig ist, eignet sich die Methode besonders für Reihenanalysen.

Neben diesem Bereich empfiehlt sich ihre Anwendung bei Meßreihen, bei denen eine gute Reproduzierbarkeit gewünscht wird, bzw. dort, wo sich der Arbeitseinsatz für die Faktorbestimmung auszahlt.

Zur Illustration des Gesagten soll ein Beispiel angeführt werden. Bei einem Praktikum mußte von verschiedenen Gruppen aus je vier Studenten der

*n*-Dodekan-Gehalt einer Kohlenwasserstoffprobe bestimmt werden. Der tatsächliche Wert lag bei 5,64 Gewichtsprozent. Die Ergebnisse der Studenten waren die folgenden:

Bestimmung	
mit dem Einzel- faktor	mit der Präzisions- eichung
5,85	5,70
5,59	5,61
5,64	5,62
5,32	5,56
5,54	5,64
5,45	5,55
5,46	5,58
5,98	5,72
5,24	5,46
5,41	5,59

Die prozentuale Streuung der mit dem Einzelfaktor erhaltenen Meßwerte beträgt  $\pm 4,1\%$ , die der Präzisionseichung ist kleiner als  $\pm 1,4\%$ . Die einzelnen Wertepaare wurden jeweils von anderen Studentengruppen gemessen.

Wir untersuchten auch die Abhängigkeit der Werte der relativen »response«-Faktoren von der Änderung der experimentellen Parameter. Unter der Voraussetzung:  $\frac{m_s}{m_i} = \text{konst.}$  betrachteten wir direkt das in Gleichung (3)

angegebene Verhältnis  $\frac{A_i}{A_s}$  und seine Änderung. Von den erhaltenen Ergebnissen sollen einige Beispiele angeführt werden. (In jedem Fall wird auch das Verhältnis der Peakhöhen untersucht.)

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Verhältnisse von der Änderung der Temperatur des Verdampferteils. Interessant ist, daß die Konstanz erst nach dem Überschreiten des Siedepunktes der höher siedenden Komponente erreicht wird.

Abb. 3 zeigt die Änderung der Verhältnisse  $\frac{A_i}{A_s}$  bzw.  $\frac{h_i}{h_s}$  in Abhängigkeit von der Säulentemperatur. In der Darstellung bedeuten  $c_1$ ,  $c_3$  und  $c_5$  jeweils andere  $\frac{m_i}{m_s}$  Quotienten. Im Fall  $c_1$  liegt die Menge von  $m_i$  an der oberen Grenze des linearen Bereichs des Flammenionisationsdetektors (Parallelelektroden). Es ist zu erkennen, daß auch in diesem Fall das Verhältnis  $\frac{A_i}{A_s}$  erst oberhalb einer Temperatur von 160 °C konstant wird.

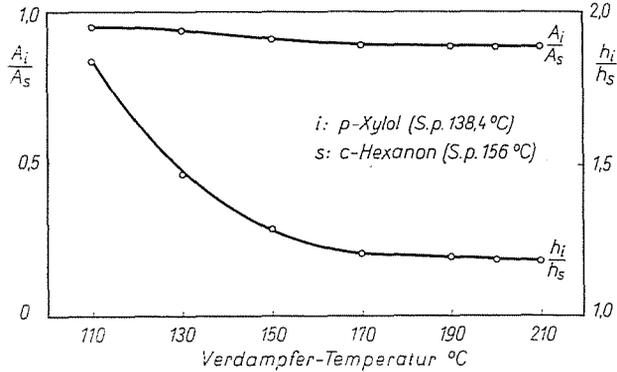


Abb. 2. Änderung des Peakflächen- bzw. Peakhöhenverhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur des Verdampferkopfes ( $m_i/m_s = \text{konst.}$ )

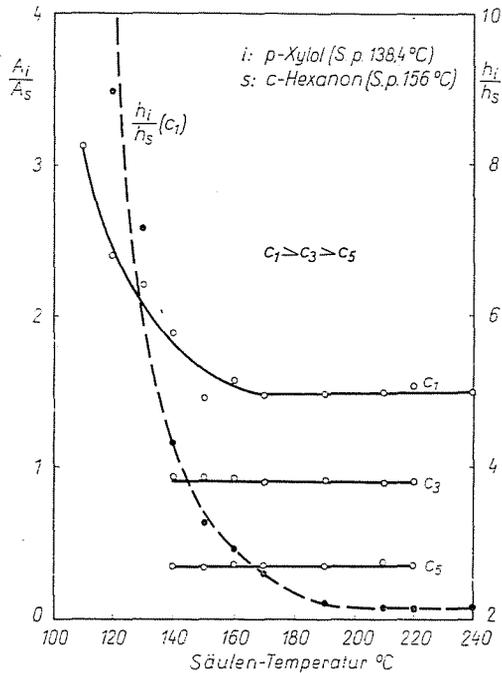


Abb. 3. Änderung des Peakflächen- bzw. Peakhöhenverhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur der Säule ( $c_1, c_3$  und  $c_5$  : unterschiedliche  $m_i/m_s$ )

Das Flächenverhältnis ist im Fall des FID mit parallelen Elektroden von der Temperatur des Detektors unabhängig, was mit den Literaturangaben, die sich auf Einzelflächen beziehen [3, 4], übereinstimmt.

Zum Abschluß soll noch auf die Abhängigkeit des Flächen- bzw. Höhenverhältnisses von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases eingegan-

gen werden. Sie ist in Abb. 4 gezeigt. Das Flächenverhältnis ist praktisch in einem breiten Geschwindigkeitsintervall konstant. Im Höhenverhältnis treten größere Veränderungen auf, da sich die einzelnen Höhen nach einer Kurve mit einem Maximum ändern. Das Maximum befindet sich bei dem Minimum der Kurve: HETP — Strömungsgeschwindigkeit.

Unsere Ergebnisse mit mehreren Modellgemischen zeigen, daß die durch die Änderung der obigen Parameter verursachte Wirkung praktisch dann aufgehoben werden kann, wenn die Versuchsbedingungen optimallisiert werden, wobei auch die Auswahl des Inneren Standards wichtig ist.

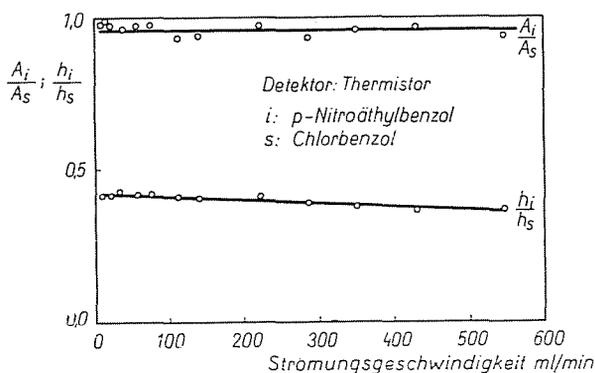


Abb. 4. Abhängigkeit des Peakflächen- bzw. Peakhöhenverhältnisses von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

Wegen der großen Vorteile und der leichteren Zugänglichkeit der Etalons verbreitet sich die Methode des Inneren Standards in der quantitativen Gaschromatographie immer mehr. Sie scheint die am besten reproduzierbare Methode zu sein. Auf der Grundlage einer mehrjährigen Anwendung in der industriellen Analyse darf festgestellt werden, daß sie nicht nur reproduzierbar, sondern auch genau ist. Für die Bestimmung der Hauptkomponente ergibt sich ein relativer Fehler von  $\pm 0,1\%$ , für Nebenprodukte beträgt er  $\pm 1-3\%$  und bei Spurenanteilen  $\pm 10\%$ .

Für eine noch weitere Verbreitung der Methode wäre es nützlich, den Einfluß der Versuchsbedingungen weiter zu klären und bekanntzugeben. In erster Linie ist für die Klärung der Fehlermöglichkeiten, die sich aus den unterschiedlichen Kennwerten der verschiedenen Detektortypen und deren Änderung bei der Veränderung der äußeren Bedingungen ergeben, noch eine umfangreiche Arbeit zu leisten.

### Zusammenfassung

Voraussetzung für die Anwendung der Methode des Inneren Standards in der quantitativen gaschromatographischen Analyse ist eine einwandfreie Trennung der Komponenten und ein lineares Verhältnis zwischen Peakfläche und Menge der zu untersuchenden Komponenten. Mit den Etalons der zu bestimmenden Verbindungen und dem Inneren Standard (dessen Siedepunkt und spezifischer Kohlenstoffgehalt den zu untersuchenden Verbindungen nahe liegen sollten) wird die relative praktische Empfindlichkeit (relative response factor) bestimmt. Durch die Zuwaage des Inneren Standards zum Komponentengemisch wird bei der Injektion auf die Säule der Volumenfehler ausgeschaltet. Geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen beeinflussen den relative response factor. Durch Bestimmung des Faktors über einen längeren Zeitraum und Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde ein Faktor erhalten, dessen Schwankungen unter  $\pm 0,1\%$  waren (Präzisionseichung). Die Anwendung dieser Methode lohnt sich besonders bei Reihenanalysen oder bei Versuchen, wo eine gute Reproduzierbarkeit erforderlich ist. Die Genauigkeit der Methode beträgt für die Hauptkomponenten  $\pm 0,1\%$ ; für die Nebenkompnenten  $\pm 1-3\%$ ; für Spuren  $\pm 10\%$ .

### Literatur

1. RAY, N. H.: J. Appl. Chem. (London) 4, 21 (1954)
2. BALLA, J.: Dissertation, TU Budapest, 1970
3. GILL, J. M. — HARTMANN, C. H.: J. Gas-Chromatog. 5, 605 (1967)
4. MIKKEISEN, L.: J. Gas-Chromatog. 5, 601 (1967)

Dr. József BALLA }  
Dr. Herbert KROSCHWITZ } H—1521 Budapest