

Kalibration des Selbstbau- Gas- chromato- graphen AS656

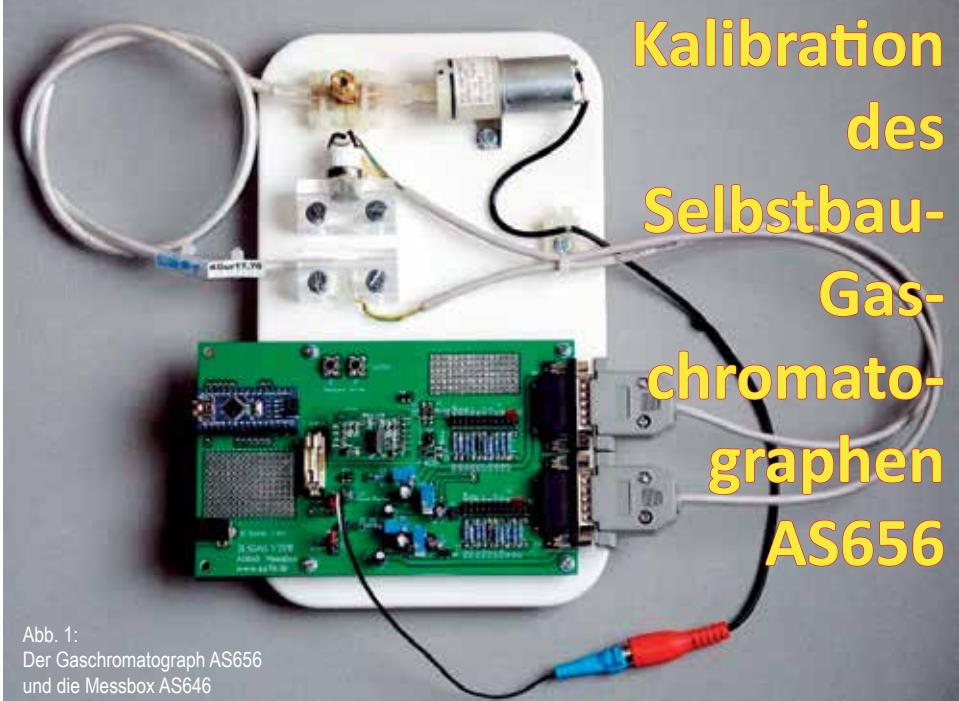


Abb. 1:
Der Gaschromatograph AS656
und die Messbox AS646

Zum Bundeskongress wurden die neuen Bausätze des Selbstbau-Gaschromatographen (GC) AS656 und der Messbox AS646 vorgestellt und im Rahmen eines Workshops aufgebaut. In Abb. 1 sind beide Bausätze vereint auf einem Frühstücksbrett („Lab-on-Brett“) zu sehen.

Der GC-Bausatz wird mit einer Trennsäule geliefert, über die sich brennbare Gase trennen lassen, wie sie in Feuerzeugen, Campingkochern oder Druckluftdosen verwendet werden. In fast allen Fällen handelt es sich hierbei um eine Mischung aus den drei Gasen Propan, i-Butan und n-Butan. Für erste Tests liegt jedem GC-Bausatz ein Gasfeuerzeug bei, dessen Gaszusammensetzung über eine professionelle Analyse bestimmt wurde. Mit diesem bekannten Gas-Standard können durch Verdünnungen eigene Kalibriergeraden erstellt werden, wenn reine Gase nicht zur Verfügung stehen. Der Gaschromatograph ist mit zwei verschiedenen Detektoren ausgestattet, die sich in ihrer Anwendung ergänzen und vielfältige Analyse-Möglichkeiten eröffnen. Als Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) dient der Wolframdraht eines Glühlämpchens. Dieser Detektor zeichnet

sich durch sein lineares Ansprechverhalten aus, ist aber nur zur Bestimmung von Hauptkomponenten einer Gasmischung geeignet (d.h. Gehalte > 0,5 % bis 100 %). Der andere Detektor nutzt den Gas-sensor MQ2, der sehr empfindlich auf oxidierbare Gase und Verbindungen (z.B. Methan, Ethan, Propan, Butane, Alkohol, Wasserstoff) reagiert. Mit diesem Detektor ist es möglich, selbst in einer millionenfach verdünnten Probe des Feuerzeug-gases die drei Hauptkomponenten nachzuweisen (d.h. Bestimmungsgrenzen liegen um 1 ppm).

Während des 31. Bundeskongresses im März 2016 in Goslar/Harz bestand die Möglichkeit, den Gaschromatographen mit drei professionell gemischten Gasproben zu testen. Es handelte sich hierbei um drei unterschiedliche Volumen-Gehalte an Propan (1 %, 5 % und 10 %) in Stickstoff. Weiterhin waren in jeder Gasflasche noch 3 % n-Butan zugemischt, die als interner Standard dienen. Einen Eindruck vom Messaufbau mit den Gasflaschen, dem Gaschromatographen, der Messbox und einem Laptop zur Datenaufnahme vermittelt Abbildung 2.



Abb.2: Drei Stahlflaschen mit professionell gemischten Gasproben zur Kalibrierung des Gaschromatographen vorne rechts.

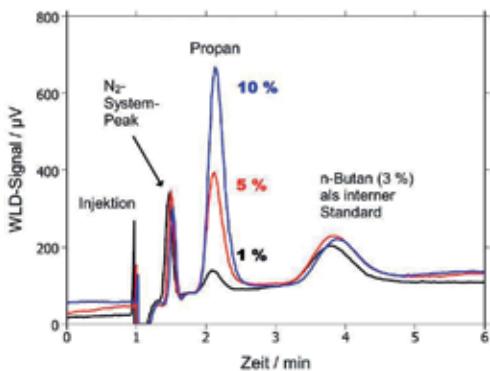


Abb.3: Chromatogramme der drei Gasmischungen (Injektionsvolumen 1 mL, Säule: KGur17.70, Wärmeleitfähigkeitsdetektor)

In Abbildung 3 sind drei chromatographische Trennungen der Gasmischungen zu sehen, die übereinandergelegt wurden. Bei der Laufzeit von 1 Minute erfolgte die Injektion von jeweils 1 mL Gasprobe. Der Druckstoß verursacht einen Ausschlag des WLD nach unten. Nach etwa einer halben Minute wird ein erstes Signal detektiert, wobei es sich hierbei um einen Systempeak handelt, der von der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der Gasprobe (reiner Stickstoff) und der mobilen Phase des GC (Raumluft) verursacht wird. Etwa eine Minute nach der Injektion erreicht Propan den

Wärmeleitfähigkeitsdetektor. In der Abbildung können deutlich die unterschiedlichen Signalhöhen der drei Mischungen erkannt werden. Als letztes Signal wird n-Butan detektiert. Da in jeder Gasflasche die gleiche Menge an n-Butan enthalten war, wird hier ein gleich hohes Signal gefunden.

Von jeder Gasmischung wurden drei Chromatogramme aufgenommen, wodurch sich Mittelwerte und statistische Aussagen zur Standardabweichung ausrechnen ließen. Eine Auswahl der erhaltenen Messdaten ist in Tabelle 1 zu finden. Die Integrale der Signale wurden mit Hilfe der Demo-Software UniChrom ermittelt, in die sich die aufgezeichneten Messdaten der Software AS-646quant importieren lassen. Die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen erfolgte dann im Anschluss in Excel.

| Kalibrier-standards | Fläche (Propan) / (mV*s) | Fläche (n-Butan) / (mV*s) |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| Mischung A 10 % Propan, 3 % n-Butan | 10819 ± 125 ($\pm 1,2\%$) | 5289 ± 269 ($\pm 5,6\%$) |
| Mischung B 5 % Propan, 3 % n-Butan | 5132 ± 201 ($\pm 3,9\%$) | 5025 ± 500 ($\pm 9,9\%$) |
| Mischung C 1 % Propan, 3 % n-Butan | 941 ± 9 ($\pm 1,0\%$) | 5386 ± 359 ($\pm 6,7\%$) |

Tabelle 1: Zusammensetzung der Gasmischungen sowie Mittelwerte und Standardabweichungen aus jeweils drei Bestimmungen

Erstellung der Propan-Kalibriergerade

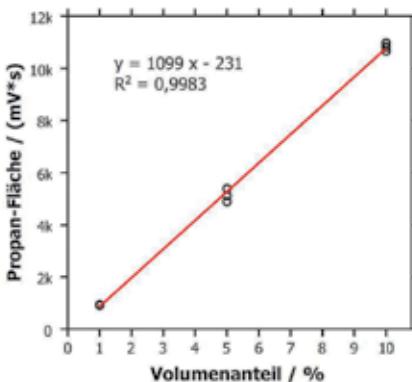


Abb.4: Auftragung der Signalflächen der neun Einzelwerte gegen die eingesetzten Propan-Gehalte

In Abb. 4 sind die neun Einzelwerte der ermittelten Signallflächen gegen die Propangehalte (in vol%) aufgetragen. Es wird eine lineare Abhängigkeit der Messwerte vom Propangehalt und ein akzeptabler Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0,9983$ gefunden. Über die ermittelte Ausgleichsgerade lassen sich nun unbekannte Propangehalte in Gasproben bestimmen.

Auswertung über n-Butan als internem Standard

Zusätzlich zur in Abbildung 4 gezeigten Kalibrierung von Propan wird über den in jeder Gasmischung gleichen n-Butangehalt auch eine andere Variante der Auswertung möglich: Statt der direkten Auftragung der Propan-Signallflächen gegen die eingesetzten Propangehalte wird jetzt das Verhältnis von Propan-zu-Butan aufgetragen. Welche Vor- und Nachteile bringt eine solche Variante? In diesem Fall wird der in jeder Probe gleich vorhandene Butangehalt als *Interner Standard* eingesetzt. Über die Verhältnisbildung der Signallflächen beider Verbindungen wird die Analyse in weiten Bereichen unabhängig vom injizierten Probenvolumen. Dies bedeutet, dass im Fall der externen Kalibrierung, wie sie in Abbildung 4 gezeigt wurde, ein massiver Messfehler auftritt, wenn das Injektionsvolumen nicht exakt stimmt. Wird beispielsweise statt 1 mL nur 0,5 mL injiziert, ist ein um 50 % kleinerer Messwert für die Zielkomponenten zu erwarten. Nutzt man hingegen einen *Internen Standard*, so wird von beiden Molekülen proportional weniger injiziert. Da über den Quotienten die absoluten Signallflächen herausfallen und nur ein Verhältniswert übrigbleibt, führt dieses Verfahren zu besseren Messwerten, wenn von variierenden Injektionsvolumen oder Matrixeffekten ausgegangen werden muss. Leider gibt es auch Nachteile, die ganz kurz angesprochen werden sollen. Zuerst muss ein geeigneter *Interner Standard* vorliegen, der selbst nicht in der Probe enthalten ist und in einer eindeutigen Menge zur Gasprobe vor der Analyse zugegeben werden muss. Weiterhin weist auch die Butanbestimmung eine Standardabweichung auf, die sich als weitere Messunsicherheit auf das Ergebnis auswirkt. Da

es verschiedene Argumente pro und contra gibt, sollte man beide Varianten testen, sofern dies technisch realisierbar ist. Werden die Verhältnisse von Propan-zu-Butan aus den neun Chromatogrammen berechnet und dann als ihre Mittelwerte gegen die Propangehalte in den Gasmischungen aufgetragen, wird eine sehr gute Linearität mit einem guten Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,9998$ erhalten.

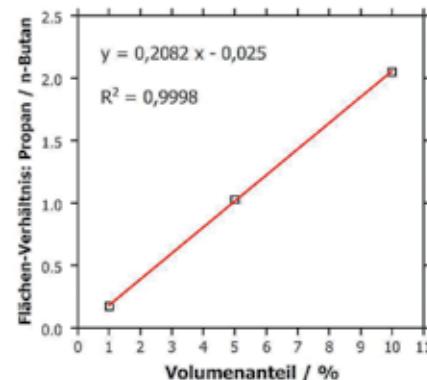


Abb. 5: Auftragung der drei Mittelwerte der Propan-zu-Butan-Verhältnisse gegen die eingesetzten Propan-Gehalte

Fazit

Es konnte mit professionell gemischten Gasproben gezeigt werden, dass sich mit dem GC-WLD Propangehalte bis herunter zu 1 vol% sicher bestimmen lassen, wobei eine lineare Ausgleichsfunktion vorliegt. Eine Gasanalyse ist in wenigen Minuten abgeschlossen und eröffnet hierdurch einen sehr interessanten Weg in die Welt der Chromatographie. Stehen Möglichkeiten zur Dosierung eines Internen Standards zur Verfügung, lassen sich verschiedene Konzepte der quantitativen Analyse (externe Kalibrierung vs. Nutzung eines *Internen Standards*) miteinander statistisch vergleichen.

**Dr. Oliver Happel,
Dr. Volker Frey DL9OBK,
Ulrich Pöggel DL5OAU**

Rückmeldungen zu eigenen Versuchen mit dem Geigerzähler, dem Photometer, dem Spektrometer, der Thermosäule, der Messbox, dem Gaschromatographen usw. sind sehr erwünscht!