

Die Berechnung von Retentionsindices mit dem Taschenrechner HP 65

Gottfried Machata

Institut für gerichtliche Medizin, chemische Abteilung, Sensengasse 2, A-1090 Wien

Calculation of Retention Indices with the Pocket Calculator HP 65

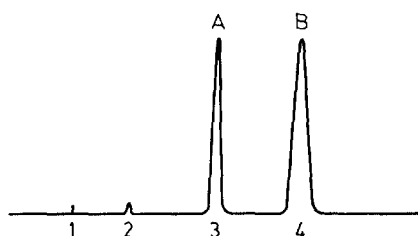
Summary. An universal measuring system for retention datas in Gas Chromatography using retention indices (RI) by Kovats is well established. The meaning of RI is explained and a simple calculation by programmable pocket calculator is proposed.

Zusammenfassung. Als universell gültiges Maßsystem der Retention in der Gaschromatographie hat sich der sogenannte Retentionsindex (RI) nach Kovats eingeführt. Der Begriff des RI wird erklärt und eine einfache Berechnung mittels programmierbarem Taschenrechner vorgeschlagen.

Key words. Gaschromatographie, Retentionsindex — Retentionsindex, Berechnung mit Taschenrechner

Für die Darstellung von gaschromatographischen Daten werden viele Zahlenangaben vorgeschlagen, von denen die wesentlichen die Retentionszeit (RT), die relative Retention (RR) und schließlich der hier behandelte Retentionsindex (RI) nach Kovats [1, 2] sind. Alle diese Angaben haben Vor- und Nachteile. Im allgemeinen muß jedoch gesagt werden, daß die Vorteile der beiden ersten Angaben, die meist mit einfacher Berechnung erkaufte werden, gering gegen die Nachteile sind. Aus diesem Grund ist man dazu übergegangen, die Retentionswerte in einem universellen Maßsystem anzugeben, das die Gewähr gibt, diese Zahlen jederzeit an anderen Geräten und in anderen Laboratorien zu reproduzieren, um auch eine unbekannte Substanz identifizieren zu können. Für jene, denen die physikalischen und mathematischen Grundlagen zur Berechnung der Retentionsindices zu kompliziert erscheinen, soll diese Arbeit Anleitung und Hilfe sein. Die ausführliche Erörterung der theoretischen Grundlagen des RI findet man in den Standardwerken über Gaschromatographie, wie zum Beispiel Kaiser [3] und speziell über den RI bei Ettre [4].

Vorerst sei in einigen Worten die Nomenklatur der Gaschromatographie, soweit sie zur Berechnung nötig ist, vereinfacht (nach Ettre) dargestellt:



1	Injektionszeitpunkt
2	Luft- oder Methanpeak
1 – 2	Totzeit t_m
1 – 3	Bruttoretentionszeit, Substanz A t_{RA}
2 – 3	Nettoretentionszeit, Substanz A t'_{RA}
1 – 4	Bruttoretentionszeit, Substanz B t_{RB}
2 – 4	Nettoretentionszeit, Substanz B t'_{RB}

Da die Totzeit in einem Gaschromatographen vom Gerät (Einlaßteil, Leitungen, Säulenfüllung, Anschlüsse, Betriebsbedingungen usw.) abhängig ist, muß sie zur Berechnung der Nettoretentionszeiten (und nur diese sind für die Rückhaltezeit maßgebend) eliminiert werden. Das Zeitintervall – auch Durchbruchzeit genannt – entspricht einer Substanz, die praktisch nicht von der Säulenfüllung zurückgehalten wird und in dieser Zeit den Weg vom Einspritzblock zum Detektor zurücklegt.

Zur Ermittlung der Totzeit benützt man üblicherweise Methan, wobei eine geringe Menge injiziert und die Zeit der Eluierung genau bestimmt wird.

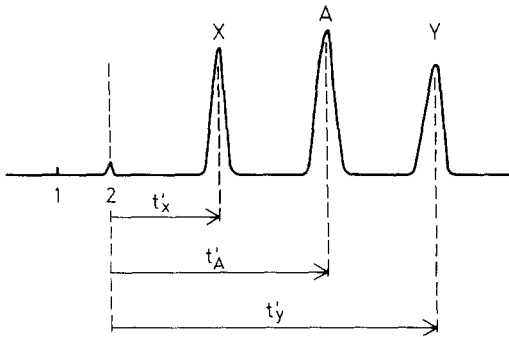
Im nachfolgenden Programm ist die Berechnung der Totzeit bereits eingebaut, so daß nur Bruttoretentionszeiten, die leicht erhältlich sind, verwendet werden. Um diese Berechnung durchzuführen, benützt man die Retentionszeiten von drei benachbarten Alkanen, die auch für die RI analysiert und vermessen werden müssen. Die Formel zur Berechnung stammt von Peterson und Hirsch [5] und lautet

$$t_m = \frac{t_x \cdot t_z - (t_y)^2}{t_x + t_z - 2 t_y}$$

t_x , t_y und t_z sind die Bruttoretentionszeiten von drei benachbarten Alkanen mit gleichen C-Differenzen, also z. B. C_{14} , C_{16} und C_{18} oder C_{14} , C_{15} und C_{16} . Die ermittelte Totzeit kann aus dem Programm über ein Register jederzeit abgerufen werden und wird zweckmäßigerweise notiert, um sich bei wiederholten Berechnungen (nach Ausschalten des Rechners) Zeit zu ersparen.

Der Retentionsindex (RI) gibt nun an, zwischen welchen n-Alkanen einer homologen Reihe eine bestimmte Substanz bezüglich ihrer Retentionszeit aufscheint, wobei die Alkane definitionsgemäß Zahlenwerte des 100-fachen ihrer Kohlenstoffanzahl haben, also Methan 100, Äthan 200, Propan 300 usw. Ein RI von 1280 bedeutet also, daß die Rückhaltezeit auf einer bestimmten Säule zwischen den Alkanen C_{12} und C_{13} liegen muß. Im angegebenen Programm werden die Bruttoretentionszeiten verwendet, die automatisch auf Nettoretentionszeiten umgerechnet werden.

Für forensische Arbeiten werden bei den Gaschromatogrammen gleichzeitig Alkanmischungen mituntersucht, von denen man einige Standardlösungen herstellt. Bewährt haben sich Mischungen von je vier Kohlenwasserstoffen, wie $C_{10} - C_{16}$, $C_{14} - C_{20}$, $C_{16} - C_{22}$ usw. Die Lösungen werden 1%ig in Aceton angesetzt, wobei wir der Einfachheit wegen nur die geradzahigen Kohlenwasserstoffe (KW) verwenden. Die heutigen GC-Geräte sind so temperaturkonstant, daß nicht bei jeder Analyse desselben Tages erneute Tests injiziert werden müssen, sondern nur fallweise zur Kontrolle. Außerdem ist die Abhängigkeit des RI von der Temperatur nur gering. Die Formel zur Berechnung der RI lautet wie folgt:



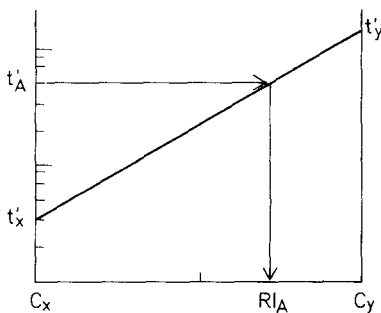
C_X	Kohlenwasserstoff mit x C-Atomen
C_Y	Kohlenwasserstoff mit y C-Atomen
A	Substanz A
t'	Nettoretentionszeiten
1	Injektionspunkt
1 – 2	Totzeit

$$RI = 100 (y - x) \cdot \frac{1}{\log \frac{t'_y}{t'_x}} \cdot \log \frac{t'_A}{t'_x} + 100 x$$

oder für die geradzahligen Kohlenwasserstoffe (KW)

$$RI = 200 \cdot \frac{1}{\log \frac{t'_y}{t'_x}} \cdot \log \frac{t'_A}{t'_x} + 100 x$$

Und gerade diese schreckerregende Formel verhindert die allgemeine Anwendung der RI obwohl die Berechnung auch graphisch nach Hupe [6] in kurzer Zeit auszuführen ist. Bei der graphischen Ermittlung trägt man auf einem halblogarithmischen Millimeterpapier auf die Ordinate die C-Zahl mal Hundert der Kohlenwasserstoffe ein und auf der logarithmisch geteilten Abszisse die Nettoretentionszeiten. Eine Inter- oder Extrapolation der RI der gesuchten Substanzen ist mit mäßiger Genauigkeit, die aber für viele Zwecke ausreicht, möglich.



RI_x	des $KW_x =$ $C_x \cdot 100$
RI_y	des $KW_y =$ $C_y \cdot 100$
t'	Nettoretention

Eine sehr genaue Methode mittels programmierbaren Kleinrechners HP 65 schlug erst kürzlich Kaiser [7] vor, die jedoch für praktische Zwecke zu umständlich erscheint. Wir verwenden seit langem ein Programm, das im Anhang angeführt ist und drei oder vier geradzahlige Kohlenwasserstoffe zur Vermessung benötigt. Nach manueller oder Integrationsbestimmung der Retentionszeiten dauert die Ermittlung der RI nur Sekunden.

Praktisch gesehen geht man so vor, daß man die Bruttoretentionszeiten der Kohlenwasserstoffe (mindestens drei Substanzen) und der gesuchten Substanz sorg-

fältig ermittelt und ebenso wie die berechnete Totzeit in eine Tabelle einträgt. Dann wird der Mittelwert der Retentionsindexgeraden berechnet und ebenfalls notiert. Die Berechnung der RI der Substanzen erfolgt unter Benützung des zunächst liegenden Kohlenwasserstoffes als Bezugssubstanz. Solange der Rechner nicht ausgeschaltet wurde, ist die Totzeit über RCL 6 und der Mittelwert der Steigung der Geraden über RCL 5 abzurufen. Nach Ausschalten des Rechners und wieder in Betrieb Setzen können diese beiden Werte auf STO 6 und STO 5 eingegeben werden, um ein erneutes Berechnen einzusparen. Dies gilt natürlich nur für dieselben gas-chromatographischen Bedingungen.

Rechenvorgang

OFF ON (Einschalten)

RUN

Magnetkarte einlesen

t_x (Bruttoretentionszeit des Kohlenwasserstoffes X eintasten)

A drücken

t_y (KW_y) eingeben

R/S drücken

t_z (KW_z) eingeben

R/S drücken

Totzeit ablesen und notieren (über RCL 6 abrufbar, über STO 6 einzugeben)

t_y (KW mit längerer Bruttoretentionszeit eintasten)

B drücken

t_x (KW mit kürzerer RT eintasten)

R/S drücken

Beliebig oft wiederholen je nach Anzahl der ausgemessenen Kohlenwasserstoffe, also zum Beispiel bei 4 KW für die Paare $C_{14} - C_{12}$, $C_{16} - C_{14}$ und $C_{18} - C_{16}$. Wenn alle Paare eingegeben sind, C drücken und den Mittelwert der Steigung notieren. Dieser Wert kann über RCL 5 jederzeit abgerufen oder über STO 5 eingegeben werden.

t_A (Bruttoretentionszeit der Substanz A eintasten)

D drücken

t_x RT des am nächsten liegenden Kohlenwasserstoffes eintasten

R/S drücken

C-Anzahl mal Hundert für den Kohlenwasserstoff X eintasten (zum Beispiel C_{16} 1600)

R/S drücken

RI ablesen.

Für 30 Retentionsindices in einer Tabelle bei gleichen Bedingungen werden für die Berechnung nicht mehr als 15 Minuten benötigt. Für eine Einzelbestimmung sind maximal fünf Minuten anzusetzen, wenn die Integrationswerte notiert sind. Sollte das Schreiben der Programme für die Magnetkarte zu kompliziert erscheinen, so kann die fertige Programmkarte auch bezogen werden.

Der Kleinrechner HP 65 arbeitet mit dem System der umgekehrten polnischen Notation. Für Rechner mit anderen Systemen lassen sich die Programmschritte leicht umändern. Ein entsprechender Programmablauf kann ebenfalls angefordert werden.

Programm

<i>Eingabe</i>	<i>Anzeige</i>	<i>Bemerkungen</i>
f		
PRGR		
LBL	23	
A	11	Eingabe t_x (Bruttozeiten)
STO1	33 01	
R/S	84	Eingabe t_y
STO 2	33 02	
R/S	84	Eingabe t_z
STO 3	33 03	
RCL 1	34 01	
RCL 3	34 03	
x	71	
RCL 2	34 02	
ENTER	41	
x	71	
-	51	
RCL 1	34 01	
RCL 3	34 03	
+	61	
RCL 2	34 02	
2	02	
x	71	
-	51	
÷	81	
STO 6	33 06	
RTN	24	Totzeit
LBL	23	
B	12	Eingabe t_y
RCL 6	34 06	
-	51	
R/S	84	Eingabe t_x
RCL 6	34 06	
-	51	
÷	81	
f	31	
log	08	
g	35	
1/x	04	
2	02	
0	00	
0	00	
x	71	
STO	33	
+	61	
4	04	
g	35	
DSZ	83	
RTN	24	Steigung der RI-Geraden
LBL	23	
C	13	
RCL 4	34 04	
RCL 8	34 08	

Programm (Fortsetzung)

CHS	42	
÷	81	
STO 5	33 05	
RTN	24	Mittelwert der Steigung der RI-Geraden
LBL	23	
D	14	Eingabe t_A
RCL 6	34 06	
—	51	
R/S	84	Eingabe t_X
RCL 6	34 06	
—	51	
÷	81	
f	31	
log	08	
RCL 5	34 05	
x	71	
R/S	84	Eingabe $C_X \cdot 100$
+	61	
RTN	24	Retentionsindex

Literatur

1. Kovats, E.: Gaschromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: RI aliphatischer Halogenide, Alkaloide, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta* **41**, 1915 (1958)
2. Kovats, E.: Zusammenhänge zwischen Struktur und gaschromatographischen Daten organischer Verbindungen. *Z. anal. Chem.* **181**, 351 (1961)
3. Kaiser, R.: Chromatographie in der Gasphase. Bibl. Institut Mannheim 1969
4. Ettre, L. S.: Das Retentionsindex-System, seine Anwendung zur Identifizierung von Substanzen und Charakterisierung von flüssigen Phasen. *Chromatographia* (Basel) **6**, 525 (1973)
5. Peterson, M. L., Hirsch, J.: A Calculation for Locating the Carrier Gas Front of a Gasliquid Chromatogram. *J. Lipid Res.* **1**, 132 (1959)
6. Hupe, K. P.: A Nomogram for the Determination of the Retention Index. *J. Gaschromat.* **3**, 12 (1965)
7. Kaiser, R. E.: Rechnerhilfe in der Gaschromatographie. I. Präzise Retentionsindices aus Bruttoretentionszeiten. *Chromatographia* (Basel) **7**, 251 (1974)

Eingegangen am 18. Juni 1976

Angenommen am 10. Januar 1977