

Organisiert von der Fachgruppe „Analytische Chemie“ der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Gas Chromatography Discussion Group under the auspices of the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum fand diese Tagung zugleich als 41. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vom 13. bis 16. Juni 1962 in Hamburg statt.

Aus den Vorträgen:

## Programmierte Tieftemperatur-Gaschromatographie

F. Baumann, R. F. Klaver und J. F. Johnson, Richmond, Calif./USA

Es wurde ein programmierter Tieftemperatur-Gaschromatograph beschrieben, welcher mit flüssigem Kohlendioxyd als Kühlmittel arbeitet. Das flüssige Kohlendioxyd wird durch ein Ventil in den Kolonnen-Thermostaten injiziert. Das Kühlsystem ist über ein elektromagnetisches Ventil mit einem Temperaturkontrollgerät verbunden, das eine lineare Programmierung des Kolonnen-Thermostaten von  $-75$  bis  $400^{\circ}\text{C}$  gestattet.

Der Tieftemperaturbereich läßt sich bei der Gaschromatographie mit programmierter Temperatur ausgezeichnet benützen. Proben, die Gase enthalten und einen weiten Siedepunktsbereich überstreichen, lassen sich bequem analysieren. Die Möglichkeit, fixierte Starttemperaturen unterhalb und in der Nähe der Umgebungstemperatur zu erhalten, führt bei der programmierten Gaschromatographie zu besser reproduzierbaren Retentionszeiten. Die Kohlendioxyd-Kühleinrichtung läßt sich auch zur raschen Abkühlung der Kolonnen benützen.

Als flüssige Phase haben sich Silicon-Polymere am besten bewährt. General Electric Silicon-Öl SF-96 (50) läßt sich von  $-60$  bis  $+270^{\circ}\text{C}$  benützen. Polare flüssige Phasen, die sich bei tiefen Temperaturen verwenden lassen, sind Dow Corning Fluorsilicon-Öl QF 1-0065 ( $-20$  bis  $+220^{\circ}\text{C}$ ) und General Electric Nitrilsilicon-Öl XF-1112 ( $-40$  bis  $+200^{\circ}\text{C}$ ).

Untersuchungen, bei denen man den großen Temperaturbereich dieses Instruments ausnützte, zeigen, daß die Retentionstemperatur mit dem Siedepunkt besser zusammenhängt als mit der Kohlenstoff-Zahl. Es wurden Methoden zur Anbringung von Druck-Korrekturen bei der Berechnung von Retentionstemperaturen dargelegt. Ferner wurden Verfahren gezeigt, mit denen man die aus isothermen Daten erhaltenen Parameter zur Berechnung von Retentionstemperaturen verwenden kann, und auf homologe Reihen normaler Paraffine, Aromaten und primärer Alkohole angewandt.

## Reaktions-Gaschromatographie

F. Drawert, Siebeldingen/Pfalz

Eine besondere gaschromatographische Aufgabe ist die Untersuchung biologischer, wäßriger und hinsichtlich der Konzentration einzelner Komponenten stark verdünnter Lösungen. Die Reaktions-Gaschromatographie löst solche Schwierigkeiten (z. B. quantitative Analyse von Alkoholen im Promille-Bereich) durch definierte chemische Reaktionen, die in Reaktoren vor oder nach der analytischen Trennsäule durchgeführt werden [1]. Blut-Alkohol etwa, wird mit Hilfe von speziellen Reaktoren aus 0,01 bis 0,01 ml nativem Blut in wenigen Minuten quantitativ als Äthylen bestimmt. Fettsäuren können in einem entsprechenden Reaktor quantitativ verestert und als Fettsäureester getrennt und analysiert werden. Zur gaschromatographischen Analyse schwach radioaktiver,  $^{14}\text{C}$ -markierter Fraktionen aus biologischem Material dient eine Kombination aus einem Gaschromatographen mit üblichem Detektor und einem Proportional-Durchfluß-Zählrohr. Hier kann im Wasserstoff-Strom gearbeitet werden. Die gas-

[1] Angew. Chem. 72, 555 (1960).

chromatographisch getrennten Fraktionen werden nach Registrierung und Verlassen des Gaschromatographen in einem Raney-Nickel-Ofen zu Methan gecrackt und anschließend die Impulswerte im Durchfluß bestimmt. In einer Versuchsanordnung, bestehend aus Reaktoren, einem Gaschromatographen und einem Detektorsystem für  $^{14}\text{C}$ -Verbindungen, lassen sich auch die Eigenschaften von Hydrierkatalysatoren bei verschiedenen Temperaturen sehr gut untersuchen.

Häufig finden in den der analytischen Trennsäule vorgeschalteten Injektions- und Verdampfungssystemen schon Substanzumwandlungen in beträchtlichem Umfang statt und es ist besser, komplexe Gemische vor der Gaschromatographie aufzutrennen oder mit Hilfe der Reaktions-Gaschromatographie überschaubaren chemischen Reaktionen zu unterwerfen.

## Massenspektrometrische Identifizierung in der Gaschromatographie mit Kapillarsäulen

D. Henneberg und G. Schomburg, Mülheim/Ruhr

Die Zuordnung einzelner Komponenten von Gemischen, die in Kapillarsäulen trennbar sind, ist mit Hilfe eines Massenspektrometers möglich. Ein Massenspektrometer als Detektor liefert eine strukturspezifische Anzeige und ist anwendbar auf praktisch alle chromatographierbaren Substanzklassen. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise einer Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer wird dem Massenspektrometer fortlaufend ein Teil des Eluates zugeführt. Da sich beim Durchgang eines Peaks die Konzentration im Trägergas zeitlich ändert, muß das Massenspektrum sehr schnell, etwa in  $1/10$  sec, durchfahren werden. Die zur Identifizierung nötigen Daten des Massenspektrums bekommt man aber auch bei dem Verfahren mit fester Masseneinstellung. Diese Methode wurde an einem komplizierten Gemisch, einem Benzinschnitt, demonstriert.

Das Massenspektrometer ist während eines ganzen Chromatogramms auf eine bestimmte Masse fest eingestellt. Es schreibt in einem „Massenchromatogramm“ jeden Peak mit einer Empfindlichkeit, die sich für die eingestellte Masse aus dem Massenspektrum der jeweiligen Substanz ergibt. Die Konzentration eliminiert man mit Hilfe eines parallel laufenden unspezifischen Detektors.

Zur Identifizierung braucht man meist 3 bis 12 Massenchromatogramme von verschiedenen ausgewählten Massen. Die Empfindlichkeiten aus mehreren Massenchromatogrammen setzt man zu einem Relativspektrum zusammen und vergleicht dieses mit Eichspektren.

Eine Zuordnung zu Stoffklassen gelingt bereits mit 1 bis 3 Massenchromatogrammen, wie durch Einstellung auf die für Alkylbenzole charakteristische Masse 91 gezeigt wurde.

Aus einem Gemisch von über 70 Komponenten (Paraffine, Aromaten, Spuren Cycloparaffine) wurden 37 identifiziert, die zusammen 97–98 % der Mischung ausmachen. Hier zeigte sich der besondere Vorteil der Methode mit fester Masseneinstellung bei der Spurensuche und bei teilweisen Überlagerungen von Peaks.

## Über die nichtlineare ideale Chromatographie und die Möglichkeiten einer linearen Gas-Feststoff-Chromatographie

J. F. K. Huber und A. J. M. Keulemans, Eindhoven

Die Vortr. weisen auf einige Bedingungen hin, die für eine hohe Trennwirksamkeit notwendig sind. Ein Vergleich der Gas-Flüssig-Chromatographie und der Gas-Feststoff-Chromatographie im Hinblick auf die Erfüllung dieser Grundvoraussetzungen führt zum Schluß, daß eine hohe Trennleistung in beiden Fällen erreichbar sein muß. Als Vorteile der Gas-Feststoff-Chromatographie wurde die Nicht-

flüchtigkeit der stationären Phase herausgestellt, was für das Arbeiten bei höheren Temperaturen und den Nachweis kleiner Spurenbestandteile wichtig ist. Als Nachteile wurde auf eine eventuelle katalytische Wirksamkeit des Adsorbens und die nicht einfache Reproduzierbarkeit der Adsorptionseigenschaften einer Feststoffoberfläche hingewiesen.

Die Theorie der idealen Chromatographie wurde auf die Eluierungstechnik mit kleinen Probemengen angewendet und der Einfluß der Art der Adsorptionsisothermen auf die Peakformen, und damit auf die Trennung, untersucht. Es zeigte sich, daß die experimentellen Ergebnisse unter bestimmten Arbeitsbedingungen durch diese vereinfachende Theorie gut wieder gegeben werden. Daraus ergibt sich ein einfaches, schnelles und genügend genaues Verfahren zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen im Bereich kleiner Konzentrationen.

Ferner wurde über die Bereitung eines Adsorbens durch thermische Behandlung von Kieselgel berichtet, an dem Kohlenwasserstoffe noch bei niedriger Temperatur und bis zu genügend hohen Konzentrationen eine praktisch lineare Isotherme geben. Die Trennwirkung einer mit derartigem Material gefüllten Kolonne ist einer guten Gas-Flüssig-Chromatographie - Kolonne gleicher Abmessungen ebenbürtig.

### Spurenanalyse mittels Gas/Feststoff-Chromatographie

F. H. Huyten, G. W. A. Rijnders und W. van Beersum, Amsterdam

Bei der Gas/Flüssigkeit-Chromatographie werden die Unregelmäßigkeiten der Basislinie weitgehend vom Dampfdruck der Trennungsfüssigkeit bestimmt. Im Prinzip wäre daher die erreichbare Detektionsgrenze bei der Gas/Feststoff-Chromatographie besser als bei der Verwendung der Gas/Flüssigkeit-Chromatographie.

Unter Verwendung von Aluminiumoxyd als Trennungsmittel, das in seiner Adsorptionsfähigkeit vermindert war, wurden mit Hilfe des sehr empfindlichen Flammenionisationsdetektors ohne stufenweise Vorkonzentration (Anreicherung) Spurenanalysen der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe (bis zu  $C_6$ ) in Konzentrationen von 100 - 0,01 ppm durchgeführt. Dabei wurden die Probemischungen in einem sog. dynamischen Verdünnungsgerät aufbereitet, mit dem sich eine Verdünnung von 1:10<sup>8</sup> reproduzierbar erzielen läßt.

Bei der Analyse von Acetylen ergaben sich durch Nichtumkehrbarkeit der Adsorption Schwierigkeiten, die aber durch eine Vorbehandlung der Säule mit Acetylen behoben werden konnten. Die Versuchsanordnung sowie ein Brenner spezieller Konstruktion ermöglichen es, verschiedene Trägergase zu verwenden, darunter auch Luft, was besonders im Zusammenhang mit Fragen der Luftverunreinigung interessant sein dürfte.

Die Trennfähigkeit der Säulen konnte lange Zeit dadurch konstant gehalten werden, daß man das Trägergas mit Wasser sättigte. Es erwies sich als möglich, bei einer Analysendauer von 10 bis 30 Minuten eine Detektionsgrenze von wenigen Tausendstel ppm der in der Probe enthaltenen Komponenten zu erreichen.

### Rationelle Integrationsverfahren für die Gaschromatographie durch neue Gerätekombinationen

H. Kelker, H. Rohleder und O. Weber, Höchst

Für quantitative gaschromatographische Analysen ist der Integrationsschritt fast immer unerläßlich. Daher erschien dessen Rationalisierung wichtig. Bei den bisher üblichen Integrationsverfahren haben Übertragungsglieder, z. B. das Folgepotentiometer im Kompensographen, eine in mancher Hinsicht begrenzende, verzögernde und u. U. genauigkeitsmindernde Wirkung. Außerdem ist der Integrationsprozeß zeitlich an den Trennprozeß gebunden. Die vorliegende Lösung des Problems unterscheidet sich davon in folgenden Punkten:

a) Verwendung eines Analog-Digital-Umsetzers (Hewlett-Packard Co., „Dymec“, Typ DY 2210) an der Quelle der

Meßspannungen (Flammenionisationsdetektor, auch für Wärmeleitfähigkeitszelle prinzipiell möglich). Dadurch werden höhere Genauigkeit, Erweiterung des Meßbereichs und ausgezeichnete Linearität erreicht und Bereichumschaltungen vermieden. Der Umsetzer gibt eine dem zeitlich veränderlichen Gleichspannungssignal proportionale Impulsfrequenz ab.

b) Speicherung der vom Umsetzer gelieferten Impulschromatogramme auf handelsübliches Magnetband. Dadurch wird größere Freiheit und insbesondere zeitliche Unabhängigkeit vom Trenn- und Detektionsprozeß erzielt und eine rationelle, zentrale Auswertung mehrerer, unabhängig voneinander aufgenommener Chromatogramme möglich.

c) Auswertung der Magnetbänder. Übertragung der gespeicherten Impulse auf einen elektronischen Zähler ergibt den Integrationsprozeß. Ein Grenzwertfühler und ein Maximum-Minimum-Fühler starten bzw. begrenzen den Integrationsvorgang. Beide Fühler arbeiten voll digital und unterscheiden sich so von ähnlich arbeitenden Systemen, die hierfür „analoge“ Glieder verwenden. Der Integrationsprozeß wird mit einer Retentionszeit-Messung verknüpft.

d) Auf eine zweite Tonbandspur wird, gleichlaufend mit dem Detektionsvorgang, ein 100 Hz-Signal gegeben, das als Maß für die Retentionszeiten bei der Auswertung verwendet wird: eine „logische Schaltung“ bewirkt, daß jeweils im Peakmaximum die entsprechende Zeitmarke aufgenommen und von einem Drucker (\*ADDO X-41 E) ausgedruckt wird. Nach Wiedererreichen des Grenzwertes oder beim Durchlaufen eines Minimums werden in ähnlicher Weise die Integralwerte (Flächen) gedruckt. Diese Schaltung bewirkt insbesondere, daß die beiden Zählwerke für Retentionszeiten und für Peakflächen sinngemäß angesteuert werden. Bei der Auswertung von Tonbändern können die Zeitimpulse sowohl vorwärts wie rückwärts gezählt werden, was Vorteile beim Auswerten bietet.

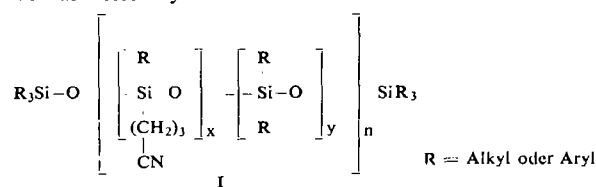
e) Mit Hilfe eines XY-Nachlaufschreibers können auch normale Papierstreifen-Chromatogramme ausgewertet, d. h. planimetriert werden. Man setzt die vom Nachlaufschreiber gelieferte Gleichspannung mit dem unter a) erwähnten Gerät in gleicher Weise um und wertet aus, indem man die Ausgangsfrequenz dem Zähler und Drucker zuführt. Für diese Art der Auswertung benötigt man zusätzlich lediglich den Nachlaufschreiber. Bewährt hat sich bisher ein solcher mit magnetischem Kopf.

Die gesamte Anlage ist billig, da kommerzielle Digital-Bausteine [\*], Umsetzer, Tonbandgeräte und Drucker verwendet werden. Für das Aufnahmesystem werden ca. 4400.- DM, für das zentrale Auswertesystem ca. 10000.- DM benötigt. Die Auswerteeinheit für tintengeschriebene Chromatogramme kostet zusätzlich ca. 14000.- DM.

### Neue polare Trennflüssigkeiten mit abstufbaren Selektivitätskoeffizienten

H. Rotzsche, Radebeul-Dresden

Die vielfach in der Gas-Chromatographie als Trennflüssigkeiten verwendeten Siliconöle sind infolge ihrer geringen Polarität meist nur wenig selektiv. Durch Einführung von Cyanalkylgruppen in die Siliconmolekel konnten Polarität und Selektivität beträchtlich erhöht und durch Abstufung des Verhältnisses x : y in I



zwischen den Grenzen x = 0 (II) (herkömmliches Siliconöl, z. B. DC 703, MS 550, OE 4011 usw.) und y = 0 (V) (stark polares Siliconöl, das z. B. in einer 1,5-m-Säule Naphthalin

[\*] „Estacord“-Bausteine der Fa. Akkord-Radio, Herxheim/Pfalz.