

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°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}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-

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}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-

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