

flüchtigkeit der stationären Phase herausgestellt, was für das Arbeiten bei höheren Temperaturen und den Nachweis kleinsten 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. Huyten, G. W. A. Rijnders und W. van Beersum, Amsterdam

Bei der Gas/Flüssigkeit-Chromatographie werden die Unregelmäßigkeiten der Basislinie weitgehend vom Dampfdruck der Trennungsflüssigkeit 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 Trenngussmittel, das in seiner Adsorptionsfähigkeit vermindert war, wurden mit Hilfe des sehr empfindlichen Flammenionisationsdetektors ohne stufenweise Vorkonzentration (Anreicherung) Spurenanalysen der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe (bis zu C₆) in Konzentrationen von 100-0,01 ppm durchgeführt. Dabei wurden die Probemischungen in einem sog. dynamischen Verdünnungsgerät aufbereitet, mit dem sich eine Verdünnung von 1:10⁸ 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 Versuchsausrüstung 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 Tausendsteln ppm der in der Probe enthaltenen Komponenten zu erreichen.

Rationelle Integrationsverfahren für die Gaschromatographie durch neue Geräteteilungen

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 Bereichsumschaltungen 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 rationellere, 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 unterschieden 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.

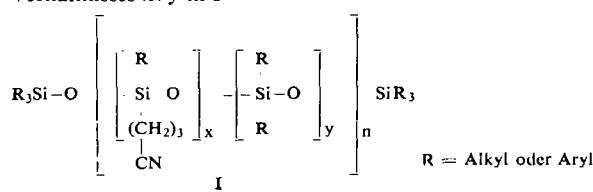
e) Mit Hilfe eines XY-Nachlaufschreibers können auch normale Papierstreifen-Chromatogramme ausgewertet, d. h. planimetriert werden. Man setzt die vom Nachlaufschreiber gelieferte Gleichspannung mit dem unter a) erwähnten Gerät in gleicher Weise um und wertet aus, indem man die Ausgangsfrequenz dem Zähler 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 abstuften 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 Siliconmoleküle kann die Polarität und Selektivität beträchtlich erhöht und durch Abstufung des Verhältnisses x:y in I



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

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