

## 270. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen

### Teil 2: Präzisions-Gas-Chromatograph<sup>1)</sup>

von P. Tóth<sup>2)</sup>, E. Kugler und E. Kováts

(5. X. 59)

Für eine Reihe von Untersuchungen wurde ein Gas-Chromatograph benötigt, der es erlaubt, jene Variablen, welche auf die Bestimmung der uns interessierenden charakteristischen Grösse (Retentionsindex<sup>1)</sup>) einen Einfluss haben, über eine längere Zeitspanne möglichst konstant zu halten. Wird dieser Forderung Genüge getan, so reduziert sich die Auswertung der Gas-Chromatogramme beträchtlich, da die andernfalls nötige separate Eichung jedes einzelnen Chromatogrammes wegfällt.

Um abschätzen zu können, in wie engen Grenzen die obengenannten Variablen konstant gehalten werden müssen, wurde zunächst die im Anhang angegebene Varianzanalyse ausgeführt. Aus ihr ergibt sich, dass das Retentionsvolumen – der Retentionsindex ist eine aus dem Retentionsvolumen abgeleitete Grösse – dann auf  $\pm 1\%$  reproduziert werden kann, wenn die drei Grössen:

$$\begin{aligned}T_K &= \text{Temperatur der Kolonne} \\T_S &= \text{Temperatur des Strömungsmessers} \\p_Q &= \text{Druck der Trägergas-Quelle}\end{aligned}$$

im Laufe der Messreihe um kleinere Beträge als

$$T_K: \pm 0,1^\circ, T_S: \pm 0,4^\circ, p_Q: \pm 0,5\%$$

vom Sollwert abweichen, vorausgesetzt, dass die Frequenz der Speisespannung weniger als 0,5% um den Mittelwert schwankt. Von ihr hängt die Papiergeschwindigkeit des angeschlossenen Schreibgerätes ab.

Das Retentionsvolumen und damit der Retentionsindex ist im Bereiche der Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes unabhängig von der Konzentration der Substanz im Eluenten. Deshalb ist es wünschenswert, mit möglichst kleinen Substanzmengen zu arbeiten, um so mehr als bei der Verwendung einer Wärmeleitfähigkeitszelle als Detektor unter solchen Bedingungen der Zusammenhang zwischen Konzentration und Detektorsignal linear ist, vorausgesetzt, dass das elektrische Verstärker-System auch linear arbeitet. Bei solchen Konzentrationen ist der Zusammenhang zwischen der reziproken Wärmeleitfähigkeit des Eluenten und seinem Gehalt an Substanz linear.

Die Apparatur wurde bei der Aufstellung von Tabellen gas-chromatographischer Daten, zur Charakterisierung und Identifikation unbekannter Substanzen und für präparativ gas-chromatographische Arbeiten verwendet, worüber in nachfolgenden Arbeiten berichtet werden soll.

Mit Hilfe der in Abschnitt 1 beschriebenen Apparatur konnten die experimentellen Bedingungen wie folgt geregelt werden: die Kolonnentemperatur auf  $\pm 0,15^\circ$ ;

<sup>1)</sup> Teil 1: E. Kováts, *Helv.* **41**, 1915 (1958).

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: CONTRAVES AG., Zürich.

die Temperatur des Strömungsmessers auf  $\pm 0,5^\circ$ . Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases wich während eines Arbeitstages weniger als 0,5% vom Sollwert ab. Der Fehler der Retentionsvolumina wies bei gleichbleibenden chromatographierten Mengen für zwei aufeinanderfolgende Chromatogramme einen sehr niedrigen Wert auf (unter 0,1%). Die Abweichungen während eines Arbeitstages lagen unter  $\pm 0,6\%$ .

Die Empfindlichkeit des Detektorsystems wurde am Beispiel des Decans bei  $170^\circ$  ermittelt. Somit beträgt die unterste nachweisbare Konzentration von Decan in Helium 60 p.p.m. (vgl. Anhang). An der niedrigsten Empfindlichkeitsstufe konnte eine höchste Konzentration von 68000 p.p.m. (6,8%) noch angezeigt werden.

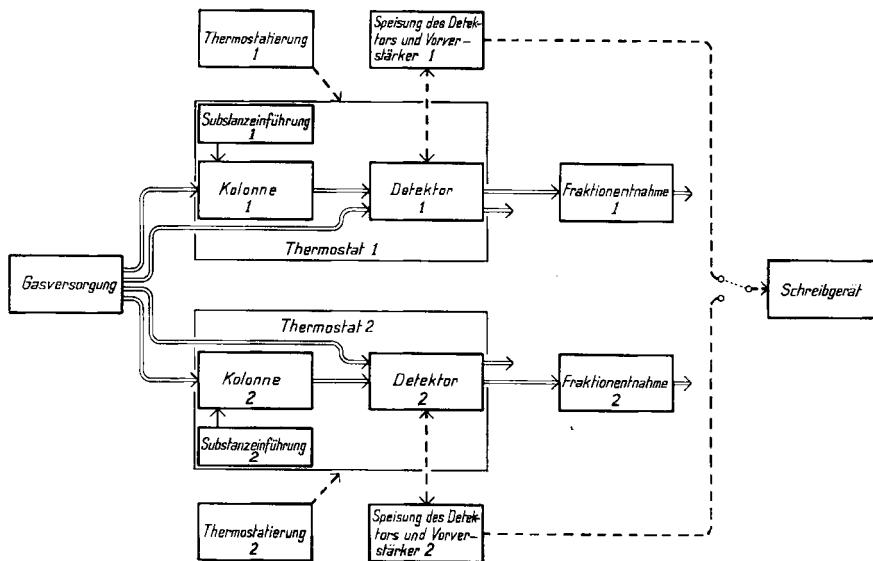


Fig. 1

### 1. Beschreibung der Apparatur<sup>3)</sup>

Das Blockscha der Fig. 1 zeigt die prinzipielle Anordnung des Chromatographen, der aus zwei getrennten Kolonnen und Detektorsystemen besteht, die jedoch mit einer gemeinsamen Gasversorgung und einem gemeinsamen Registrierinstrument versehen sind.

**11. Gasversorgung.** In Fig. 2 ist das Gasversorgungssystem schematisch dargestellt. Das Trägergas wird einer Bombe entnommen und durch eine Reduzierstation [Re], zwei Magnetventile [M<sub>1</sub>] und [M<sub>2</sub>] und schliesslich durch eine mit «molecular sieves»<sup>4)</sup> gefüllte Patrone [P] in eine Pufferbombe [B] von etwa 30 l Inhalt geleitet. Der Druck in dieser Bombe wird mittels eines an die Bombe angeschlossenen Quecksilber-Kontaktmanometers [Q<sub>3</sub>] bei ca. 900 Torr über ein Relais<sup>5)</sup> die zwei in Serie geschalteten Magnetventile [M<sub>1</sub>] und [M<sub>2</sub>] betätigt. An der Pufferbombe werden vier Leitungen angeschlossen, welche zu den zwei Kolonnen (Meßstrom) [Me<sub>1</sub>] und [Me<sub>2</sub>] bzw. direkt zu den Referenzseiten der beiden Detektoren (Referenzstrom) [Re<sub>1</sub>] und [Re<sub>2</sub>] führen. Der Meßstrom wird mit einem Feindosierhahn [H<sub>1</sub>] bzw. [H<sub>2</sub>] reguliert; seine Geschwindigkeit wird mit einem Strömungsmesser gemessen. Das Manometer dieses Strömungsmessers misst den Druckanfall an einer mit Glasperlen<sup>6)</sup> beschickten Kolonne<sup>1)</sup>. Je nach Einstellung des Dreiweg-

<sup>3)</sup> Alle Symbole in eckigen Klammern beziehen sich auf eine Figur.

<sup>4)</sup> «Molecular sieves» LINDE, UNION CARBIDE CO.

<sup>5)</sup> Kontaktschutz-Relais der Firma ELESTA AG., Bad Ragaz, Typ KS 11 B.

<sup>6)</sup> Siebfraktion: 100–120  $\mu$ .

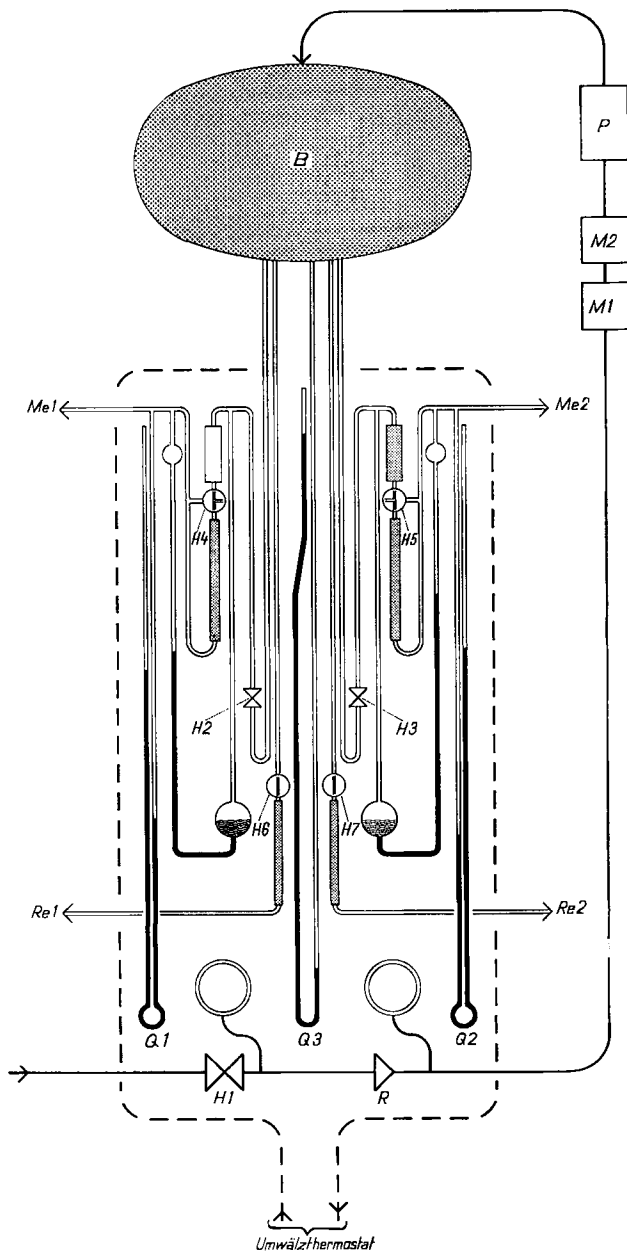


Fig. 2

hahns  $[H_4]$  bzw.  $[H_5]$  können wahlweise zwei solche Kolonnen in Serie oder nur eine Kolonne als Messwiderstand gebraucht werden. Als Manometerflüssigkeit dient Tetraäthylenglykol-dibutyläther. Der Referenzstrom  $[Re_1]$  bzw.  $[Re_2]$  fließt durch eine ähnliche, mit Glasperlen gefüllte, dünne Kolonne von sehr hohem Strömungswiderstand, so dass sich die Geschwindigkeit dieses Stromes auf einen niedrigen, konstanten Wert einstellt (ca. 10 ml/min). Der Druckabfall in der

gas-chromatographischen Kolonne wird mit Hilfe eines Quecksilbermanometers  $[Q_1]$  bzw.  $[Q_2]$  gemessen. Die Geschwindigkeit der Gasströme hängt von der Temperatur des Gasversorgungssystems ab (infolge Änderungen der Dichte des Quecksilbers im Kontakt-Manometer  $[Q_3]$  und der Viskosität des Gases). Deshalb sind die in Fig. 2 mit der gestrichelten Linie eingefassten Teile auf eine Aluminiumplatte montiert, welche mit Hilfe eines Umwälzthermostaten<sup>7)</sup> auf  $25^\circ \pm 0,2^\circ$  thermostatiert wird. Mit dieser Anordnung weicht die Geschwindigkeit während 100 Std. weniger als 0,5% vom Sollwert ab.

12. Kolonnensystem (Fig. 3). Kolonne, Detektor [D] und Substanzzuführung [SE] sind auf einer gemeinsamen, thermostatierten Grundplatte [GP] montiert, welche mit einer Mineralwolle<sup>8)</sup> gefüllten doppelwandigen Isolierhaube [IH] gedeckt ist. Zwischen den beiden Hälften der

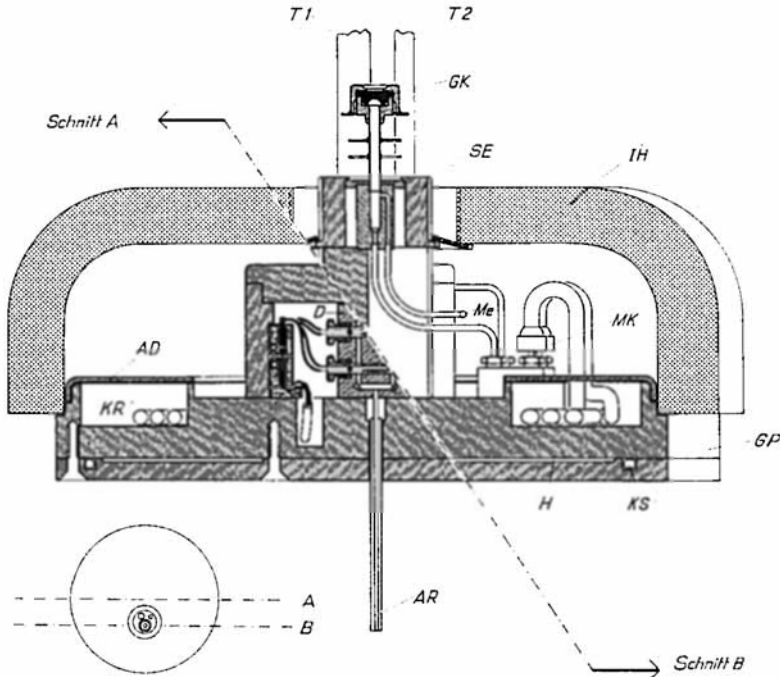


Fig. 3

geteilten Grundplatte ist eine sternförmig angeordnete flache Heizung (1000 W) [H] sowie eine Kühlspirale [KS] eingepresst. Die Temperatur der Platte wird mit Hilfe eines Kontaktthermometers [T1] über ein Kontaktschutzrelais<sup>5)</sup> auf ca.  $\pm 0,15^\circ$  konstant gehalten. An einem Kontrollthermometer [T2] kann die Temperatur der Kolonne auf  $0,05^\circ$  genau abgelesen werden. Die zu chromatographierende Probe wird mit Hilfe einer Injektionspritze durch eine Gummikappe [GK] in den Gasstrom eingeführt. In der Ausfräsung der Grundplatte [GP] befindet sich der mit einem Aluminiumdeckel [AD] verschlossene Kolonnenraum [KR]; in diesem kann eine im Maximum 1000 cm lange Kolonne von äusserem Durchmesser 0,8 cm untergebracht werden. Die Kolonne wird an den Gasaustritt der Substanzzuführung bzw. an den Detektor mit Hilfe von Metall-Kugelschleifen [MK] angeschlossen. Die Gase werden aus dem Detektor in einem silbernen Rohr [AR] ins Freie geführt, um Abkühlung des Eluenten und eine dadurch hervorgerufene, frühzeitige Kondensation im Austrittsrohr der eluierten Substanzen zu vermeiden. Die elektrischen Leitungen sowie die Gasleitungen sind in Bohrungen der Grundplatte [GP] verlegt.

<sup>7)</sup> Ultra-Thermostat Type NB der Firma COLORA GMBH., Lorch/Württemberg.

<sup>8)</sup> Lanisol der Firma K. WERNER ISOLIERWERK AG., Zürich.

**13. Speisung des Detektors, Verstärkung und Registrierung des Detektorsignals.** Der Detektor ist eine kommerzielle Wärmeleitfähigkeitszelle<sup>9)</sup>. Die Messelemente sind vier Wolframdrähte, deren zwei vom Eluenten (Meßstrom) [ $R_m$  und  $R_m'$ ], die übrigen von reinem Helium (Referenzstrom) [ $R_r$  und  $R_r'$ ] umspült werden. Die Wolframdrähte bilden gemäss Fig. 4 die Elemente einer WHEATSTONE'schen Brücke. Der Brücke ist ein Vorschaltwiderstand in Serie vorgeschaltet [ $R_s$ ], dessen Wert so gewählt ist, dass er dem Mittelwert des Kalt- und Warmwiderstandes der WHEATSTONE'schen Brücke entspricht. Dadurch wird erreicht, dass bei gleicher Speisespannung die Elemente der Brücke sowohl in kaltem als auch in warmem Zustand mit der nahezu gleichen Leistung geheizt werden<sup>10)</sup>. Der Messkreis wird mit einer durch einen magnetischen Spannungs-

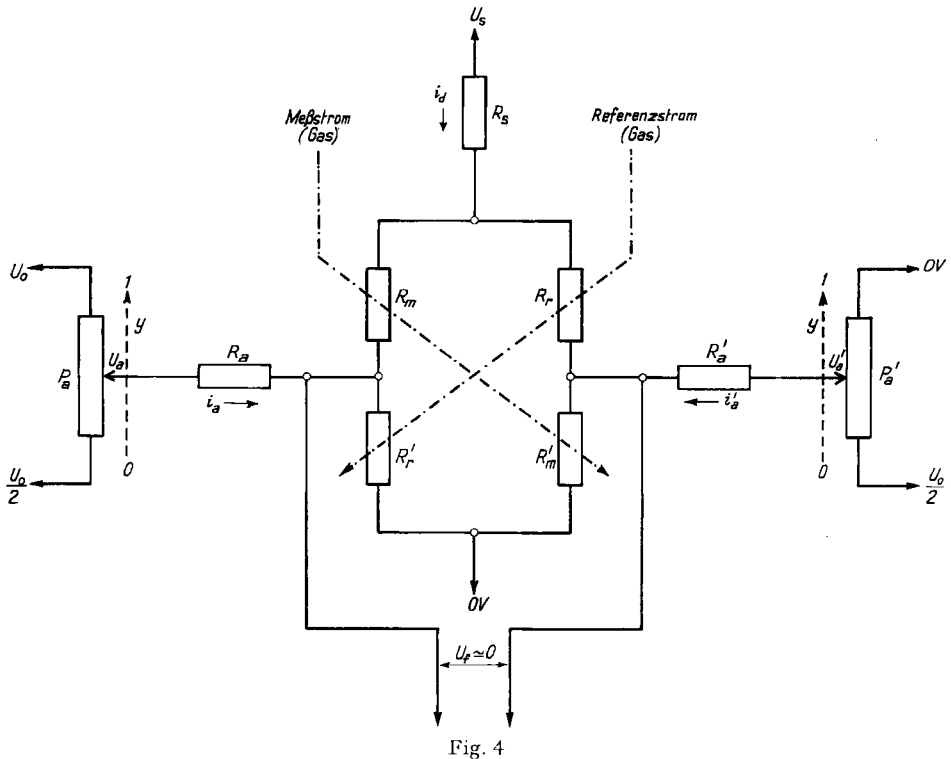


Fig. 4

konstanthalter<sup>11)</sup> stabilisierten Wechselspannung von 10 V (für präparative Arbeiten auf 6 V umschaltbar) [ $U_s$ ] gespeisen.

Wenn sich im Meßstrom kein Fremdgas befindet, werden die vier Widerstände der Brücke von reinem Trägergas umspült. Durch [ $R_m'$ ] und [ $R_r'$ ] fliesst ein Strom von ungefähr der gleichen Grösse wie jener durch [ $R_m$ ] und [ $R_r$ ], nämlich  $i_d/2$ , vorausgesetzt, dass  $i_a \ll i_d$  und  $i_a' \ll i_d'$  ist.

Wird dem Meßstrom eine Substanz beigemischt, so steigen die Widerstände [ $R_m$ ] und [ $R_m'$ ]. Dadurch entsteht eine Fehlerspannung [ $U_f$ ], die durch Drehen der an der Achse des Servomotors montierten Potentiometer [ $P_a$ ] und [ $P_a'$ ] kompensiert wird. In dieser Stellung ist die Zunahme von  $i_a$  (und die entsprechende Abnahme von  $i_a'$ ) gleich der Abnahme des durch [ $R_m$ ] und [ $R_m'$ ] fliessenden Stromes. Auf diese Weise folgt der Servomotor und die damit verbundene Schreibfeder den Änderungen der Messwiderstände.

<sup>9)</sup> Katharometer Nr. 9285 (PRETZEL) der Firma GOW-MAC CORP., MADISON, N. J.

<sup>10)</sup> Vgl. Diss. J. KALLEN, ETH, ZÜRICH 1958.

<sup>11)</sup> Ufix 100 mit Oberwellen-Filter der Firma BECKHOFF & MUTHMANN GMBH., WITTENANNEN.

Die Widerstände  $[R_a]$  und  $[R_a']$  sind Präzisions-Schichtwiderstände<sup>12)</sup>; ihr Wert bestimmt den Empfindlichkeitsbereich.

Bei der Konstruktion des Messkreises wurde ein möglichst symmetrischer Bau angestrebt, um durch Temperaturänderungen verursachte Änderungen der Widerstände  $[P_a]$  bzw.  $[R_a]$  zu symmetrisieren und um den Einfluss der Kapazitäten der Leitungen und schliesslich die durch statische Felder verursachten Störungen möglichst klein zu halten.

Die Fehlerspannung  $[U_f]$  wird in einem Vorverstärker von niedrigem Pegel (transistorisiert) verstärkt, und die verstärkte Spannung am Eingang des Servo-Verstärkers des im Handel befindlichen Schreibgerätes<sup>13)</sup> (Wechselspannung-Verstärker) angeschlossen.

**14. Fraktionentnahme.** Wird der Gas-Chromatograph für präparative Arbeiten benützt, so wird dem Austrittsrohr eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühltasche angeschlossen. Substanzen von höherem Siedepunkt werden mit Hilfe einer rotierenden Kühltasche<sup>14)</sup> gesammelt.

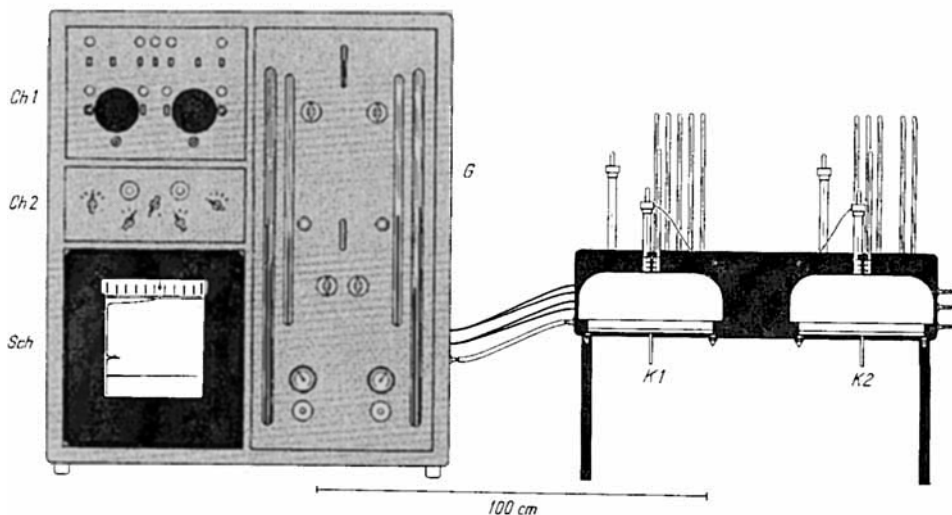


Fig. 5

**15. Aufbau der Apparatur (Fig. 5).** Die folgenden Teile sind zu einer Einheit zusammengefasst: der Starkstromteil (Heizung der Kolonnen, Druckregelung, Speisung des Umwälzthermostaten usw.) [Ch 1]; die Speisung der Detektoren und die Vorverstärker [Ch 2]; das Schreibgerät [Sch] und das thermostatierte Gasversorgungssystem [G]; Pufferbombe und Ultrathermostat befinden sich hinter der thermostatierten Platte [G]. Durch diese Anordnung wurde die leichte Zugänglichkeit der getrennt an einem Kolonnengestell thermisch isoliert aufgehängten Kolonnen [K1] und [K2] erreicht. Das Kolonnengestell dient zugleich als Thermometerstand.

## 2. Anhang

**21. Varianzanalyse der Fehlerquellen des unkorrigierten Retentionsvolumens  $V_R^{0*}$ .** Für die folgende Diskussion wird angenommen, dass die einzelnen Faktoren der Beziehung (7)<sup>15)</sup> voneinander unabhängig sind, weiterhin, dass das Retentionsvolumen temperaturunabhängig sei.

$$V_R^{0*} = t_T t_D t_S t_P H d \quad (1)$$

<sup>12)</sup> Präzisions-Schichtwiderstände der Firma ELECTRONIC GMBH., Unterbaching bei München.

<sup>13)</sup> Abgeändertes Schreibgerät «Speedomax» der Firma LEEDS & NORTHRUP CO., Philadelphia.

<sup>14)</sup> A. WEHRLI & E. KOVÁTS, J. Chromatography, zur Zeit im Druck.

<sup>15)</sup> Vgl. Teil 1: Fussnote 1.

$T_K$  = Temperatur der Kolonne [°K]  
 $T_S$  = Temperatur des Strömungsmessers [°K] . . . . .  $T_K/T_S = f_T$   
 $\Delta p$  = Druckabfall in der Kolonne [Torr]  
 $p_E$  = Druck am Kolonnenende [Torr]

$$p_A = p_E + \Delta p, \text{ Druck am Kolonnenanfang [Torr] } p = p_A/p_E; \frac{3(p^3 - p)}{2(p^3 - 1)} = f_D$$

Eichfaktor des Strömungsmessers [cm<sup>2</sup>/min] . . . . .  $f_S$   
 Reziproke Papiergeschwindigkeit des Schreibers [min/cm] . . . . .  $f_P$   
 Höhe der Ölsäule des Strömungsmessers [cm] . . . . .  $H$   
 Distanz gemessen am Chromatogramm [cm] . . . . .  $d$

Somit erhalten wir für die relative Varianz des unkorrr. Retentionsvolumens:

$$\frac{V(V_R^{0*})}{(V_R^{0*})^2} = \frac{V(f_T)}{f_T^2} + \frac{V(f_D)}{f_D^2} + \frac{V(f_S)}{f_S^2} + \frac{V(f_P)}{f_P^2} + \frac{V(H)}{H^2} + \frac{V(d)}{d^2} \quad (2)$$

Die Varianzen der Faktoren  $V(f_X)$  sind ihrerseits Funktionen der experimentellen Bedingungen  $T_K, T_S, p_A, p_E$  und der Frequenz des speisenden Wechselstroms. Um die Größenordnungen dieser Varianzen abzuschätzen, müssen wir fiktive experimentelle Bedingungen annehmen. Diese sind:

$$H: 30 \text{ cm}; T_K: 600^\circ \text{ K}; T_S: 300^\circ \text{ K}; p_A = 4 p_E; p_E = 800 \text{ Torr.}$$

Durch die Wahl solch extremer Bedingungen wird eine zu niedrige Schätzung der Varianzanteile vermieden. Weiterhin wird angenommen, dass

$$V(T_K) = V(T_S) = V(T) \approx (0,5)^\circ \text{ K}^2; V(p_E) = V(\Delta p) = V(p) \approx (1)^\circ \text{ Torr}^2.$$

Diese Varianzen entsprechen an der 95% Sicherheitsschwelle einer Temperaturschwankung von  $\pm 1^\circ$  bzw. Druckschwankung von  $\pm 2$  Torr.

**211. Varianz der Faktoren der Beziehung (1).** – *Varianz von  $f_T$* : Für die Varianz des Temperaturfaktors  $f_T = T_K/T_S$  erhalten wir:

$$V(f_T) = (1/T_S)^2 V(T_K) + (T_K/T_S^2)^2 V(T_S) \quad (3)$$

Mit der erwähnten Annahme, dass  $V(T_K) = V(T_S) = V(T)$ , errechnet sich

$$V(f_T) = (1/T_S)^2 (1 + f_T^2) V(T) \quad (4)$$

oder numerisch

$$V(f_T) \approx 1,4 \cdot 10^{-5}.$$

*Varianz von  $f_D$* : Man kann leicht zeigen, dass für eine grobe Schätzung der Varianz des Druckfaktors angenommen werden darf, dass der mittlere Kolonnendruck statt der exakten Beziehung – welche durch Integration errechnet wurde – durch einfache arithmetische Mittelwertbildung errechnet werden kann. In diesem Falle wäre

$$f_D' = 1/2 (1 + p) \quad (5)$$

und damit

$$V(f_D) \approx V(f_D') = V(p)/4. \quad (6)$$

Der relative Druck  $p = p_A/p_E$  lässt sich aus den experimentell bestimmten Größen  $p_E$  und  $\Delta p$  errechnen, da  $p_A = p_E + \Delta p$  ist. Die Varianz des relativen Druckes ist:

$$V(p) = (1/p_E)^2 V(p_A) + (p_A/p_E^2)^2 V(p_E). \quad (7)$$

Mit der Annahme, dass die Varianz einer jeden Druckmessung die gleiche ist, wird  $V(p_A) = 2 V(p_E) = 2 V(p)$ , so dass:

$$V(p) = (1/p_E)^2 (2 + p^2) V(p). \quad (8)$$

Mit Hilfe von (6) und (8) errechnen wir, dass

$$V(f_D) \approx 7 \cdot 10^{-6}.$$

Varianz von  $f_S$ : Der Faktor des Strömungsmessers ist

$$f_S = l/k \eta L, \quad (9)$$

wobei  $k$  eine Kolonnenkonstante,  $\eta$  die Viskosität des Gases und  $L$  die Länge der Kolonne bedeutet. Die Viskosität des Gases nimmt mit steigender Temperatur zu, bei Helium ändert sich die Viskosität um etwa 0,2% für ein Grad Temperaturanstieg. Der relative Fehler beträgt somit 0,2% und wenn  $f_S = 1$  ist

$$V(f_S) \approx 4 \cdot 10^{-6}.$$

Varianz von  $f_P$ : Die Vorschub-Geschwindigkeit des Papiers im Schreibgerät ist von der Drehzahl des antreibenden Synchronmotors und dadurch von der Frequenz des speisenden Wechselstromes abhängig. Für diese können wir einen relativen Fehler von etwa  $\pm 0,5\%$  annehmen, so dass die Varianz des Papierfaktors, wenn dieser  $f_P = 1$  ist,

$$V(f_P) \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$$

beträgt.

Varianz von  $H$  und  $d$ : Die Höhe der Ölsäule am Strömungsmesser und die Distanz  $d$  am Chromatogramm kann auf etwa 0,1 cm abgelesen werden, so dass:

$$V(H) \approx 2,5 \cdot 10^{-3}; \quad V(d) \approx 2,5 \cdot 10^{-3}.$$

Varianz von  $p_Q$ : Der Druck der Gasquelle (Pufferbombe) kann leicht auf etwa  $\pm 1$  Torr konstant gehalten werden. Dies entspricht einer Varianz von ca.  $(0,05\%)^2$ . Wenn wir annehmen, dass die Strömungsgeschwindigkeit linear von  $p_Q$  abhängt, dann beträgt der Varianzanteil

$$V(p_Q) \approx V_R^{0,2} 2,5 \cdot 10^{-7}.$$

*Unberücksichtigte Fehlerquellen:* Für die Berechnung der Faktoren  $f_T$ ,  $f_D$ ,  $f_S$  wurde angenommen, dass das Trägergas ideal ist; weiterhin wurde die Alinearität des Strömungsmessers nicht berücksichtigt.

**212.** Die Verteilung der Varianz auf die verschiedenen Fehlerquellen. In der Tabelle sind die Resultate der Varianzanalyse zusammengestellt. Diese zeigt die als orthogonal angenommenen Anteile der relativen Gesamtvarianz des unkorrigierten Retentionsvolumens in  $(\%)^2$ . Als Fehlerquellen wurden die Faktoren  $f_X$ ,  $H$  und  $d$  betrachtet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases hängt ausserdem vom Druck der Gasquelle  $p_Q$  ab, so dass diese als weitere Fehlerquelle in Rechnung gestellt wurde.

#### Resultate der Varianzanalyse

Fehlerquelle	$f_T$	$f_D^*$	$f_S^*$	$p_Q$	$H$	$d$	$f_P$	
Die Fehlerquelle ist Funktion von:	$T_S, T_K$	$P_A, P_E$	$T_S$	$p_Q$	$H$	$d$	Frequenz der Wechselspannung	
Anteil an Gesamtvarianz bei $V_R^{0*} =$	300	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	6,3	0,25
	3000	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,06	0,25
Fehlerquelle	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Kolonne $v_K = f_T f_D f_S H$					Unkorrigierte Retentionszeit $t_R = f_P d$		
Anteil an Gesamtvarianz bei $V_R^{0*} =$	300				0,13			6,6
	3000				0,13			0,31

In der Tabelle sind diejenigen Fehlerquellen mit einem Stern gekennzeichnet, welche die Varianz einer Absolutmessung (Retentionsvolumen, spezifisches Retentionsvolumen) beeinflussen; sie müssen aber nicht voll in Betracht gezogen werden, wenn die Charakterisierung der Substanz mit Hilfe einer Standardsubstanz erfolgte (relative Retention, Retentionsindex).

Wie schon erwähnt, wurde für die Varianzanalyse angenommen, dass das Retentionsvolumen temperaturunabhängig ist. Diese Abhängigkeit ist jedoch bedeutend, und zwar geht das Reten-



tionsvolumen bei einem Temperaturanstieg von etwa 30° auf die Hälfte zurück, so dass eine Änderung der Thermostatentemperatur um  $\pm 0,2^\circ$  einen Varianzanteil etwa von der Grösse des Varianzanteils der Retentionszeit (bei grösseren Retentionsvolumina) bewirkt.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die experimentellen Bedingungen wie folgt kontrolliert werden müssen:

$$T_K \pm 0,1^\circ; T_S \pm 0,4^\circ; p_Q \pm 0,5\% \text{ (95\% Sicherheitsschwelle)},$$

um das Retentionsvolumen mit einer Präzision von  $\pm 1\%$  (95% Sicherheitsschwelle) bestimmen zu können. Die Genauigkeit einer Relativmessung wird etwas besser ausfallen.

**22. Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit des Messstromes und der registrierten Signalgrösse<sup>16)</sup>.** Sind die Elemente einer WHEATSTONE'schen Brücke metallische Leiter, so ist der Widerstand eines Messdrahtes in Funktion der Temperatur gegeben durch

$$R(t_w) = R_0(1 + \alpha t_w), \quad (10)$$

wobei  $R_0$  den Widerstand des Messdrahtes bei  $0^\circ$  und  $\alpha$  seinen thermischen Koeffizienten bedeuten. Die Temperatur des Drahtes ist

$$t_w = t_c + \Delta t, \quad (11)$$

wobei  $t_c$  die Temperatur der Detektorwand (in unserem Falle die Kolonnentemperatur) und  $\Delta t$  die Temperaturdifferenz zwischen geheiztem Draht und Detektorwand ist. Wenn der Messdraht an die Detektorwand nur durch Leitung Energie abgibt, so wird

$$\Delta t = F q \varrho_m. \quad (12)$$

$F$  ist eine Konstante und wird «Form-Faktor» der Detektorzelle genannt;  $q$  ist die Heizleistung am Messdraht (in unserem Falle ist diese nahezu unabhängig von der Temperatur der Kolonne, vgl. 13) und  $\varrho_m$  das Reziproke der Wärmeleitfähigkeit, d. h. der Wärmewiderstand des den Messdraht umgebenden Mediums. Kombination von (10), (11) und (12) ergibt:

$$R(t_w) = R_0[1 + \alpha(t_c + F q \varrho_m)]. \quad (13)$$

Bei kleinen Molenbrüchen  $x$  der anzuzeigenden Komponente im Meßstrom erhalten wir für den Wärmewiderstand:

$$\varrho_m = (1 - x) \varrho_e + x \varrho_s' = \varrho_e + x \Delta \varrho, \quad (14)$$

wobei  $\varrho_e$  den Wärmewiderstand des reinen Eluents bedeutet;  $\varrho_s'$  ist der scheinbare Wärmewiderstand der nachzuweisenden Substanz für kleine Konzentrationen<sup>17)</sup>. Schliesslich ist  $\Delta \varrho$  die Differenz beider Grössen. Somit erhalten wir für den Widerstand des vom reinen Eluents umströmten Referenzwiderstandes  $R_r$  und des vom Gemisch umströmten Messwiderstandes  $R_m$  der WHEATSTONE'schen Brücke:

$$R_r = R_0 \{1 + \alpha[t_c + F q \varrho_e]\}, \\ R_m = R_0 \{1 + \alpha[t_c + F q(\varrho_e + x \Delta \varrho)]\}. \quad (15)$$

Der Unterschied der Mess- und Referenzwiderstände ist

$$\Delta R = R_0 \alpha F \varrho_e q \left( \frac{x \Delta \varrho}{\varrho_e} \right). \quad (16)$$

Wenn  $\Delta R \ll R_r \approx R_m$ , dann ist der Signalstrom:

$$\Delta i = i_r - i_m = \frac{E_c}{R_r^2} \Delta R. \quad (17)$$

Die elektrische Leistung am Draht ist

$$q = E_c^2 / R_r. \quad (18)$$

Kombination von (16), (17) und (18) ergibt für den Signalstrom:

$$\Delta i = (R_0 \alpha F \varrho_e) (q/R_r)^{3/2} x (\Delta \varrho/\varrho_e). \quad (19)$$

<sup>16)</sup> Vgl. A. I. M. KEULEMANS, Gas Chromatography, Seite 79, Reinhold Publ. Corp., N. Y. 1957.

<sup>17)</sup> Diese Grösse ist die partielle Ableitung des Wärmewiderstandes des Zweikomponentensystems: Trägergas-Substanz, wenn  $x \rightarrow 0$ :

$$(\partial \varrho_m / \partial x) = \varrho_s'.$$

Die Beziehung (19) zeigt, dass der vom Schreibgerät registrierte Strom  $\Delta i$  mit dem Molenbruch  $x$  der nachzuweisenden Substanz linear anwächst, wenn die Messdrähte der WHEATSTONE-schen Brücke mit konstanter Leistung geheizt werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur des Gesamtsystems (Kolonnentemperatur) sich nicht ändert. Die Konstanz der Leistung wurde durch Stabilisieren der Heizspannung und durch Vorschalten eines Serie-Widerstandes (vgl. 13:  $R_s$ ) erreicht. Der Widerstand der Brücke steigt gemäss Beziehung (15) mit zunehmender Temperatur an; infolgedessen nimmt bei höheren Kolonnentemperaturen der Signalstrom ab, vorausgesetzt, dass die andern Parameter konstant bleiben.

Ist die Fehlerspannung infolge der Servo-Rückkopplung  $U_f \approx 0$ , dann beträgt der von 0 bis 1 normierte Ausschlag der Schreibfeder:

$$y = (i_a - i_a') (R_a + R_a') / U_0, \quad (20)$$

wobei  $U_0$  eine an die Potentiometer  $P_a$  und  $P_a'$  (vgl. Fig. 4) gelegte konstante Spannung ist, die zur Kompensation des Signalstromes  $\Delta i$  dient. Wenn  $i_a \ll i_a'$  bzw.  $i_a' \ll i_a$ , dann ist der Stromunterschied  $i_a - i_a' = \Delta i$ , wobei  $\Delta i$  die Stromabnahme in  $R_m$  bzw.  $R_m'$  bedeutet. Ferner ist wegen des symmetrischen Baus des Messkreises  $R_a = R_a'$ , so dass

$$y = \Delta i / 2 R_a / U_0 \quad (21)$$

wird. Die Beziehung (21) zeigt, dass der Ausschlag der Schreibfeder dem Signalstrom  $\Delta i$  proportional ist. Durch Wahl des Widerstandes  $R_a$  können verschiedene Empfindlichkeitsbereiche gewählt werden.

**23. Empfindlichkeit des Detektors. – 231. Berechnung der Konzentration bei dem Maximum der Elutionskurve aus experimentellen Daten.** Die mathematische Behandlung des Kolonnenmodells von MARTIN & SYNGE<sup>18)</sup> zeigt, dass die Elutionskurve die Form einer POISSON'schen Verteilungskurve zeigt. Bei grossen Plattenzahlen geht diese in eine GAUSS'sche Verteilungsfunktion über, deren Wert beim Maximum

$$c_{max} [m.Mol/ml] = \mu^* \cdot n^0 / \sqrt{2 \pi N} \quad (22)$$

ist. Wir definieren nun das Inflexionsvolumen als jenes Volumen Eluent, welches bei den mittleren Kolonnenbedingungen von Inflexionspunkt zu Inflexionspunkt durch die Kolonne fliesst:

$$V_{Infl} = 2 \sqrt{N} / \mu^* \quad (23)$$

Die Kombination von (1) und (2) ergibt:

$$c_{max} [m.Mol/ml] = \frac{n^0}{V_{Infl}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (24)$$

Wir wollen nun die Konzentration des Fremdgases in Volumenprozenten errechnen:

$$c [Vol. \%) = c [m.Mol/ml] \cdot V_m^{Su} \cdot 100 \quad (25)$$

Wenn wir annehmen dürfen, dass die eluierte Substanz ein ideales Gas ist, dann erhalten wir für das Molvolumen:

$$V_m^{Su} [T_K, p_E] = 22,41 \frac{760}{p_E} \frac{T_K}{273} \quad (26)$$

Benimmt sich der Eluent auch als ideales Gas, dann können wir das Inflexionsvolumen  $V_{Infl}$  bei der Kolonnentemperatur leicht ermitteln:

$$V_{Infl} (T_K, p_E) = V_{Infl} (T_S, p_A) \frac{p_A}{p_E} \frac{T_K}{T_S} \quad (27a)$$

Schliesslich gilt für  $n^0$ :

$$n^0 = G/M \quad (28)$$

Kombination von (24), (25), (26), (27a) und (28) ergibt:

$$c_{max} [Vol. \%) = 5000 \frac{G [mg]}{M V_{Infl} (T_S, p_A) [ml]} \frac{T_S [^\circ K]}{p_A [Torr]} \quad (29a)$$

<sup>18)</sup> A. J. P. MARTIN & R. L. M. SYNGE, Biochem. J. **35**, 1358 (1941).

Wird die Strömungsgeschwindigkeit am Kolonnenende gemessen, so erhält man als primäre Messgröße  $V_{Infl}(T_S, p_E)$  und daraus:

$$V_{Infl}(T_K, p_E) = V_{Infl}(T_S, p_E) \cdot T_K / T_S, \quad (27b)$$

und somit

$$c_{max}[Vol\%] = 5000 \frac{G[mg]}{M V_{Infl}(T_S, p_E)[ml]} \frac{T_S[^\circ K]}{p_E[Torr]}. \quad (29b)$$

Wird die Konzentration in millionstel Volumenteilen (p.p.m.) gesucht, so ergibt (29a):

$$c_{max} = \frac{G}{2 M V_{Infl}} \frac{T_S}{p_A} \cdot 10^8. \quad (30)$$

Symbole und Dimensionen:

$\delta W$	Volumen einer theoretischen Zelle . . . . .	[ml]
$\mu^*$	$\mu/m\delta W$ . . . . .	[ml <sup>-1</sup> ]
$\mu$	Anteil Substanz in der Gasphase . . . . .	[–]
$m$	Volumenanteil an mobiler Phase in der Kolonne . . . . .	[–]
$N$	Theoretische Plattenzahl . . . . .	[–]
$G$	Menge Substanz . . . . .	[mg]
$n^0$	Menge Substanz . . . . .	[mMol]
$M$	Molekulargewicht der Substanz . . . . .	[–]
$p_A$	Druck am Anfang der Kolonne . . . . .	[Torr]
$p_E$	Druck am Ende der Kolonne . . . . .	[Torr]
$T_S$	Temperatur des Strömungsmessers . . . . .	[°K]
$T_K$	Temperatur der Kolonne . . . . .	[°K]
$V_{Infl}$	Inflexionsbreite der Elutionskurve bei $T_S$ und $p_K$ gemessen	[ml]

**232. Empfindlichkeit und Bereich des Detektors<sup>19)</sup>.** Die Empfindlichkeit eines Detektors wird im allgemeinen von Substanz zu Substanz verschieden sein. Die absolute Empfindlichkeit gibt die minimale Konzentration einer gegebenen Substanz

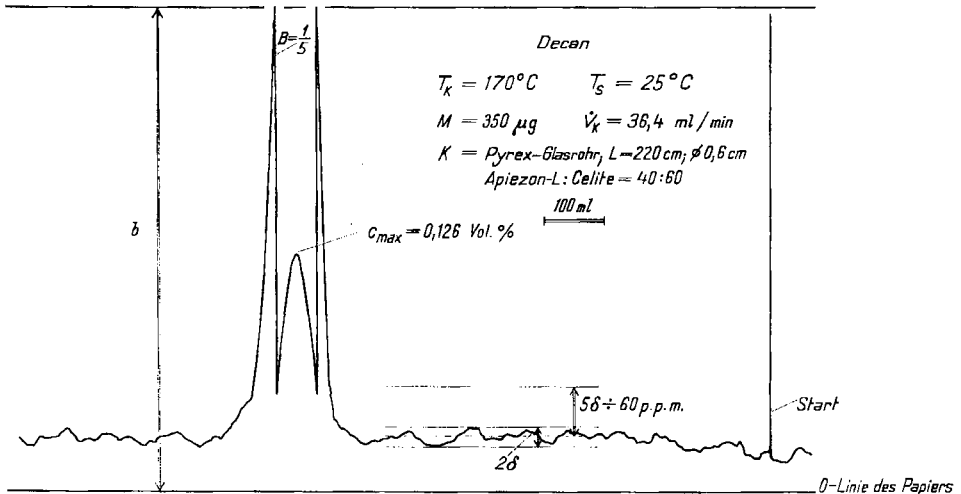


Fig. 6

<sup>19)</sup> Während der Vorbereitung dieser Arbeit erschien in *Analyt. Chemistry* **31**, 1206 (1959), H. W. JOHNSON JR. & F. H. STROSS, eine Veröffentlichung, in welcher die gleiche Frage diskutiert wurde.

an, welche vom Detektor noch angezeigt wird. Die relative Empfindlichkeit gibt die Nachweisbarkeit einer Verbindung, verglichen mit einer andern Substanz, an. Wir wollen die absolute Empfindlichkeit aus gas-chromatographischen Daten berechnen.

Wir definieren die Empfindlichkeit als diejenige Konzentration an Substanz im Eluenten, welche ein Signal von fünffacher Grösse des experimentellen Rauschens (Noise) erzeugt. Fig. 6 illustriert die hier definierte Empfindlichkeit.

Wird nun eine bekannte Substanzmenge chromatographiert, kann die Höhe der Elutionskurve bei dem Maximum  $h$  [cm] gemessen, bzw. die Konzentration bei diesem Punkt mit Hilfe von Beziehung (30) ermittelt werden. Aus diesen Daten erhalten wir in Kenntnis des experimentellen Rauschens  $\delta$  [cm] für die Empfindlichkeit die unterste nachweisbare Konzentration  $E_u$ :

$$E_u = 5 c_{max} \cdot \delta / h \text{ [p.p.m.]} . \quad (31)$$

Die Messung des Rauschens muss selbstverständlich auch auf der experimentellen Kurve erfolgen.

Der Bereich des Detektors wird durch die Angabe zweier Konzentrationen definiert: der Konzentration an Substanz bei dem Vollausschlag des dem Detektorsystem angeschlossenen Schreibgerätes, d. h. die höchste nachweisbare Konzentration  $E_h$ , und der Konzentration  $E_u$ . Wenn das Detektorsystem linear arbeitet, dann ist das Verhältnis  $E_h/E_u = b/5\delta$  ( $b$  Papierbreite des Schreibgerätes [cm]) eine von der Sorte der Substanz unabhängige Konstante. Daraus errechnet sich die höchste nachweisbare Konzentration – wiederum in millionstel Volumenanteil Substanzdampf – im Eluenten zu

$$E_h = c_{max} \cdot b / h \text{ [p.p.m.]} . \quad (32)$$

Die Autoren danken der Firma FIRMENICH & CIE., Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin sei den Firmen GOW-MAC CORP., Madison/N. J.; H. LÜDI, Zürich; GEBR. MÖLLER, Zürich; DR. W. NESS, Küsnacht (Zürich), für ihr Entgegenkommen und ihre Hilfe gedankt.

#### SUMMARY

(i) The construction details of a gas-chromatograph, for precise determination of characteristic data of organic compounds, are described.

(ii) A sensitivity function (equation (31)) is proposed for characterisation of gas-chromatographic detectors.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich