

3, $\delta = 0,075 \cdot 10^{-6}$ (9H), Me_3Sn avec les satellites $J_{119\text{Sn}-\text{CH}_3} = 53,2$ Hz; $\delta = 3,45$ à $3,65 \cdot 10^{-6}$ (1H), $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CO-} \\ \text{CO-} \end{matrix} (J_{\text{CH}-\text{CH}_2}) = 5,5$ Hz; $\delta = 0,6$ à $2,5 \cdot 10^{-6}$ (6H), $-(\text{CH}_2)_3-$; $\delta = 11,5$ à $12 \cdot 10^{-6}$ (2H), $2 \times \text{NH}$.

4, (voir figure 2): $\delta = 0,075 \cdot 10^{-6}$ (9H), Me_3Sn avec ses satellites $J_{119\text{Sn}-\text{CH}_3} = 52,8$ Hz; $\delta = 0,6$ à $2,4 \cdot 10^{-6}$ et $1,4 \cdot 10^{-6}$ (9H), $-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{C}-\text{CH}_3$; $\delta = 11,4$ à $12 \cdot 10^{-6}$ (2H), $2 \times \text{NH}$.

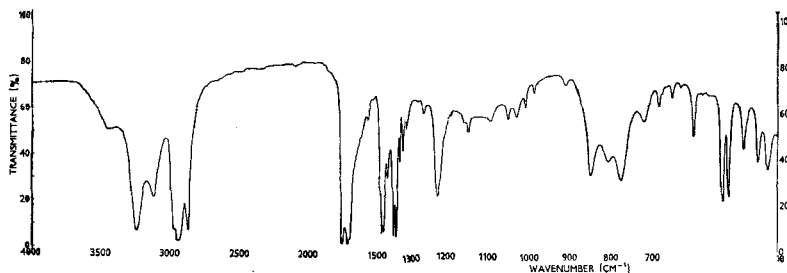


Fig. 3

IR.: Les spectres des barbituriques **3** et **4** étaient identiques (figure 3): bandes caractéristiques à 3120 et 3250 cm^{-1} ($\nu\text{N}-\text{H}$); 1760 , 1720 , 1705 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$) et 775 , $530-535 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Me}_3\text{Sn}$).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans des études antérieures sur les acides barbituriques diversement substitués [9].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. C. Maire & J. Van Rietschoten, *Helv.* **54**, 749 (1971).
- [2] J. P. Bontoux, Diplôme d'Etudes Supérieures, Marseille 1968.
- [3] R. A. Cummins & P. Dunn, *Austral. J. Chemistry* **17**, 185 (1964); M. Vilarem & J. C. Maire, *C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sc.* **262**, 780 (1966).
- [4] J. G. A. Luitjen, M. J. Janssen & G. J. M. Vander Kerk, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **81**, 205 (1962); J. G. A. Luitjen & G. J. M. Vander Kerk, *ibid.* **82**, 1181 (1963); W. Stamm, *J. org. Chemistry*, **30**, 693 (1965).
- [5] R. Sommer & H. G. Kuivila, *J. org. Chemistry* **33**, 802 (1968).
- [6] J. C. Maire, *Ann. Chim.* **1961**, 1010.
- [7] W. P. Neumann & J. Pedain, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2461.
- [8] J. Dufermont & J. C. Maire, *J. Organometal. Chemistry* **7**, 415 (1967).
- [9] S. Goenechea, *Z. analyt. Chem.* **218**, 416 (1966); G. A. Neville & D. Cook, *Canad. J. Chemistry* **47**, 743 (1969); G. A. Neville, H. W. Avdovich & A. W. By, *ibid.* **48**, 2274 (1970).

106. Quantitative Auswertung von Gas-Chromatogrammen partiell getrennter Stoffgemische

von Ch. Bosshard, O. Piringer¹⁾ und T. Gäumann

Physikalisch-Chemisches Institut der ETH Lausanne

(25. III. 71)

Summary. A simple method is described for the qualitative and quantitative analysis of gas chromatograms with considerably overlapping peaks, based on the assumption of known retention indices and peak shapes. Its application to mixtures of deuteriated hydrocarbons is indicated.

¹⁾ Permanente Adresse: Institut für Atomphysik, Cluj, C. P. 75, Rumänien.

The extent to which the results are reproducible is shown to be about the same as that of high-resolution gas chromatography or mass spectrometry.

1. Einleitung. – Der gegenwärtige Entwicklungsstand der chromatographischen Methoden ermöglicht ihre Anwendung zur Trennung von Stoffen sehr ähnlicher Beschaffenheit. Als Beispiel seien Gemische isotop-isomerer und klassisch isomerer Molekeln erwähnt. Allerdings muss in den meisten Fällen auf eine vollständige Trennung verzichtet werden, und es bestehen prinzipiell geringe Aussichten auf eine wesentliche Verbesserung der Trennmöglichkeiten, wenn die zwei Hauptattribute der Chromatographie, Einfachheit und Schnelligkeit, beibehalten werden sollen. Für die Durchführung quantitativer Analysen müssen in solchen Fällen Methoden zur Auswertung schwach angetrennter Gemische ausgearbeitet werden. In letzter Zeit sind mehrere solcher Methoden zur graphischen oder numerischen Auswertung partiell getrennter Gemische beschrieben worden, deren Leistungsfähigkeit und Aufwand sehr unterschiedlich sind [1]. Die meisten dieser Verfahren sind nur anwendbar, wenn der Pikabstand grösser als die Pikbreite in halber Höhe ist. Für die Auswertung stark überlappter Pike gibt es Analogrechner mit optischem Mess- und Auswertesystem, die aber sehr teuer sind. Im folgenden wird eine Methode zur Auswertung sehr stark überlappter Pike beschrieben, die von Hand und ohne grossen Zeitaufwand durchgeführt werden kann. Ihre Anwendungsmöglichkeit wird bei der Analyse deuterierter Kohlenwasserstoffe geprüft.

2. Experimentelles. – Um ihre Anwendbarkeit zu prüfen, wurde die neue Methode bei der Analyse von deuterierten Cyclohexanen bzw. deuterierten Heptanen angewandt. Erstere wurden durch selektive Deuterierung von Cyclohexan (Deuterierungsgrad besser als 98%) erhalten und nachher mit nicht deuteriertem Cyclohexan gemischt. Bei Heptan wurde der Wasserstoff partiell an einem Katalysator mit D_2 ausgetauscht und das erhaltene Gemisch analysiert. Alle Messungen erfolgten auf einem Gas-Chromatographen Modell 900 der Firma *Perkin-Elmer*. Als Säule fand eine «support-coated» Kapillarsäule von 15 m Länge und einem inneren Durchmesser von 0,5 mm mit Apiezon L als stationärer Phase Verwendung. Die Kolonnentemperatur wurde mit Hilfe eines Flüssigkeitsthermostaten auf $20^\circ \pm 0,1^\circ$ gehalten. Es wurden Proben von 1 μ l einer 1-proz. Lösung des zu trennenden Gemisches in Pentan bei einer Teilung von 1:30 eingespritzt. Als Trägergas diente Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 ml/min. Das Chromatogramm wurde entweder von Hand oder mit einem Digitalvoltmeter und einem Drucker mit einer Frequenz von 1 Hz ausgemessen. Die Aufnahme des hochaufgelösten Spektrums der Fig. 3 erfolgte auf derselben Apparatur mit einer 200-m-Kapillarsäule und DC-200 als stationärer Phase, Kolonnentemperatur 0° . Eingehende Untersuchungen zeigten, dass die molare Empfindlichkeit eines Flammenionisations-Detektors nicht vom Deuterierungsgrad einer Molekel abhängt.

3. Prinzip der Rechnung. – Wir machen folgende Voraussetzungen (Fig. 1):

1. Die Höhe H_a sei ein Mass für die Konz. der Substanz a .
2. Die Form des Piks lasse sich durch eine *Gauss'sche* Verteilung mit der Halbwertsbreite 2τ darstellen. Für asymmetrische Pike lasse sich der aufsteigende Ast durch eine solche Verteilung mit der halben Halbwertsbreite τ^- , der absteigende mit einer halben Halbwertsbreite τ^+ charakterisieren.
3. Der Fehler der Retentionszeit sei kleiner als der halbe Abstand zum nächsten Pik. Ferner seien die Halbwertsbreiten (und damit die Pikform) bekannt.
4. Die Kolonne sei nicht überladen, d. h. die Form einer Pikgruppe lasse sich durch lineare Überlagerung der einzelnen Pike darstellen [2].

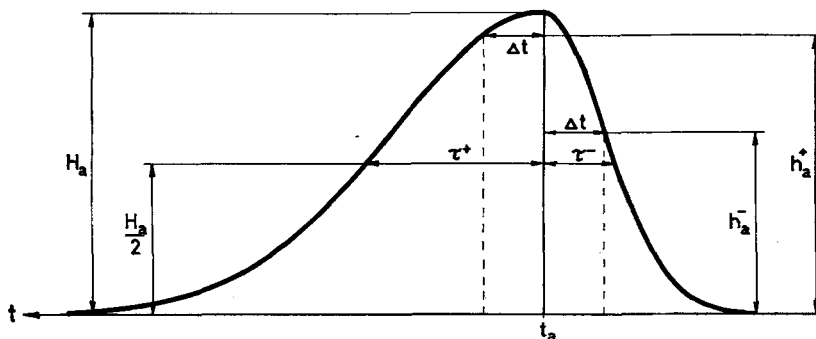


Fig. 1. Definition der Grössen

5. Die Retentionszeit eines Piks a mit der Höhe H_a sei t_a .

Wird mit $\Delta t = |t - t_a|$ der Abstand vom Pikmaximum bezeichnet, so erhält man folgende Gleichungen für die Pikform:

$$\text{für } t < t_a \quad h_a^-(\Delta t)/H_a = \exp(-(\alpha \cdot \Delta t)^2) \equiv a(t_a - \Delta t), \quad (1a)$$

$$\text{für } t > t_a \quad h_a^+(\Delta t)/H_a = \exp(-(\beta \cdot \Delta t)^2) \equiv a(t_a + \Delta t), \quad (1b)$$

mit den Parametern $\alpha \equiv 0,8326/\tau^-$ und $\beta \equiv 0,8326/\tau^+$.

Für symmetrische Pike gilt $\alpha = \beta$. Infolge der Annahme *Gauss'scher* Pikform ist der Beitrag eines Piks a für alle Werte von Δt durch H_a und τ , resp. τ^+ und τ^- , bestimmt. Für den Fall zweier nicht aufgelöster Pike a und b nehmen wir vorerst vereinfachend an, dass ihre Retentionszeiten t_a und $t_b > t_a$ genau bekannt seien (Fig. 2). Der Beitrag von Pik b am Orte t_a ist $h_b^-(t_b - t_a)$. Bezeichnen wir den gemessenen Amplitudenwert des Detektor-Signals an der Stelle t_a mit A_a , bzw. bei t_b mit A_b , so lässt sich folgendes Gleichungssystem für die zwei unbekanntenen Konzentrationen H_a und H_b aufstellen:

$$A_a = H_a \cdot 1 + H_b \cdot b(t_a), \quad (2)$$

$$A_b = H_a \cdot a(t_b) + H_b \cdot 1. \quad (3)$$

An Stelle der beiden Messpunkte t_a und t_b lassen sich andere Messpunktpaare verwenden, beispielsweise $(t_a + \Delta t)$ und $(t_b + \Delta t)$ oder $(t_a - \Delta t)$ und $(t_b - \Delta t)$:

$$A_{a+\Delta} = H_a' \cdot a(t_a + \Delta t) + H_b' \cdot b(t_a + \Delta t), \quad (4)$$

$$A_{b+\Delta} = H_a' \cdot a(t_b + \Delta t) + H_b' \cdot b(t_b + \Delta t), \quad (5)$$

und

$$A_{a-\Delta} = H_a'' \cdot a(t_a - \Delta t) + H_b'' \cdot b(t_a - \Delta t), \quad (6)$$

$$A_{b-\Delta} = H_a'' \cdot a(t_b - \Delta t) + H_b'' \cdot b(t_b - \Delta t). \quad (7)$$

Die Gleichungen (4) und (5), bzw. (6) und (7) werden wiederum je ein Lösungspaar ergeben. Wenn Δt von der Grössenordnung von τ oder kleiner ist, sind die Fehlergrenzen der Lösungspaare für alle drei Fälle angenähert gleich gross: Alle drei Lösungspaare ergeben identische Resultate: $\bar{H}_a = H_a = H_a' = H_a''$ und $\bar{H}_b = H_b = H_b' = H_b''$. Da wir keine andern Bedingungen an Δt gestellt haben, als dass Δt die halbe

Halbwertsbreite nicht wesentlich überschreite, können weitere Lösungspaare für andere Werte von Δt erhalten werden, was die Genauigkeit der Mittelwerte \bar{H}_a und \bar{H}_b erhöht. Das Wesentliche an dem vorgeschlagenen Verfahren liegt darin, dass die verschiedenen Gleichungssysteme dann und nur dann identische Lösungspaare ergeben, wenn t_a und t_b richtig gewählt sind.

Ist der gewählte Wert t_a kleiner als der wahre Wert t_a^* , so liegen die Lösungen in der folgenden Reihenfolge vor:

$$\delta t_a = t_a^* - t_a > 0; H_a'' < H_a < H_a'$$

Die umgekehrte Reihenfolge wird erhalten, wenn die Retentionszeit zu gross gewählt wird:

$$\delta t_a = t_a^* - t_a < 0; H_a' < H_a < H_a''$$

Dies gestattet eine sehr exakte Interpolation der Retentionszeit.

Der Beweis hiefür lässt sich wie folgt führen: Wir nehmen vier Messpunkte 1 ÷ 4 für ein binäres System. Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen sei konstant Δt . Wir nehmen ferner an, dass der erste Pik (*a*) sein Maximum an der Stelle t_2 , der zweite (*b*) bei t_3 erreiche und beide Pike symmetrisch seien. Δt entspricht demzufolge ebenfalls dem Abstand der beiden Pikmaxima. Mit der Abkürzung $\gamma \equiv \exp(-\alpha \cdot \Delta t)^2$ erhalten wir das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} A_1 &= H_a \cdot \gamma + H_b \cdot \gamma^4 \\ A_2 &= H_a + H_b \cdot \gamma \\ A_3 &= H_a \cdot \gamma + H_b \\ A_4 &= H_a \cdot \gamma + H_b \cdot \gamma \end{aligned}$$

Aus je zwei (aufeinanderfolgenden) Gleichungen erhalten wir mit der Abkürzung $x_i \equiv A_{i+1}/A_i$ die folgenden Lösungen für H_a :

$$\begin{aligned} \text{aus } A_1 \text{ und } A_2 \quad H_a'' &= A_1 \cdot \gamma^{-1} (1 - x_1 \cdot \gamma^3) / (1 - \gamma^2), \\ \text{aus } A_2 \text{ und } A_3 \quad H_a &= A_2 \cdot (1 - x_2 \cdot \gamma) / (1 - \gamma^2) = H_a'' = H_a', \\ \text{aus } A_3 \text{ und } A_4 \quad H_a' &= A_3 \cdot \gamma^{-1} (1 - x_3 \cdot \gamma^{-1}) / (1 - \gamma^2). \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Nehmen wir an, die wahren Werte der Pikmaxima seien um den Betrag $\delta t < \Delta t$ zu höheren Zeiten gelegen, so entspricht dies einem Fall, wo unsere Messzeiten t_1 ÷ t_4 zu tief gewählt wurden. Alle Zeiten sind demzufolge um den Betrag $-\delta t$ zu ändern. Unter Vernachlässigung der quadratischen Glieder $(\delta t)^2$ und mit den Definitionen $\varepsilon \equiv \exp(-2\alpha^2 \Delta t \cdot \delta t)$ und $N \equiv 1/(1 - \gamma^2 \cdot \varepsilon^2)$ erhalten wir die folgenden Lösungen:

$$\begin{aligned} H_a''(-) &= A_1 \cdot \gamma^{-1} \cdot \varepsilon \cdot N (1 - x_1 \gamma^3 \varepsilon^{-3}), \\ H_a(-) &= A_2 \cdot N (1 - x_2 \cdot \gamma \cdot \varepsilon^{-1}), \\ H_a'(-) &= A_3 \cdot \gamma^{-1} \cdot \varepsilon \cdot N (1 - x_3 \cdot \gamma^{-1} \cdot \varepsilon). \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Mit $\varepsilon > 1$ und der Gleichwertigkeit der drei Lösungen aus (I) ist durch Vergleich von (I) und (II) leicht folgende Beziehung ersichtlich.

$$H_a''(-) < H_a(-) < H_a'(-).$$

Ist der wahre Wert der Pikmaxima bei tieferen Zeiten gelegen als angenommen, so entspricht dies einer Verschiebung der Messpunkte um $+\delta t$. Unter Benützung der Definition $M \equiv 1/(1 - \gamma^2 \cdot \varepsilon^2)$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} H_a''(+) &= A_1 \cdot \gamma^{-1} \cdot \varepsilon^{-1} \cdot M (1 - x_1 \cdot \gamma^3 \cdot \varepsilon^3), \\ H_a(+) &= A_2 \cdot M (1 - x_2 \cdot \gamma \cdot \varepsilon), \\ H_a'(+) &= A_3 \cdot \gamma^{-1} \cdot \varepsilon^{-1} \cdot M (1 - x_3 \cdot \gamma^{-1} \cdot \varepsilon^{-1}). \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Durch Vergleich von (III) mit (I) folgt:

$$H_a''(+) > H_a(+) > H_a'(+) , q. e. d.$$

4. Beispiele. – 4.1. *Zweikomponentensystem.* Als einfachster Fall sei die Trennung eines Gemischs von Cyclohexan (b) und 1,1-D₂-Cyclohexan (a) betrachtet (Fig. 2). Die Pike sind symmetrisch und entsprechen einer *Gauss*-Verteilung. Die Retentionsindices wurden zu $I_a = 658,4$ (C₆H₁₀D₂) und $I_b = 659,8$ (C₆H₁₂) mit einem Fehler von

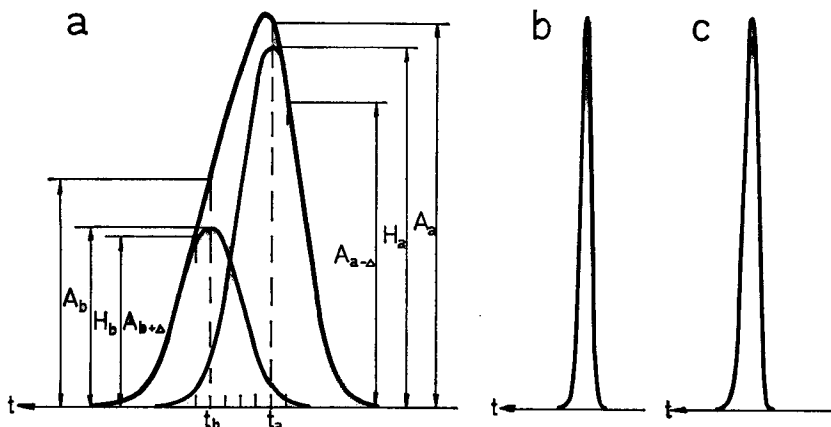


Fig. 2. Partielle Trennung eines Zwei- bzw. Dreikomponentensystems:

a) Definition der Grössen, b) C₆H₁₀D₂-C₆H₁₂ 9:1, c) C₆H₁₀D₂-C₆H₁₁D-C₆H₁₂ 4:2:4

$\pm 0,1$ Einheit von I bestimmt. Die Halbwertsbreite 2τ der Pike betrug 43 s, entsprechend der Höhe eines theoretischen Bodens von 0,9 mm. Die Elutionszeit war 45 min. Das Intervall zwischen den beiden Piken wird in vier gleiche Teile $\Delta = 8$ s unterteilt und das folgende Gleichungssystem aufgestellt:

$$A_{a-\Delta} = H_a \cdot a(t_a - \Delta) + H_b \cdot b(t_a - \Delta) = H_a \cdot a(t_b - 5\Delta) + H_b \cdot b(t_b - 5\Delta), \quad (8,1)$$

$$A_a = H_a \cdot a(t_a) + H_b \cdot b(t_a), \quad (8,2)$$

$$A_{a+\Delta} = H_a \cdot a(t_a + \Delta) + H_b \cdot b(t_a + \Delta), \quad (8,3)$$

$$A_{a+2\Delta} = H_a \cdot a(t_a + 2\Delta) + H_b \cdot b(t_a + 2\Delta), \quad (8,4)$$

$$A_{a+3\Delta} = H_a \cdot a(t_a + 3\Delta) + H_b \cdot b(t_a + 3\Delta), \quad (8,5)$$

$$A_{a+4\Delta} = A_b = H_a \cdot a(t_b) + H_b \cdot b(t_b), \quad (8,6)$$

$$A_{b+\Delta} = H_a \cdot a(t_b + \Delta) + H_b \cdot b(t_b + \Delta). \quad (8,7)$$

Die Gleichungen (1) ÷ (3) ergeben gute Werte für H_a , während die Fehler für H_b relativ gross sind, da sie nur kleine Anteile zum Gesamtsignal ergeben. Das Umgekehrte ist der Fall für die Gleichungen (5)–(7). Die Gleichungspaare (1) und (2) bzw. (2) und (3) werden daher zur Bestimmung zweier Werte H_a' und H_a'' verwendet (Tab.1). In Analogie dazu bestimmen wir H_b' und H_b'' aus den Gleichungspaaren (5) und (6) bzw. (6) und (7). Von einander abweichende Werte zweier Lösungen H' und H'' sind ein Hinweis auf einen Fehler in der Lagebestimmung der Pikmaxima.

Durch kleine Verschiebungen δ der angenommenen Lagen der Pikmaxima auf der Zeitachse erhält man andere Wertereihen für die linke Seite des Gleichungssystems (8)

und somit weitere Wertepaare H_a und H_b . Die beiden Lösungspaare für H_a' und H_a'' bzw. H_b' und H_b'' mit den am wenigsten abweichenden Werten gelten als richtig. In Tab. 1 ist gezeigt, dass im Beispiel a) die Retentionszeit von $C_6H_{10}D_2$ (a) um 4s ($=0,5\Delta$) zu hoch gewählt wurde, während diejenige von C_6H_{12} (b) richtig war. Im zweiten Beispiel waren beide Retentionszeiten ($\delta t = 0$ s) um 4s zu hoch. Eine Abweichung von 4s vom berechneten Wert entspricht einer Indexdifferenz $\Delta I < 0,2$ Ein-

Tabelle 1. *Auswertung der partiellen Trennung zweier Probegemische von $C_6H_{10}D_2$ und C_6H_{12} mit Hilfe des Gleichungssystems (8)*

Abstand der beiden Pikmaxima 32s; Halbwertsbreite der Pike 43s

Verhältnis		rel. Werte für H				Gefundene Zusammensetzung
		$\delta = -8$ s	- 4s	0s	+ 4s	
a) 50:50	H_a aus (1) & (2)	70	88	105	117	49% $C_6H_{10}D_2$
	H_a aus (2) & (3)	78	88	98	102	
	H_b aus (5) & (6)	105	99	94	84	51% C_6H_{12}
	H_b aus (6) & (7)	125	112	92	74	
b) 10:90	H_a aus (1) & (2)	20	36	53		6% $C_6H_{10}D_2$
	H_a aus (2) & (3)	18	35	74		
	H_b aus (5) & (6)	552	527	454		94% C_6H_{12}
	H_b aus (6) & (7)	642	527	395		

heiten. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, wechselt die Differenz $H' - H''$ bei Durchschreiten des wahren Pikmaximums ihr Vorzeichen. Die theoretischen und die gefundenen Werte der Zusammensetzung dreier Probegemische sind in Tab. 2 enthalten. Obwohl die Verschiebung des Pikmaximums pro D-Atom nur ca. 1/3 der Halbwertsbreite beträgt, lässt sich die Konzentration von $C_6H_{11}D$ im C_6H_{12} - $C_6H_{10}D_2$ -Gemisch doch recht genau bestimmen, mit einer Genauigkeit, die für den vorliegenden Fall diejenige der massenspektrometrischen Bestimmung erreicht.

Tabelle 2. *Quantitative Analyse partiell getrennter deuterierter Cyclohexane und Heptane*

Deuterierte Gemische	% theoretisch ^{a)}			% experimentell		
	C_6H_{12}	$C_6H_{10}D_2$		C_6H_{12}	$C_6H_{10}D_2$	
Cyclohexane	10	90		12	88	
	50	50		51	49	
	90	10		94	6	
	C_6H_{12}	$C_6H_{11}D$	$C_6H_{10}D_2$	C_6H_{12}	$C_6H_{11}D$	$C_6H_{10}D_2$
	40	20	40	41	23	36
	70	0	30	72	2	26
	10	0	90	12	0	88
	33	33	33	30	36	34
Heptane	$C_7H_{14}D_2$	C_7HD_{15}	$C_7D_{16}^b)$	$C_7H_{14}D_2$	C_7HD_{15}	C_7D_{16}
	1	12	87	2	19	79

a) Werte nicht korrigiert für unvollständige Deuterierung (Deut.-Grad 98,4%).

b) Zusammensetzung massenspektrometrisch bestimmt.

4.2. *Dreikomponentensystem.* Als Beispiel sei die Analyse eines partiell getrennten Gemisches dreier Komponenten 1, 2, 3 mit *Gauss*-Verteilung und gleichem Pikabstand

$t_3 - t_2 = t_2 - t_1$ betrachtet, für welches wiederum der Abstand zweier aufeinander folgender Pike kleiner als die Halbwertsbreite eines Pikes ist. Das Intervall zwischen dem ersten und dem dritten Pik wird in vier gleiche Intervalle Δ aufgeteilt. Das dazugehörige Gleichungssystem ist

$$A_{1-\Delta} = H_1 \cdot a(t_1 - \Delta) + H_2 \cdot b(t_1 - \Delta) + H_3 \cdot c(t_1 - \Delta), \quad (9.1)$$

$$A_1 = H_1 \cdot a(t_1) + H_2 \cdot b(t_1) + H_3 \cdot c(t_1), \quad (9.2)$$

$$A_{1+\Delta} = H_1 \cdot a(t_1 + \Delta) + H_2 \cdot b(t_1 + \Delta) + H_3 \cdot c(t_1 + \Delta), \quad (9.3)$$

$$A_{1+2\Delta} = A_2 = H_1 \cdot a(t_2) + H_2 \cdot b(t_2) + H_3 \cdot c(t_2), \quad (9.4)$$

$$A_{2+\Delta} = H_1 \cdot a(t_2 + \Delta) + H_2 \cdot b(t_2 + \Delta) + H_3 \cdot c(t_2 + \Delta), \quad (9.5)$$

$$A_3 = H_1 \cdot a(t_3) + H_2 \cdot b(t_3) + H_3 \cdot c(t_3), \quad (9.6)$$

$$A_{3+\Delta} = H_1 \cdot a(t_3 + \Delta) + H_2 \cdot b(t_3 + \Delta) + H_3 \cdot c(t_3 + \Delta). \quad (9.7)$$

Aus je drei Gleichungen (1)–(3), bzw. (3)–(5) und (5)–(7) erhält man je eine Lösung für H_1 , bzw. H_2 und H_3 . Die Lösungen H_1' und H_3' aus der Kombination (3)–(5) sowie für H_2' aus den Kombinationen (1)–(3) und (5)–(7) werden nur zur Orientierung benötigt, während die Werte für H_1'' bzw. H_3'' aus (5)–(7) bzw. (1)–(3) verworfen werden, da infolge eines zu grossen Abstandes vom jeweiligen Pikmaximum die entsprechenden Fehler zu gross werden. Durch kleine Verschiebungen δ der angenommenen Pikmaxima nach höheren oder niedrigeren Zeitwerten, z. B. um den Wert $\delta = \frac{1}{4}\Delta$, erhält man weitere Lösungen, die eine Kontrolle der erhaltenen Werte ermöglichen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Analyse einer Reihe von Probegemischen wiedergege-

Tabelle 3. Auswertung der partiellen Trennung eines Probegemisches von $C_6H_{10}D_2/C_6H_{11}D/C_6H_{12}$
Die kursiv gedruckten Werte wurden zur Auswertung herangezogen

Verhältnis	Gleichungs- kombination aus (9)	δ	rel. Werte für H					Mittelwert %
			– 8s	– 4s	0s	+ 4s	+ 8s	
a) 30:0:70	(1)–(3)	H_1	– 10	218	313	323	487	26%
	(3)–(5)	H_1	335	326	344	275	172	
	(1)–(3)	H_2	560	86	47	194	– 54	– 90 – 28 – 28 + 230 → ca. 2%
	(3)–(5)	H_2	– 203	– 90	– 28	230	510	
	(3)–(5)	H_2	– 203	– 90	– 28	230	510	
	(5)–(7)	H_2	– 996	– 334	238	564	1031	
	(3)–(5)	H_3	917	881	860	648	403	
	(5)–(7)	H_3	1340	1029	732	477	159	
b) 40:20:40	(1)–(3)	h_1	156	345	645	817		36%
	(3)–(5)	h_1	355	542	509	569		
	(1)–(3)	h_2	815	635	175	64		
	(3)–(5)	h_2	329	240	421	449		23%
	(3)–(5)	h_2	329	240	421	449		
	(5)–(7)	h_2	102	1037	1203	256		
	(3)–(5)	h_3	673	654	432	302		41%
	(5)–(7)	h_3	801	308	105	291		

ben: Um die Auswertung nicht durch vorherige Kenntnis der Ergebnisse beeinflussen zu können, wurden die Zubereitung der Probegemische bzw. deren Analyse und Auswertung von verschiedenen Personen durchgeführt. Die maximalen Fehler der Analyse betragen $\pm 4\%$. Der letzte Versuch in dieser Tabelle gibt ein Beispiel der Bestimmung des Deuterierungsgrades eines hochdeuterierten Heptans. Sowohl nach der massenspektrometrischen als auch nach der gas-chromatographischen Analyse bestand es aus den drei isotop-isomeren Molekeln $C_7H_2D_{14}$, C_7HD_{15} und C_7D_{16} ; aus den erhaltenen Werten resultiert ein Gesamtdeuterierungsgehalt der Probe zu 99,1% (massenspektrometrisch), bzw. 98,6% (gas-chromatographisch).

Tab.3 gibt die Zahlenwerte für zwei Fälle des in Tab.2 angeführten Dreikomponentengemischs von Cyclohexan $C_6H_{10}D_2$ - $C_6H_{11}D$ - C_6H_{12} . Der Gang von $H_2(C_6H_{11}D)$ als Funktion von δ und der Gleichungssysteme zeigt ungefähr die Grenze der Methode. Im Fall a) der Tabelle 3 ist der Wert von 2% für $C_6H_{11}D$ als Zufallswert zu bezeichnen. Es ist aber zu bemerken, dass die massenspektrometrische Analyse keine genaueren Daten zu geben vermag! Es zeigt sich hier deutlich, dass die besten Resultate dann erhalten werden, wenn sich die Konzentrationen aufeinander folgender Pike nicht um Grössenordnungen unterscheiden. Der Fehler ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der graphischen Messung und die kurzzeitige Stabilität des Detektorsystems bestimmt.

4.3. *n-Komponentensystem.* Im Falle eines partiell getrennten Gemischs von n Komponenten kann folgendes Gleichungssystem aufgestellt werden:

$$A_1 = H_1 + H_2 \cdot b(t_1) + H_3 \cdot c(t_1) + \dots + H_n \cdot n(t_1), \quad (10.1)$$

$$A_2 = H_1 \cdot a(t_2) + H_2 + H_3 \cdot c(t_2) + \dots + H_n \cdot n(t_2), \quad (10.2)$$

.

.

.

.

$$A_n = H_1 \cdot a(t_n) + H_2 \cdot b(t_n) + H_3 \cdot c(t_n) + \dots + H_n. \quad (10.n)$$

Die Lösung dieses Systems aus n Gleichungen ersten Grades mit n Unbekannten liefert die gesuchten Werte H_1 bis H_n . Falls die Rechnung mit einem Tischcomputer ausgeführt wird und die Pikhöhen allenfalls in digitaler Form vorliegen, lässt sich die Kontrolle der Piklagen durch Variation um den Betrag δ leicht durchführen. Ein Heranziehen weiterer Gleichungen für Zeiten $t < t_1$ und $t > t_n$, wie dies unter 4.1. und 4.2. durchgeführt wurde, erübrigt sich im vorliegenden Fall meistens.

In Fig.3 ist ein Gas-Chromatogramm eines Gemischs verschieden deuterierter Heptane dargestellt. Fig.3b stellt das Chromatogramm dar, wie es zur Auswertung nach der beschriebenen Methode verwendet wurde. Fig.3a zeigt das gleiche Gemisch unter höherer gas-chromatographischer Auflösung. Der letztere Fall ist naturgemäss zur Auswertung viel einfacher, er verlangt jedoch einen grösseren Substanz- und Zeitbedarf und stellt bedeutend höhere Anforderung an die Apparatur.

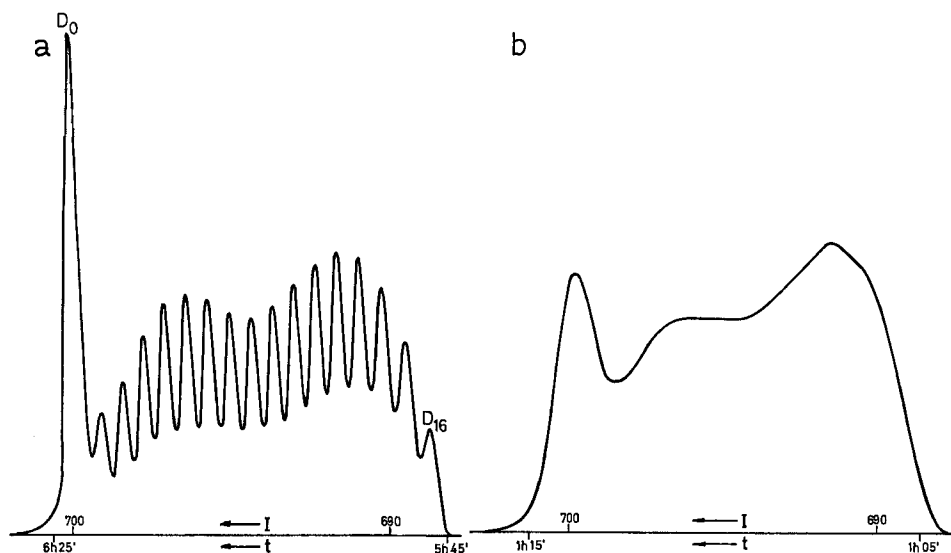


Fig. 3. Deuteriertes Heptan

a) Hohe Auflösung, b) Spektrum, das den Berechnungen dieser Arbeit zugrunde liegt

Durch Einsetzen der entsprechenden a, b, \dots, n -Werte in das Gleichungssystem (10) erhält man für das Beispiel der Fig. 3 b eine Hauptdeterminante der Form:

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 0,50 & 0,06 & 0 \dots \dots 0 \\ 0,50 & 1 & 0,50 & 0,06 \dots 0 \\ 0,06 & 0,50 & 1 & 0,50 \dots 0 \\ 0 & 0,06 & 0,50 & 1 \dots \dots 0 \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ 0 & 0 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots & & 1 \end{vmatrix}$$

Das rasche Abklingen des Beitrags von Überlappungen mit wachsendem Pikmaximums-Abstand ermöglicht im vorliegenden Fall eine Vernachlässigung der Überlappung der Pike, die weiter entfernt sind als der zweitfolgende Pik. In Tab. 4 sind die Werte für je zwei Analysen nach den folgenden Methoden aufgeführt:

- a) Gleichung (10) und Fig. 3 b
- b) Auswertung der Pikmaxima des hochauflösten Gas-Chromatogramms Fig. 3 a
- c) Massenspektrometrische Analyse.

Methode a) benötigt am wenigsten Zeit für die Analyse und weniger Rechenaufwand als c). Methode b) lässt sich am einfachsten auswerten, verlangt aber die längste Zeit zur Durchführung der Analyse. Methoden a) und b) ist gemeinsam, dass Ver-

Tabelle 4. *Prozentuelle Zusammensetzung eines Gemisches der 17 isotop-isomeren Molekeln von deuteriertem Heptan*

Anzahl D-Atome	a		b		c	
	GC.: Gleichung (10)		GC.: hohe Auflösung		Massen- spektrometer Versuch	
	Versuch		Versuch		Versuch	
	1	2	1	2	1	2
D ₀	13,4	13,7	12,6	13,0	13,2	12,2
D ₁	2,1	1,3	3,1	3,1	3,5	4,1
D ₂	3,5	4,6	3,8	3,6	3,2	3,8
D ₃	4,4	4,2	5,0	4,6	4,8	4,3
D ₄	5,3	6,1	5,8	5,5	5,3	5,4
D ₅	5,8	5,5	6,0	5,8	5,9	5,9
D ₆	6,0	5,7	5,9	5,7	5,6	5,7
D ₇	4,6	4,9	5,6	5,4	5,4	5,7
D ₈	6,3	6,1	5,4	5,4	5,0	5,0
D ₉	5,2	4,9	5,7	5,7	5,7	5,5
D ₁₀	5,7	6,9	6,3	6,2	6,1	5,9
D ₁₁	6,2	6,1	6,8	6,7	6,5	6,3
D ₁₂	8,3	8,3	7,1	7,2	6,9	7,4
D ₁₃	7,5	6,2	6,9	7,2	6,8	7,1
D ₁₄	6,8	6,9	6,2	6,6	7,1	6,8
D ₁₅	5,8	5,6	4,9	5,2	5,8	5,7
D ₁₆	1,3	3,3	2,7	2,9	3,3	3,3
$\pm \sqrt{\Sigma(D_i - \bar{D}_i)^2/16}$	$\pm 0,4$		$\pm 0,10$		$\pm 0,14$	

unreinigungen weniger stören als im Falle der massenspektrometrischen Analyse. Der Substanzbedarf ist geringer und die Analysen können routinemässig an verdünnten Lösungen durchgeführt werden (Prozesskontrolle). In der letzten Zeile der Tab.4 ist der mittlere Fehler für eine Bestimmung angeführt. Wie zu erwarten, liefert die Methode b) die reproduzierbarsten Resultate. Die Unterschiede zwischen den Methoden sind jedoch nicht sehr gross.

Wir danken Herrn *H. Zimmermann* für die durchgeführten Messungen und dem *Schweiz. Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Kaiser & M. Klier*, *Chromatographie* 2, 565 (1969); *A.H. Anderson, T.C. Gibb & A.B. Littlewood*, *ibid.* 2, 466 (1969); *H.D. Metzger*, *ibid.* 3, 64 (1970); *A.H. Anderson, T.C. Gibbs & A.B. Littlewood*, *J. Chromatogr.* 8, 640 (1970).
- [2] *J.C. Bartlett & D.M. Smith*, *Canad. J. Chemistry* 38, 2057 (1960).