



Fig. 2.

Acknowledgement

Aided by Research Grant A-3164, from the National Institutes of Health, United States Public Health Service.

*Department of Pediatrics, Harvard Medical School,
and the Department of Medicine, The Children's Hospital Medical Center,
Boston, Mass. (U.S.A.)*

N. I. GOLD

Received January 20th, 1964

J. Chromatog., 15 (1964) 431-432

Über das Auftreten von Fehlsubstanz-Zacken bei der Gaschromatographie

In der russischen Zeitschrift *Zavodskaja Laboratorija* wurde kürzlich über eine neue Methode der Gaschromatographie, die Vakanz-Chromatographie, berichtet, bei der die zu untersuchende Probe dem Trägergas dauernd beigemischt und durch einen Einlass reinen Trägergases ein Vakanz-Chromatogramm der Probe erzeugt wird¹.

Ohne diese Arbeit zu kennen, haben wir Untersuchungen über das gleiche Phänomen angestellt, über die im folgenden berichtet sei.

In der Literatur über Gaschromatographie^{2,3} und von den Herstellern der

J. Chromatog., 15 (1964) 432-434

Gaschromatographen und Trägergase wird allgemein kleinen Verunreinigungen des Trägergases — abgesehen von deren unter Umständen schädlichem Einfluss auf Säulenfüllungen, der hier nicht beachtet werden soll — keine grosse Bedeutung beigemessen. Da der Hitzdrahtdetektor als Differentialanzeiger zwischen einen vor Probengeber und Säule abgezweigten und den von der Säule kommenden Gasstrom geschaltet ist, seien kleine Verunreinigungen für die Genauigkeit der Anzeige unerheblich. Wesentlich sei lediglich eine sehr genaue zeitliche Konstanz der Trägergaszusammensetzung.

Bei Experimenten zum Nachweis kleiner Wasserstoffmengen in katalytisch erzeugtem Sauerstoff stiessen wir auf zunächst unerklärliche Zacken scheinbar unbekannter Verunreinigungen. Sie können jetzt als Loch- oder Fehlsubstanz-Zacken erklärt und zugeordnet werden.

Es wurde ein 116E von Perkin-Elmer mit 1 mV-Sargent-Schreiber verwandt. Trennsäule: Molekularsieb 5 Å, 2 m lang, Hitzdrahtdetektor, 0.5 Atm Trägergasvordruck, Säule bei Zimmertemperatur, Gaseinlass 1 ml 10^{-2} Torr können noch sicher nachgewiesen werden.

Mit normalem Bombenstickstoff als Trägergas zeigte der katalytisch entwickelte Sauerstoff eine kleine, deutlich getrennte Vorzacke mit der Retentionszeit von Wasserstoff oder Helium, die bei der verwendeten Anordnung schlecht getrennt werden. Eine Gegenprobe mit normalem Bombensauerstoff ergab jedoch die gleiche Zacke, wodurch die Aussage über den Wasserstoffgehalt des katalytisch erzeugten Sauerstoffs unsicher geworden war. Diese kleine Vorzacke blieb völlig unverändert, wenn man Bombensauerstoff mit BTS-Katalysator nachreinigte (Entfernung eventuell vorhandenen Wasserstoffs), verflüssigte und wieder verdampfte (Verminderung des Helium- oder Wasserstoffgehaltes) oder den katalytisch erzeugten Sauerstoff, der ausser Wasserstoff nichts enthalten kann, vor allem kein Helium, mit BTS-Katalysator behandelte. Aufschluss über die Natur dieser merkwürdigen "Verunreinigung" gaben Experimente mit Bombensauerstoff als Trägergas. Dann dürften nur die Verunreinigungen des katalytisch erzeugten Sauerstoffs Zacken ergeben. Eichung mit Wasserstoff ergab eine Nachweisgrenze von 10^{-2} Torr, das sind 0.3⁰/₀₀ bei 720 Torr (mittlerer Atmosphärendruck in München) Einlass. Einlass von Bombensauerstoff ergab erwartungsgemäss keine Zacke, Einlass des katalytisch erzeugten Sauerstoffs ergab zwei Zacken.

Die Nachprüfung unserer Vermutung, dass es sich um Loch-Zacken handele, ergab folgendes: Zumischen von 99.99%-igem Argon zum katalytisch erzeugten Sauerstoff ergab an der Stelle der einen Zacke eine grosse Zacke nach der andern Seite — die Argon-Zacke. Die zweite der beiden zuerst gefundenen kleinen Zacken blieb unverändert. Damit war eine der kleinen Zacken als Argon-Loch identifiziert. Zumischen von Bombenstickstoff zum katalytisch erzeugten Sauerstoff ergab an der Stelle der zweiten kleinen Zacke eine grosse Zacke nach der anderen Seite — die Stickstoff-Zacke; gleichzeitig wurde die Zacke des Argon-Loches auf etwa $1/10$ verkleinert.

Die Erklärung der Loch-Zacken ist folgende: Bombensauerstoff enthält Stickstoff und Argon als Verunreinigungen. Dieses "Gasgemisch" strömt durch Säule und Vergleichszelle, die Brücke ist abgeglichen, wie wenn reines Trägergas verwendet würde. Beim Einlass des reinen, katalytisch erzeugten Sauerstoffs entsteht eine Zone reinen Sauerstoffs, nach vorne und hinten durch eine Grenze vom stickstoff- und

argonverunreinigten Trägergassauerstoff abgesondert. Sauerstoff wandert mit der ihm eigenen Geschwindigkeit durch die Säule. Etwas langsamer wandert die vordere Argongrenze. Ebensoschnell wie diese wandert hinter der eingelassenen Zone katalytisch erzeugten Sauerstoffs die neue Argongrenze des unreinen Trägersauerstoffs. Beide Grenzen schliessen ein Argon-Loch ein, das sich mit Argongeschwindigkeit fortbewegt und bei der Retentionszeit des Argon die Hitzdrahtbrücke stört, mithin eine Argonloch-Zacke, entgegengesetzt der Argon-Zacke, erzeugt. Das gleiche gilt mit Stickstoffwanderungsgeschwindigkeit für das Stickstoff-Loch. Die Sauerstoffmoleküle der eingelassenen Zone reinen Sauerstoffs überholen die vorderen Verunreinigungen und ergeben natürlich keine Zacke.

Auf die gleiche Weise ist die zuerst beobachtete Begleitacke des Sauerstoffs mit Bombenstickstoff als Trägergas zu deuten. Bombenstickstoff enthält eine Verunreinigung, die Bombensauerstoff nicht in dem Masse enthält, und die natürlich bei allen Reinigungsmethoden des Sauerstoffs drin bleibt. Diese Loch-Zacke hatte die Retentionszeit des Heliums oder Wasserstoffs. In der Tat enthält Bombenstickstoff, ebenso nachgereinigter Stickstoff, mit dem die gleiche Loch-Zacke erschien, nach Angaben der Firma Linde je 200 bis 300 p.p.m. Helium und Neon. Eine Überschlagsrechnung ergab, dass die von uns beobachtete Zackenhöhe etwa diesem Wert entspricht.

Es ist anzunehmen, dass in vielen Fällen nicht identifizierbare Zacken von "Verunreinigungen" oder "Nebenprodukten" in Wirklichkeit derartige Loch-Zacken sind. Deshalb wird bei empfindlichen Nachweisen auf grösste Reinheit des Trägergases zu achten sein.

Wie erwähnt, wurde beim Zumischen von Stickstoff auch die Argonloch-Zacke stark vermindert, weil Bombenstickstoff auch Argon als Verunreinigung enthält. Dies bedeutet, dass beim Prüfen auf Verunreinigungen bei Abwesenheit einer Zacke nicht unbedingt auf Abwesenheit der Verunreinigung geschlossen werden darf, da es durchaus möglich ist, dass ein Verunreinigungs-Loch und eine Verunreinigung sich gerade kompensieren und dann nicht bemerkt werden.

Dank

Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB danke ich für sein förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für Geld- und Sachbeihilfen gedankt.

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München,
München (Deutschland)*

F. STEINBACH

¹ A. A. SCHUKOWITZKIJ, N. M. TURKEL'TAUB, M. GAIER, M. N. LAGASCHKINA, L. A. MALYASOWA AND G. P. SCHLEPUSCHNIKOWA, *Zavodsk. Lab.*, 29, No. 1 (1963) 8-13; *Ind. Lab. (USSR) (English Trans.)*, 29, No. 1 (1963) 3-9.

² R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Band I, Bibliograph. Institut, Mannheim, 1960, S. 77 ff.

³ A. I. M. KEULEMANS, *Gas-Chromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 24, 53 ff.

Eingegangen den 12. Februar 1964