

ÜBER DIE PROGRAMMIERTE GASCHROMATOGRAPHIE

I. ETAPPENMÄSSIGE PROGRAMMIERUNG DES TRÄGERGASES UNTER ISOTHERMISCHEN VERHÄLTNISSEN

L. MÁZOR UND J. TAKÁCS

Institut für allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest (Ungarn)

(Eingegangen den 2. Dezember 1965)

Die Gaschromatographie, diese bedeutende Errungenschaft der modernen chemischen Analyse, kann durch die vielversprechende Technik der Programmierung eine erhebliche, neuartige Erweiterung verbuchen. Als Vorläufer dieser neuen Technik sind LIPSKY, LANDOWNE UND LOVELOCK, weiterhin, WOLFF UND WOLFF zu betrachten, die 1959–60 bei der gaschromatographischen Analyse von Fettsäuren verschiedene Trägergasgeschwindigkeiten benutzten^{1,2}. Ihre ursprünglichen Mitteilungen erschienen nicht in chromatographischen Fachblättern, und die Referate vernachlässigten die Hervorhebung der neuartigen Methodik weshalb diese wichtige Neuerung auch in Fachkreisen ziemlich unbekannt blieb.

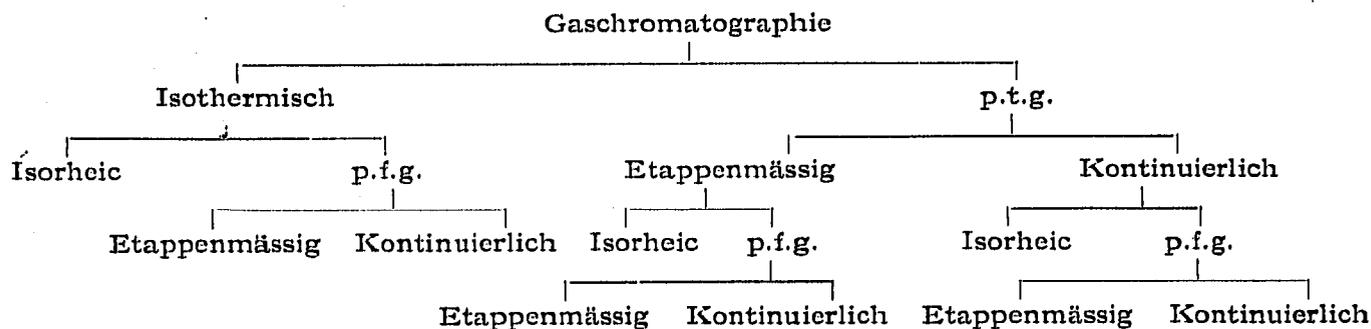
Ähnlich wiederfuhr es den wichtigen Veröffentlichungen von VALUSSI UND COFLERI³, VERGNAUD⁴ und von MORGANTINI⁵ aus dem Jahr 1962 in welchen die theoretischen und praktischen Fragen der neuen Technik und die Möglichkeit ihrer mathematischen Behandlung erwogen und daneben eine einfache Einrichtung zur praktischen Verwirklichung beschrieben wurden. MORGANTINI benutzte zuerst die Benennung "Gaschromatographie mit programmierter Strömung".

Grösseres Interesse fand diese Technik nachdem PURNELL⁶ in seinem 1962 erschienenen Buch auf die Möglichkeiten der Programmierung hinwies. Die theoretische und praktische Bearbeitung dieses Gebiets beschleunigte sich nun. Unter den Forschern die sich damit erfolgreich befassten sind SCOTT⁷, COSTA NETO, KÖFFER UND DE ALENCAR^{8,9}, CLARKE¹⁰, weiterhin ZLATKIS, FENIMORE, ETTRE UND PURCELL¹¹ zu nennen.

Unter den praktischen und theoretischen Problemen der neuen Methodik schien es uns ratsam, zuerst die Frage der etappenmässigen Trägergasprogrammierung unter isothermischen Verhältnissen zu untersuchen, wobei wir uns auf eine frühere Arbeit stützten¹². Es gelang uns dabei die Programmierung des Eintrittsdrucks des Trägergases unter isothermischen Verhältnissen auszuführen.

Bevor wir in die eingehende Besprechung eingehen soll versucht werden die verschiedenen technischen Möglichkeiten der Flüssigkeit-Gas Elutionschromatographie (im Folgenden Gaschromatographie) zusammenzufassen. In der Tabelle I wurden in Analogie zur Abkürzung der Chromatographie mit programmierter Temperatur p.t.g. (programmed temperature gas chromatography) die Bezeichnung p.f.g. für programmierte Strömungschromatographie (programmed flow gas chromato-

TABELLE I



graphy) angewandt, weiterhin die Bezeichnung "isorheic" für Vorgänge unter konstanter Strömung übernommen^{8,9}.

Die Trägergasprogrammierung unter isothermischen Verhältnissen kann entweder beschleunigend oder verlangsamernd wirken. Ein Programm unter Voraussetzung $p_{ein,t} < p_{ein,t-1}$ gibt eine verlangsamernde, ein Programm unter Voraussetzung $p_{ein,t} > p_{ein,t-1}$ eine beschleunigende Programmierung. Da bei der nur selten zur Anwendung kommenden verlangsamernden Programmierung keine Gefahr der Übereinanderprogrammierung der Komponenten besteht, erfordert die Ausarbeitung und Verwirklichung eines solchen Programms keine besondere Überlegung, allein die Analysezeitdauer muss berücksichtigt werden. Mit dieser Art der Programmierung befasst sich deshalb diese Mitteilung nicht.

Eine beschleunigende etappenmässige Trägergasprogrammierung unter isothermischen Verhältnissen, im folgenden kurz nur Trägergasprogrammierung genannt, lässt sich erfolgreich anwenden wenn man über ein solches unter Normalumständen erhaltenes Chromatogramm verfügt, das abgesehen von der Analysezeitdauer entsprechend ist. Die Normalverhältnisse sind definiert durch $T = \text{konst.}$, $W_0 = \text{konst.}$ und $j_0 = \text{konst.}$ Wir halten diese Definition glücklicher als die von uns¹² früher vorgeschlagene, da j_0 besser die Druckverhältnisse representiert als das dort vorgeschlagene p_{ein} .

Nach Auswahl der geeigneten Normalaufnahme bestimmt man bei der entsprechenden Temperatur T im Intervall $1.0 \leq (p_{ein}/p_{aus}) \leq 3$ die Wertpaare $jW-p_{ein}$ und man stellt sie in einem Koordinatensystem dar (Fig. 1).

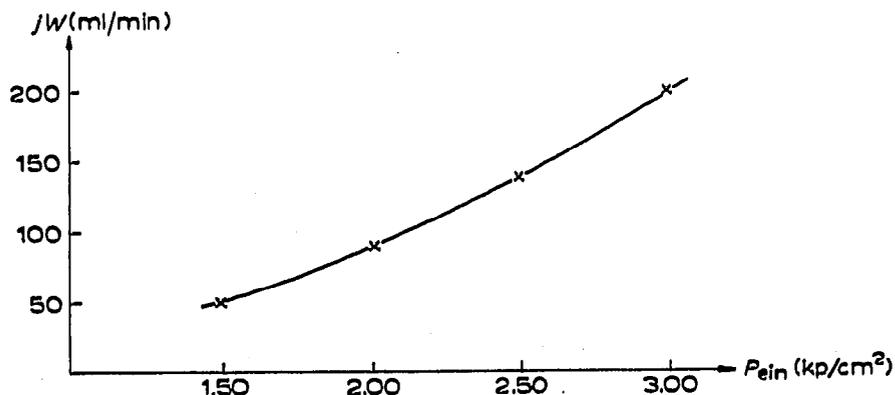


Fig. 1. Abhängigkeit von jW (ml/min) von dem Eintrittsdruck des Trägergases (kp/cm²).

TABELLE II

	Komponente	Retentionszeit (min)	Netto Verzögerungsvolumen (ml Trägergas)	ΔV (ml Trägergas)
1	Luft	0.44	—	—
2	Aceton	0.96	25.4	35.6
3	Benzol	1.68	61.0	35.5
4	Toluol	2.44	96.5	65.5
5	<i>m</i> - und <i>p</i> -Xylol	3.76	162.0	33.0
6	<i>o</i> -Xylol	4.47	195.0	45.5
7	Anisol	5.36	240.5	505.3
8	Nitrobenzol	15.70	745.8	307.9
9	Methylsalicylat	22.00	1053.7	293.2
10	<i>o</i> -Nitroethylbenzol	28.00	1346.9	708.7
11	<i>p</i> -Nitroethylbenzol	42.50	2055.6	2370.3
12	Methylphthalat	91.00	4245.9	

Aus dem Normalchromatogramme errechnet man folglich die Retentionszeiten, netto Verzögerungsvolumina, weiterhin die ΔV Werte der Komponenten, wo

$$\Delta V_{z; z-1} = V_{N_z} - V_{N(z-1)} \quad (1)$$

Die Daten einer als Modell dienenden Probe sind in Tabelle II zusammengestellt.

In Kenntnis der Retentionszeiten wählt man den Zeitpunkt des ersten Programmstarts ohne Berechnung, der Probe entsprechend. Unter Programmstart ist die während der möglichst kürzesten Zeit zu erfolgende Umstellung des Eintrittsdruckes des Trägergases vom Wert $p_{\text{ein}(t-1)}$ auf den schon vorhergehend errechneten Wert $p_{\text{ein}t}$ zu verstehen. Im obigen Fall ist ratsam in der 7. Minute das erste Programm starten zu lassen ($p_{\text{ein}t}$) da bis dahin alle eng aufeinanderfolgende leichtflüchtige Komponenten mit annehmbarer Retentionszeit schon von der Kolonne heruntergekommen sind, während die weiteren Komponenten erst bedeutend später erscheinen.

Das Trägergasprogramm ist mit Hilfe folgender Gleichung zu berechnen:

$$1 \leq \frac{\Delta V_{\text{min}}}{j_i W_i} \leq 3 \quad (2)$$

In unserem Beispiel beträgt im Fall von $i = 1$, $\Delta V_{\text{min}} = 293.2$ (ml Trägergas), folglich kann:

$$1 \leq \frac{293.2}{j_1 W_1} \leq 3$$

nur erfüllt werden, sofern $j_1 W_1 \leq 293.2$, zu welchen Werten gemäss Fig. 1 die Werte 2.10 (kp/cm²) $\leq p_{\text{ein}} \leq 3.00$ (kp/cm²) als höchste Druckgrenze des Geräts gehören. Die Minimalzeitdauer der Analyse d.h. diejenige Zeitdauer während welcher eine für uns interessante Komponente noch eine qualitativ und quantitativ auswertbare Spitze gibt, erhält man natürlich bei dem Maximalwert des errechneten p_{ein} . Die Gegebenheiten mancher Geräte gestatten nicht die Verwirklichung der Minimalzeitdauer. (Bei manchen Gaschromatographen beträgt der maximal einstellbare

und messbare Wert des Eintrittsdrucks des Trägergases 3.0 (kp/cm².) Solchenfalls muss man bei diesem Wert arbeiten der relativ am nächsten zum errechneten Maximalwert von p_{ein} liegt. Ein zweites Trägergasprogramm $p_{ein2} > p_{ein1}$ kommt in diesem Fall, da die höchste Leistungsfähigkeit des Apparats schon beansprucht ist, sowieso nicht in Frage. Ein gutes Beispiel hierzu liefert die erwähnte Probe, wo die Minimalzeitdauer laut Rechnung bei $p_{ein} = 3.50$ (kp/cm²) erhalten worden wäre, hingegen jedoch nur $p_{ein} = 3.00$ (kp/cm²) eingestellt werden konnte.

Die unter Normalverhältnissen (a) und mit vorausgerechnetem Trägergasprogramm (b) erhaltenen Chromatogramme der Probe sind in Fig. 2 zu sehen. Es handelt sich um dieselben Komponenten wie in Tabelle II. Beide Chromatogramme wurden in einem Carlo Erba Gaschromatograph Model C ohne irgendwelche Änderungen des Geräts aufgenommen. Die Versuchsumstände waren wie folgt:

Detektor: Thermistor

Brückenstrom: 20 mA

Empfindlichkeit: 50 %

Kolonne: Kupferspirale, 2.0 m lang, innerer Durchmesser 5 mm

Füllung: 20 %iges Silikonöl auf Celit 550 Träger von Korngrösse 0.2 mm

Temperatur des Verdampfers: 300.0°

Temperierung: 160.0 ± 0.1°

Einwaage: mit Hamiltonscher Spritze 4.0 µl

Trägergas: Wasserstoff

Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases: 56.5 ml/min (23.5°, 759.0 mm Hg)

Kompensograf: 2.5 mV (Vollausschlag)

Papiergeschwindigkeit: 1.25 (cm/min).

Das Chromatogramm (b) wurde unter gleichen Verhältnissen erhalten, nur mit dem Unterschied, dass in Minute 7 das Trägergasprogramm von $p_1 = 3.00$ (kp/cm²) gestartet worden ist.

Im allgemeinen ist es ratsam das Trägergasprogramm p_{ein_i} dann zu starten, wenn neben dem gerechneten Wert von $p_{ein_{(i-1)}}$ ein so ein ΔV Wert sich finden lässt, dessen Quotient mit $j_{(i-1)} \cdot W_{(i-1)}$ grösser ist als 3. Bestehen mehrere solche ΔV Werte, so sind für diese die Rechnungen ebenso auszuführen wie beim ersten Programmieren. Ist nur ein solcher ΔV Wert zu finden, so ist dieser in Gleichung 2 an Stelle von ΔV_{min} zu setzen. Bei der Planung weiterer Programmierungen ist jedoch die Rücksicht auf die Leistungsfähigkeit des Geräts nicht zu vernachlässigen.

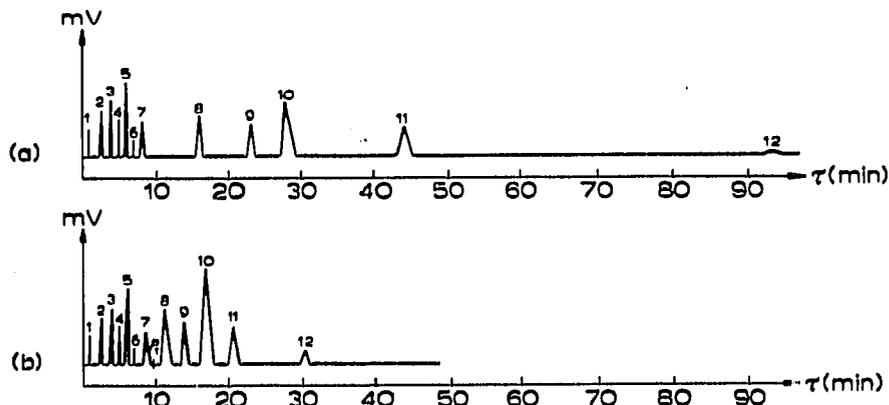


Fig. 2. Chromatogramm der Probe unter (a) Normalverhältnissen und (b) mit $p_{ein} = 3.00$ kp/cm² Trägergasprogramm.

Bei den Programmierungen muss sehr beachtet werden, dass nicht über die errechneten Werte programmiert wird, da solchenfalls verschiedene Spitzen leicht übereinander laufen. Zur Berechnung der Programmierung haben wir einige einfache Zusammenhänge gegeben¹², durch deren weitere Verfeinerung folgende Gleichungen erhalten wurden.

$$t_{Rp} = t_0 + \sum_{i=1}^{n-1} t_i + t_r \quad (3)$$

$$V_N = j_0 W_0 (t_0 - t_c) + \sum_{i=1}^{n-1} j_i W_i t_i + j_n W_n t_r \quad (4)$$

Wenn $n = 1$ so hat man für (3) und (4) einfach

$$t_{Rp} = t_0 + t_r \quad (5)$$

$$V_N = j_0 W_0 (t_0 - t_c) + j_1 W_1 t_r \quad (6)$$

Die programmierten Retentionszeiten der einzelnen Komponenten kann man mit Hilfe von Gleichungen 3 und 4 einfach erhalten und wenn nötig können auch die notwendigen Änderungen des Programms unternommen werden.

Als Beispiel wird die Errechnung der mit 5 verschiedenen Programmen modifizierten programmierten Retentionszeiten der 12 Komponenten der in Tabelle II gegebenen Probe dargestellt. In Tabelle III sind die wichtigeren Daten der Programmierung zusammengefasst.

Die entsprechenden Werte in Gleichungen 3 und 4 gesetzt erhält man

$$t_{Rp \cdot 12} = 1.0 + 0.5 + 2.5 + 2.5 + 4.0 + t_r = 10.5 + t_r \quad (7)$$

$$4425.9 = 48.9 (1.0 - 0.44) + 0.5 \cdot 42 + 2.5 \cdot 37 + 2.5 \cdot 49 + 4 \cdot 140 + t_r \cdot 200 \quad (8)$$

Aus Gleichung 8

$$t_r = 18.01 \text{ min}$$

Setzt man diesen Wert in Gl. 7,

$$t_{Rp \cdot 12} = 28.51 \text{ min}$$

Statt der errechneten 28.51 min ergab sich die programmierte Retentionszeit der 12 Komponenten für 30.0 min. Ursache der Abweichung ist der Umstand, dass sich beim Starten der Programme das neue Gleichgewicht zwar schnell, doch nicht augenblicklich einstellt.

TABELLE III

p_{bej} (kP/cm ²)	j	W (ml/min)	t (min)	jW (ml/min)
$p_{be0} = 1.30$	0.865	56.5	$t_0 = 1.0$	48.9
$p_{be1} = 1.20$	0.921	45.6	$t_1 = 0.5$	42.0
$p_{be2} = 1.10$	0.962	38.5	$t_2 = 2.5$	37.0
$p_{be3} = 1.50$	0.789	62.2	$t_3 = 2.5$	49.0
$p_{be4} = 2.50$	0.559	250.0	$t_4 = 4.0$	140.0
$p_{be5} = 3.00$	0.500	400.0	$t_5 = t_r = ?$	200.0

Zum Kennzeichnen der Wirksamkeit des Trägergasprogrammes dient folgende Beziehung

$$h = \frac{\Delta t}{t_R} \cdot 100 \%, \quad \text{wo } \Delta t = |t_R - t_{Rp}| \quad (9)$$

Die Wirksamkeit der in Fig. 2 dargestellten Programmierung hinsichtlich der einzelnen Komponenten zeigt Tabelle IV.

TABELLE IV

	<i>Komponente</i>	<i>Wirksamkeit</i> (%)
8	Nitro-benzol	34.6
9	Methylsalicylat	43.2
10	<i>o</i> -Nitro-aethylbenzol	48.6
11	<i>p</i> -Nitro-aethylbenzol	54.0
12	Methyl-phthalat	64.2

Grundlage der quantitativen Auswertung ist das durch Gl. 4 definierte netto Verzögerungsvolumen. Der Gebrauch des netto Verzögerungsvolumens gestattet auch die unmittelbare Verwendung der unter Normalumständen erfolgten Identifizierungen.

Die quantitative Auswertung ist mit komplizierteren Problemen verbunden, da die die Spitzen des Normalchromatogramms beeinträchtigenden Parameter verschiedener Weise sich durch die Programmierung verändern. In erster Linie musste deshalb die Wirkung des Trägergasprogramms auf diese Spitzenparameter d.h. auf das Gebiet unter der Kurve untersucht werden.

Da die chromatographischen Glockenkurven durch die Gaussche Verteilungsfunktion annähernd beschreibbar sind und im Normalfall die dem Spitzenmaximum entsprechende Konzentration als direktes Mass der Stoffmenge betrachtet werden kann

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c dt = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}} c_m$$

wurde zuerst die Änderung der der Höchstkonzentration entsprechenden Spitzenhöhe und des λ Verteilungsparameters auf Einwirkung des Trägergasprogramms unter sonst gleichen Umständen untersucht. Fig. 3 zeigt, dass λ linear dem wachsenden Trägergasprogramm zunahm, während die der Höchstkonzentration entsprechende Spitzenhöhe (m) dabei abnahm (Fig. 4). Für die Abnahme der Spitzenhöhe ist in entscheidendem Ausmass die Konzentrationsempfindlichkeit des Detektors verantwortlich, die sich bei wachsendem Trägergasprogramm stark verändert (Fig. 5).

Das Trägergasprogramm beeinträchtigt auch die Halbwertbreite bzw. die Grösse der durch die in die Inflexionspunkte gezogenen Tangenten aus der Grundlinien herausgeschnittenen Strecke; beide werden durch Erhöhung des Trägergas-

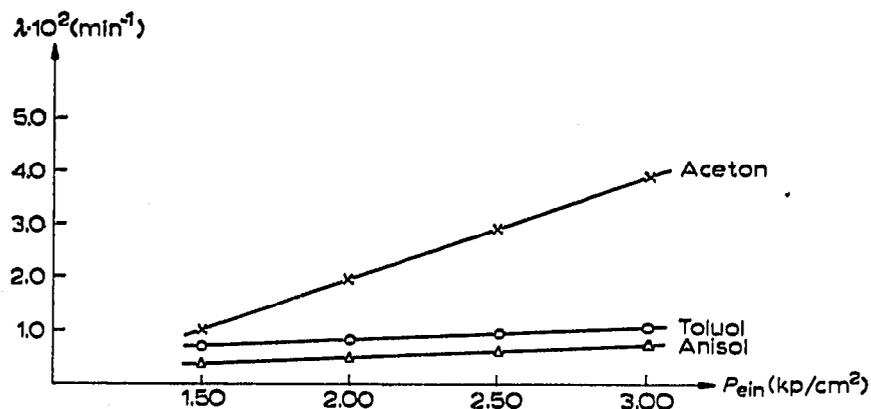


Fig. 3. Änderung des λ Verteilungsparameters in Funktion des Eintrittsdrucks vom Trägergas im Fall von Aceton, Toluol und Anisol.

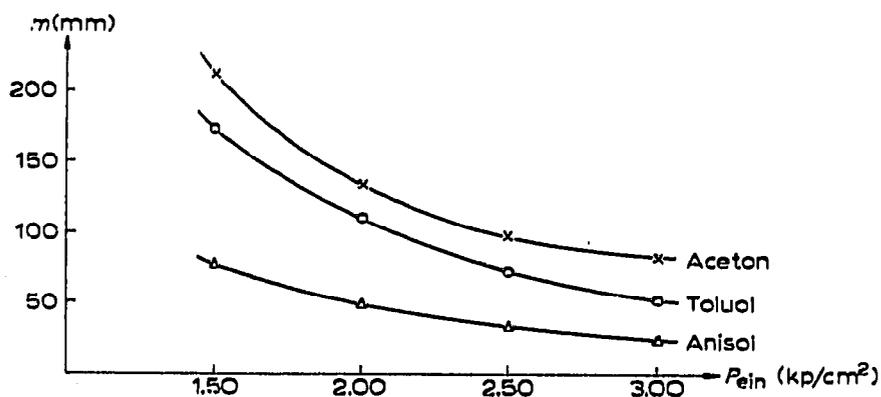


Fig. 4. Änderung der Spitzenhöhe in Funktion des Eintrittsdruckes von Aceton, Toluol und Anisol.

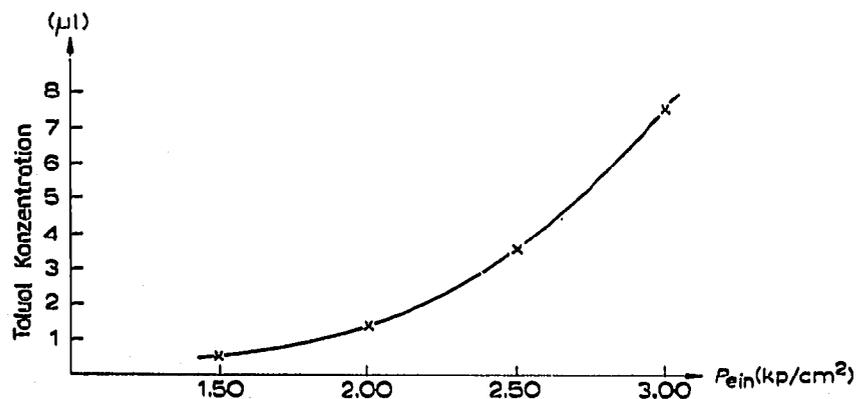


Fig. 5. Gleiche Spitzenhöhen gebende Toluolkonzentrationen in Funktion des Eintrittsdrucks des Trägergases übrigens unter gleichen Verhältnissen chromatographiert.

Eintrittsdrucks vermindert. Diese Wirkung ist jedoch auf die Änderung des Verteilungsparameters rückführbar, da

$$i = \frac{2.354}{\lambda} \quad (11)$$

$$d = \frac{4}{\lambda} \quad (12)$$

Unsere Ergebnisse zeigen, dass trotz zahlreicher in der Literatur beschriebener Versuche es kaum zu denken ist, dass man solche Korrektionsfaktoren finden könnte, mit welchen alle diese Wirkungen berücksichtigbar wären. Wir fanden, dass die Methode der inneren Normalisation zur quantitativen Auswertung gut dienlich ist, sofern die Gebiete mit Integrator, Planimeter oder durch Wägen des Gewichts der ausgeschnittenen Spitzen gemessen werden.

Bei der Prüfung von Gemischen von bekannter Zusammensetzung bewegte sich die relative Abweichung zwischen 0.1-3.0 %. Die Bestimmung der Komponente 10 des Modells in Fig. 2 ergab im Normalfall 16.00 Gewichtsprozente, mit zweifacher beschleunigender Programmierung 15.88 %.

BEZEICHNUNGEN

T = Analyse temperatur

$W, W_0, W_i, W_{i-1}, W_n$ = Trägergasströmungsgeschwindigkeit im Auslauf der Kolonne (bei dortiger Messung von Druck und Temperatur) (ml/min) bei entsprechenden $p_{ein}, p_{ein_i}, p_{ein_{i-1}}, p_{ein_n}$ Werten.

$p_{ein}, p_{ein_0}, p_{ein_i}, p_{ein_{i-1}}, p_{ein_n}$ = Eintrittsdruck des Trägergases im allgemeinen und im Normalfall bzw. im $i, i-1 \dots n$ -stem Fall (kp/cm²).

$j, j_0, j_i, j_{i-1}, j_n$ = Korrektionsfaktore des Druckgefälles bei entsprechendem $p_{ein_i}, p_{ein_{i-1}}, p_{ein_m}$. Ihr Wert beträgt¹³

$$\frac{3}{2} \left[\frac{(p_{ein}/p_{aus})^2 - 1}{(p_{ein}/p_{aus})^3 - 1} \right]$$

p_{aus} = Austrittsdruck des Trägergases (kp/cm²)

$\Delta V_{z,z-1}$ = Differenz der netto Verzögerungsvolumina der z und $z-1$ -sten Komponente (ml Trägergas)

z = Nummer der Komponente

i = Nummer

n = Zahl der Programmstarte bevor die zu untersuchende Komponente in Höchstkonzentration erscheint

V_N = netto Verzögerungsvolumen (ml Trägergas)

ΔV_{min} = der aus den netto Verzögerungsvolumen der programmierten Komponenten berechnete geringste ΔV Wert (ml Trägergas)

t_{Rp} = programmierte Retentionszeit der Komponente (min)

t_0 = Zeitdauer von der Einwaage bis zum Starten des ersten Trägergasprogramms (min)

t_i = i -ster Zeitabstand zwischen zwei unmittelbar aufeinander folgenden Trägergasprogrammstarten vor der Erscheinung der Höchstkonzentration einer betreffenden Komponente (min)

t_r	= Zeitdauer zwischen der Erscheinung der Höchstkonzentration der betreffenden Komponente und dem unmittelbar vorhergehenden Trägergasprogrammstart (min) sofern $n > 0$. Sofern $n = 0$, d.h. es wurde nicht programmiert, so ist $t_r = t_R$.
t_R	= Retentionszeit der Komponente in Normalfall (min)
t_c	= Retentionszeit von Luft (Argon, Helium) in Normalfall (min)
h	= Wirksamkeit des Trägergasprogramms (%)
c	= Konzentration der Prüfsubstanz (Molbruch)
t	= Zeit (min)
λ	= Verteilungsparameter (min^{-1})
c_m	= dem Spitzenmaximum entsprechende Konzentration (Molbruch)
l	= Spitzenbreite in Halbhöhe (min)
d	= die durch die in die Inflexionspunkte gezogenen Tangenten aus der Grundlinie herausgeschnittene Strecke
m	= Spitzenhöhe (mm).

ZUSAMMENFASSUNG

Eine etappenmässige Programmierung des Eintrittsdruckes vom Trägergas unter isothermischen Verhältnissen gestattet eine weitgehende analytische Verbreiterung der programmierten Strömungsmethodik, da sie es ermöglicht durch Errechnung der Minimalzeit der Analyse die Retentionszeit der Komponenten innerhalb der prinzipiell durch ΔV_{min} , bzw. durch die Leistungsfähigkeit des Geräts gegebenen Grenzen zu programmieren.

SUMMARY

Stepwise programming of the inlet pressure of the carrier gas under isothermal conditions permits a considerable analytical extension of the programmed flow technique. By calculation of the minimal time of analysis, the retention time of the components can be programmed within the limits governed in principle by ΔV_{min} , or by the output capacity of the apparatus.

LITERATUR

- 1 S. R. LIPSKY, R. A. LANDOWNE UND J. E. LOVELOCK, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 852.
- 2 J. P. WOLFF, *Ann. Fals. Expert. Chim.*, 53 (1960) 318; G. WOLFF UND J. P. WOLFF, *Rev. Franç. Corps Gras*, 7 (1960) 73.
- 3 S. VALUSSI UND G. COFLERI, *Boll. Lab. Chim. Provinciali (Bologna)*, 13 (1962) 1; *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 39 (1962) 617.
- 4 J. M. VERGNAUD, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1914.
- 5 M. MORGANTINI, *Boll. Lab. Chim. Provinciali (Bologna)*, 13 (1962) 545.
- 6 H. PURNELL, *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962, S. 387.
- 7 R. P. W. SCOTT, *Nature*, 198 (1963) 782.
- 8 C. COSTA NETO, J. W. DE ALENCAR UND J. T. KÖFFER, *Anais Acad. Brasil. Cienc.*, 36 (1964) 115.
- 9 C. COSTA NETO, J. T. KÖFFER UND J. W. DE ALENCAR, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 301.
- 10 S. A. CLARKE, *Nature*, 202 (1964) 1106.
- 11 A. ZLATKIS, D. C. FENIMORE, L. S. ETTRE UND J. E. PURCELL, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 75.
- 12 L. MÁZOR, J. BALLA UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 221.
- 13 A. T. JAMES UND J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 52 (1952) 238.