

ÜBER DIE PROGRAMMIERTE GASCHROMATOGRAPHIE

II. KONTINUIERLICHE BZW. KOMBINIERTE PROGRAMMIERUNG DES EINTRITTSDRUCKES DES TRÄGERGASES UNTER ISOTHERMISCHEN VERHÄLTNISSEN

J. TAKÁCS UND L. MÁZOR

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

(Eingegangen den 1. April 1966)

Im Laufe der Untersuchung der theoretischen und praktischen Probleme der programmierten Gaschromatographie veröffentlichten wir eine Abhandlung über die etappenmässige Programmierung des Eintrittsdruckes des Trägergases unter isothermischen Verhältnissen^{1,2}. Auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen und Literaturhinweisen³⁻⁶ gingen wir auf die Prüfung der Frage der kontinuierlichen bzw. kombinierten Programmierung des Eintrittsdruckes über.

Die kontinuierliche Programmierung wurde definiert

$$jW[p_{\text{ein}}(t_i)] \neq jW[p_{\text{ein}}(t_k)] \quad (1)$$

unabhängig davon wie klein die Differenz zwischen t_i und t_k ist.

Die maximale Grösse des kontinuierlichen Trägergasprogramms i ,

$$\left\{ \int_{t_{Rp(z-1)}}^{t_{Rp(z)}} jW[p_{\text{ein}}(t)] dt \right\}_{\max}$$

ist errechenbar

$$\left\{ \int_{t_{Rp(z-1)}}^{t_{Rp(z)}} jW[p_{\text{ein}}(t)] dt \right\}_{\max} = \frac{\Delta V_{\min}}{2 \left[\frac{1}{\lambda_z} + \frac{1}{\lambda_{(z-1)}} \right]} \quad (2)$$

Unter kombinierter Programmierung bei isothermischen Verhältnissen wird eine Programmierung gemeint, wo abwechselnd, die Zeitachse als Grundlage nehmend isorheische Strecken mit programmierten Strecken sich ablösen, unabhängig davon, ob die Programmierung kontinuierlich oder etappenmässig erfolgt, verlangsamenden oder beschleunigenden Charakter besitzt oder einer beliebigen anderen Funktionskurve folgt.

Das netto Retentionsvolumen lässt sich bei kontinuierlicher Trägergasprogrammierung aus folgendem Zusammenhang errechnen

$$V_N = \int_0^{t_{Rp}} jW[p_{\text{ein}}(t)] dt - \int_0^{t_{cp}} jW[p_{\text{ein}}(t)] dt \quad (3)$$

Da die Funktion $jW[\rho_{\text{ein}}(t)]$ nicht bekannt ist, ist die Berechnung sehr umständlich. Nur im linearen Fall lässt sie sich mit Hilfe der Formeln der analytischen Geometrie ermitteln, in den übrigen Fällen kann man die Newtonsche Interpolationsformel^{7,8} gebrauchen. Man erhält ziemlich gute Resultate, obzwar die mathematische Behandlung sehr viel Arbeit benötigt. Mit Rechenmaschinen lässt sich die Gleichung der Funktionskurve allerdings rascher bestimmen. Man muss, unseren Erfahrungen gemäss vorhergehend mindestens an acht Orten die Funktionswerte kennen. Solchenfalls kommt man mit einem Polynom von siebentem Grad der Funktion heran. In den meisten Fällen geben Polynome von niedrigerem Grad, oft sogar eine Gerade eine gute Näherung, nur darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass diese Annäherung nur in gewissen Intervallen befriedigend ist. Fig. 1 zeigt hiefür ein Beispiel, wo in Funktion der Zeit ausser der Funktionskurve von ρ_{ein} die Funktionskurve von jW und die zur Annäherung dienende Gerade dargestellt ist. Wie zu sehen, wird die Abweichung zwischen der jW Funktionskurve und der Gerade nach $t = 7.0$ min immer beträchtlicher; die Annäherung ist also hier schon mit einem erheblichen Fehler verbunden. Bei $t = 13.0$ min beträgt sie schon 23.7 %.

Da unter isothermischen Verhältnissen programmiert wurde, kann das aus dem Normalchromatogramm^{1,2} gerechnete netto Retentionsvolumen auch zur Berechnung der programmierten Retentionszeit und so zur Wahl des geeigneten Programms dienlich gemacht werden. Es sei mit der Funktionskurve der Fig. 1, z.B. eine Probe bei 160.0° unter isothermischen Verhältnissen zu programmieren. An der achten Komponente der Probe (Fig. 2) soll der Berechnungsgang dargestellt werden. Die Retentionszeit dieser Komponente betrug im Normalchromatogramm (Fig. 2a) 16.0 min, ihr netto Retentionsvolumen 621.8 ml Wasserstoff. Der V_M Wert betrug unter gleichen Verhältnissen 17.4 ml Wasserstoff. Der Funktion $jW[\rho_{\text{ein}}(t)]$ kam man mit einer Gerade der Gleichung $3.5 t + 28$ nahe. Setzt man die entsprechenden Werte in Gleichung (3) so hat man:

$$621.8 = \int_0^{t_{Rp}} (3.5 t + 28) dt - \int_0^{t_{cp}} (3.5 t + 28) dt \quad (4)$$

Nach Integrierung und Substitution:

$$621.8 = 1.75 t_{Rp}^2 + 28 t_{Rp} - 1.75 t_{cp}^2 + 28 t_{cp} \quad (5)$$

Der zweite Teil von Gleichung (5) lässt sich aus dem Wert von V_M nach Bestimmung von t_{cp} ermitteln. In unserem Fall erhält man

$$17.4 = 1.75 t_{cp}^2 + 28 t_{cp} \quad (6)$$

Aus Gleichung (6):

$$t_{cp} = 0.57 \text{ min}$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (5) so ist t_{Rp} bestimmbar. In diesem Fall ergab sich t_{Rp} für 12.7 min. In der Wirklichkeit wird sich dieser Wert um etwas vermindern (Fig. 2b) da die Annäherungsgerade unter der Funktionskurve läuft und bei Minute 12.7 schon erheblich von der Funktionskurve abweicht (Fig. 1). Bei linearer Programmierung erhält man durch gleichen Rechnungsgang den genauen Wert.

Bei Anwendung einer kontinuierlichen Trägergasprogrammierung dient, ähnlich zur etappenmässigen Programmierung² das durch Gleichung (3) definierte netto Retentionsvolumen ergänzt mit der Methode der inneren Normalisierung als Grundlage der qualitativen und quantitativen Auswertung.

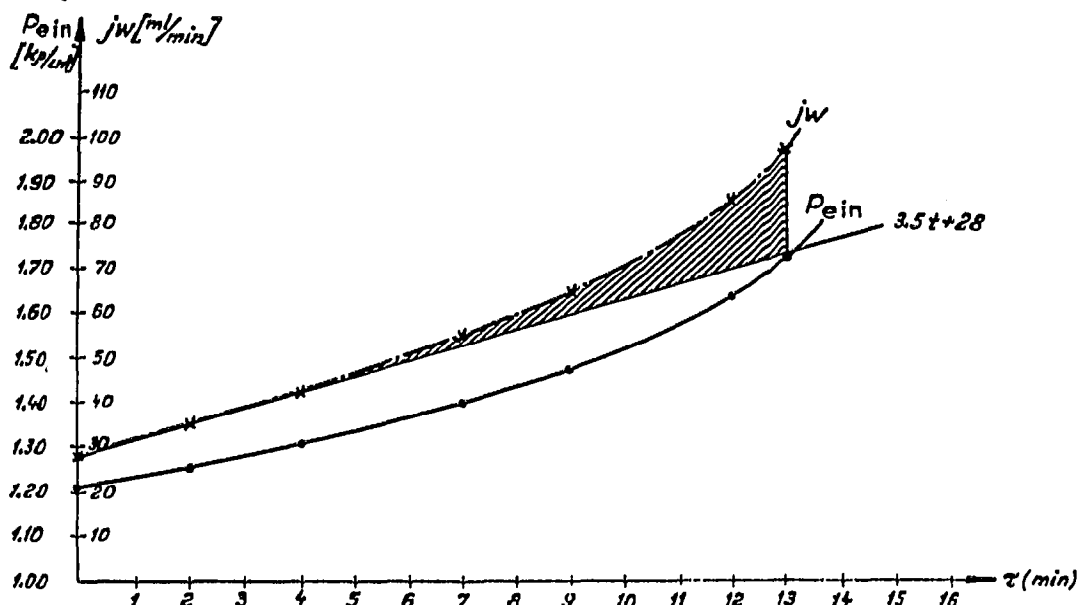


Fig. 1. jW bzw. Funktionskurve des Eintrittsdruckes mit der zur Annäherung dienenden Gerade.

Die Berechnung der kombinierten Programmierung setzt sich aus der normalen etappenmässigen und kontinuierlichen Berechnung additiv der Kombination entsprechend zusammen.

Man studiere folgendes Beispiel: Vier Komponenten einer aus acht Komponenten bestehender Probe werden unter isorheischen Verhältnissen aufgenommen. Die vier Komponenten kommen so in 3.0 Minuten von der Kolonne herunter. In der dritten Minute lässt man ein der Gleichung

$$jW[p_{\text{ein}}(t)] = 10.5 t + 15.5$$

entsprechendes kontinuierliches lineares Programm anlaufen. Dieses Programm wird in der Minute 9 auf ein etappenmässiges Programm umgeschaltet. Der Eintrittsdruck von diesem beträgt 2.00 kp/cm². Nun soll die programmierte Retentionszeit der achten Komponente der Probe $t_{Rp}(8)$ errechnet werden:

Das Normalchromatogramm ist identisch mit dem schon früher benützten Chromatogramm, d.h.: $V_N = 621.8$ ml Wasserstoff, $V_M = 17.4$ ml Wasserstoff, $j_0 = 0.867$, $W_0 = 46.6$ ml/min, $t_c = 0.43$ min, $j_1 = 0.645$, $W_1 = 135.0$ ml/min. Die programmierte Retentionszeit der Komponente ergibt sich durch Addition aus folgenden Zeilen

$$t_{Rp}(8) = t_0 + t_p + t_r \quad (7)$$

für das netto Retentionsvolumen hat man

$$V_N = j_0 W_0 (t_0 - t_c) + \int_{t_0}^{t_p} (10.5 t + 15.5) dt + j_1 W_1 t_r \quad (8)$$

nach Substitution:

$$t_{Rp(8)} = 3.0 + 6.0 + t_r \quad (9)$$

$$621.8 = 0.867 \times 46.6 (3.0 - 0.43) + \int_3^0 (10.5 t + 15.5) dt + 0.645 \times 135.0 \cdot t_r \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) bekommt man $t_r = 0.54$ min. Somit aus Gleichung (9)

$$t_{Rp(8)} = 9.54 \text{ min}$$

Die Programmierung gab versuchsmässig für die achte Komponente eine Retentionszeit von 10.0 min. Für die geringe Abweichung ist der Umstand verantwortlich, dass sich die neuen Druckwerte im Laufe der Programmierung nicht augenblicklich einstellen, es zeigt sich ein gewisser Druckübergang, der bei beschleunigendem Programm die programmierte Retentionszeit erhöht.

Die qualitative und quantitative Auswertung erfolgt bei der kombinierten Programmierung ebenfalls auf Grund des netto Retentionsvolumens bzw. der inneren Normalisierung.

In Tabelle I wurden die verschiedenen Techniken der programmierten Gaschromatographie auf Grund einer vorhergehenden Arbeit² zusammengefasst.

PtGC = Gaschromatographie mit programmierter Technik (programmed technique gas chromatography).

PTGC = Gaschromatographie mit Temperaturprogrammierung (programmed temperature gas chromatography).

PFGC = Gaschromatographie mit programmierter Strömung (programmed flow gas chromatography).

Im Fall PTGC wird kombinierte Programmierung diejenige Programmierung genannt, wo isorheische Strecken sich mit kontinuierlich programmierten Strecken bzw. mit durch verschiedene Funktionskurven charakterisierbaren [5.0°/min bzw. 44.0°/min] kontinuierlichen Strecken ablösen.

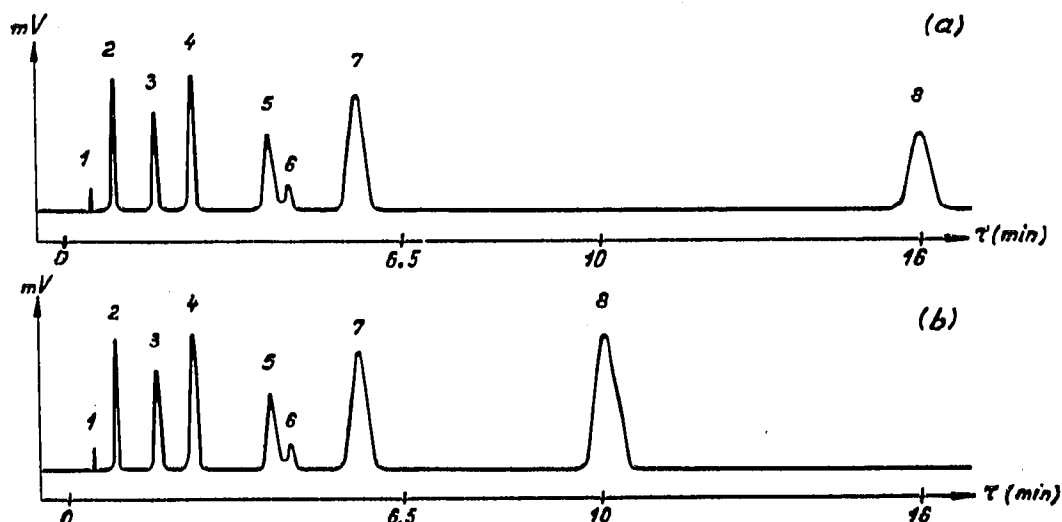
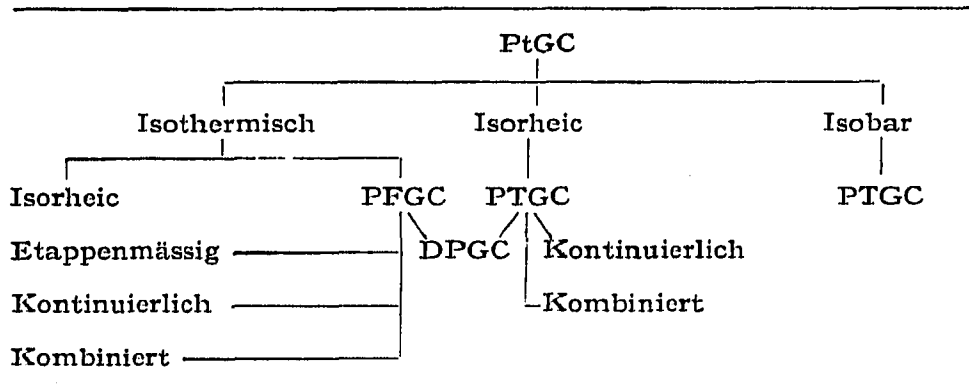


Fig. 2. Normalchromatogramm (a) und programmiertes Chromatogramm (b) der acht Komponente.

TABELLE I



DPGC = Doppelt programmierte Gaschromatographie (double programmed gas chromatography), wo Temperatur- und Strömungsprogrammierung innerhalb einer Analyse angewandt werden. Über letztere wird in einer folgenden Veröffentlichung berichtet.

BEZEICHNUNGEN

- j = Korrektionsfaktor des Druckgefälles⁰.
- W = Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit im Auslauf der Kolonne (bei dortiger Messung von Druck und Temperatur) (ml/min).
- p_{ein} = Eintrittsdruck des Trägergases (kp/cm²).
- t = Zeit (min).
- i und k = laufende Nummern.
- V_N = netto Retentionsvolumen (ml Trägergas).
- t_{Rp} = programmierte Retentionszeit der Komponente (min).
- t_{cp} = programmierte Retentionszeit von Luft (Argon, Helium) (min).
- V_M = Gasaufnahme-fähigkeit (ml Trägergas).
- j_0 = Korrektionsfaktor des Druckgefälles im Normalfall.
- W_0 = Trägergasströmungs-Geschwindigkeit im Auslauf der Kolonne im Normalfall (bei dortigem Druck und Temperatur) (ml/min).
- t_0 = Retentionszeit der Luft (Argon, Helium) in Normalfall (min).
- t_p = Zeitdauer der kontinuierlichen Programmierung (min).
- t_r = Differenz zwischen den Zeitkoordinaten des Anlaufens des der Erscheinung in Höchstkonzentration der Komponente unmittelbar vorangehenden etappenmässigen Trägergasprogrammes und der maximalen Konzentration.
- t_0 = Zeitdauer zwischen der Einwaage und dem ersten Programm (min).
- n = Zahl der etappenmässigen Programmbeginnen die der Erscheinung der Höchstkonzentration der Komponente vorangehen.
- ΔV_{min} = Der aus dem netto Retentionsvolumen der programmierten Komponenten berechnete geringste ΔV Wert (ml Trägergas).
- $\Delta V_{z; z-1}$ = Differenz der netto Retentionsvolumina der z und $(z - 1)$ -sten Komponente (ml Trägergas).
- λ = Verteilungsparameter (min⁻¹).

DANK

Wir danken Herrn Dr. D. KRÁLIK für seine Hilfe bei der Anwendung der Newtonschen Interpolationsformel.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden theoretische und praktische Fragen der kontinuierlichen und kombinierten Programmierung des Eintrittsdruckes des Trägergases behandelt und festgestellt, dass mit den üblichen technischen Verfahren oder parallel mit diesen beide Methoden zur Lösung von analytischen Problemen herangezogen werden können.

SUMMARY

The theoretical and practical problems connected with continuous and "combined" programming of the inlet pressure of the carrier gas were studied. The results of this study show that for the solution of analytical problems, besides the usual technical procedures or together with them, both these methods of programming can be used.

LITERATUR

- 1 L. MÁZOR, J. BALLA UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 221.
- 2 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 23 (1966) 42.
- 3 M. MORGANTINI, *Boll. Lab. Chim. Provinciali (Bologna)*, 13 (1962) 545.
- 4 C. COSTA NETO, J. W. DE ALENCAR UND J. T. KÖFFER, *Anais Acad. Brasil. Cienc.*, 36 (1964) 115.
- 5 C. COSTA NETO, J. T. KÖFFER UND J. W. DE ALENCAR, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 301.
- 6 A. ZLATKIS, D. C. FENIMORE, L. S. ÉTTRE UND J. E. PURCELL, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 75.
- 7 J. P. NATANSZON, *Konstruktiv függvénytan*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1952, S. 367.
- 8 A. DUSCHEK, *Vorlesungen über höhere Mathematik*, Springer-Verlag, Wien, 1949, S. 314.
- 9 A. T. JAMES UND J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 52 (1952) 238.

J. Chromatog., 25 (1966) 260-265