

ÜBER DIE PROGRAMMIERTE GASCHROMATOGRAPHIE

III. DIE DOPPELT PROGRAMMIERTE GASCHROMATOGRAPHIE UND IHRE ANALYTISCHE ANWENDUNG

L. MÁZOR UND J. TAKÁCS

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

(Eingegangen den 21. April 1966)

Bei der Gaschromatographie kommt es oft vor, besonders wenn man bei der oberen Temperaturgrenze der Kolonnen-Verteilungsflüssigkeit arbeitet, dass gewisse Komponenten sehr verzerrt und mit hoher Retentionszeit erscheinen, da die übrigen Komponenten der Probe bei dieser Temperatur keine höhere Strömungsgeschwindigkeit gestatten. Dies war u.a. unsere Erfahrung bei der gaschromatographischen Analyse von Lavendelölen, nachdem das optimale Temperaturprogramm erreicht wurde (Fig. 1). In solchen Fällen bestehen nur zwei Möglichkeiten zur Verminderung der Analysenzeit bzw. zur Verbesserung des verzerrten Teiles des Chromatogramms: Trägergasprogrammierung¹ und Rückströmung².

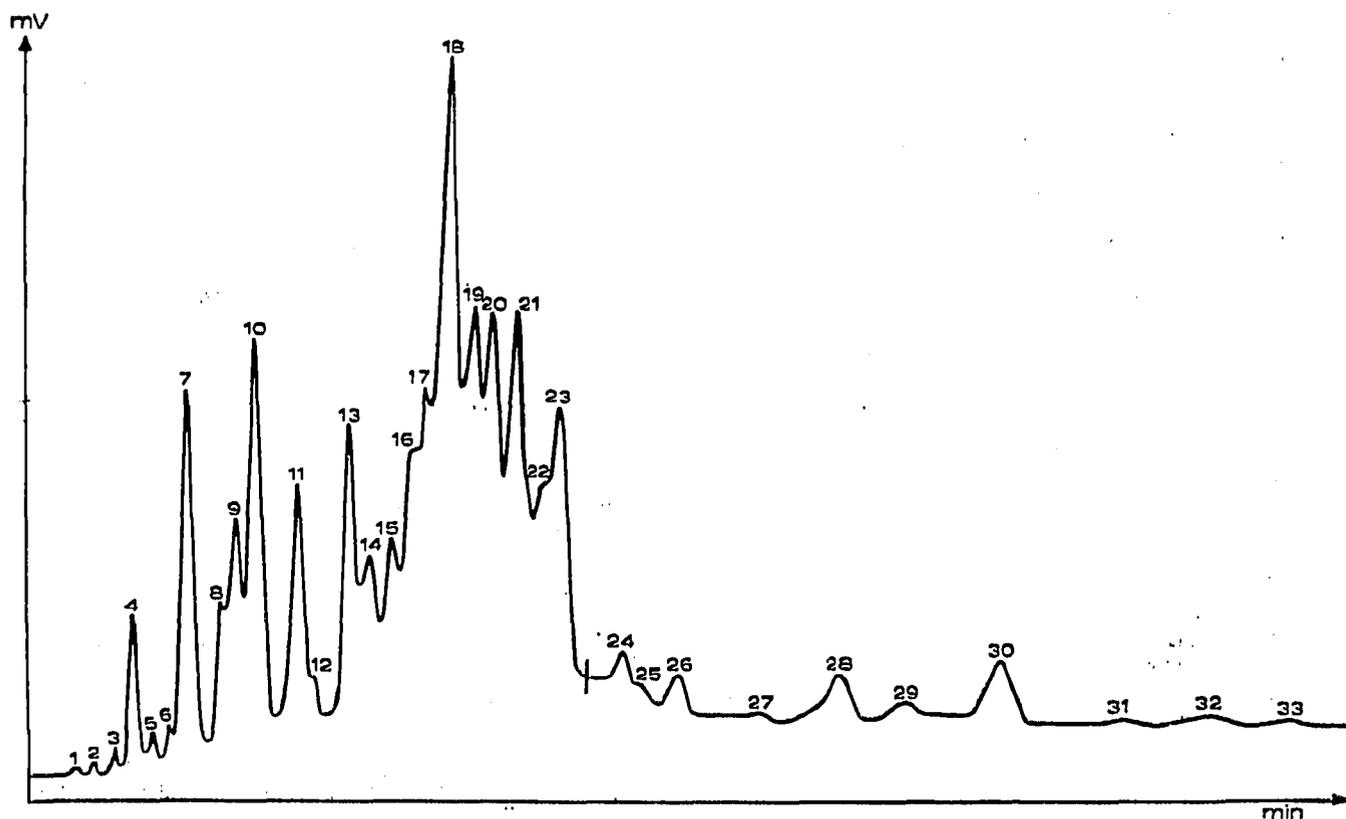


Fig. 1. Chromatogramm von Lavendelöl bei optimalem Temperaturprogramm.

Auf Grund unserer früheren Erfahrungen mit Trägergasprogrammierung wählten wir die erste Möglichkeit. Das mit Trägergasprogrammierung erhaltene Chromatogramm der Lavendelöle (Fig. 2) zeigt einerseits die in dem kritischen Gebiet der Fig. 1 erscheinenden Komponenten mit deutlichen Zacken und geringeren Retentionszeiten, andererseits auch Zacken von solchen Komponenten, die in dem gewöhnlichen Chromatogramm infolge Diffusionserscheinungen nicht zu sehen sind.

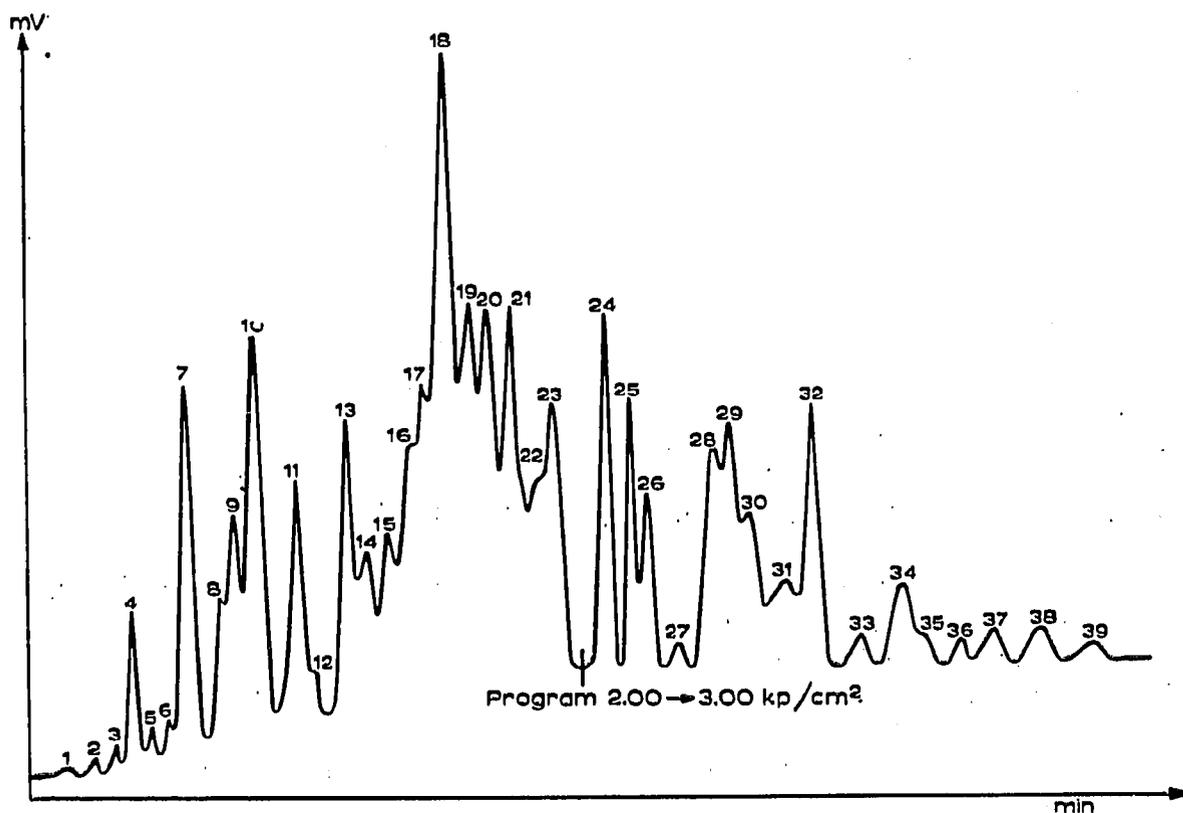


Fig. 2. Doppelt programmiertes Chromatogramm von Lavendelöl.

Nach diesen gelungenen Versuchen begannen wir, theoretisch und praktisch die Methode der doppelten Programmierung ("double programmed gas chromatography" = DPGC) zu studieren. Doppelte Programmierung nennen wir die Methode, bei der innerhalb derselben Analyse Temperatur- und Trägergasprogrammierung angewandt werden. Hierzu bestehen prinzipiell fünferlei Möglichkeiten:

1. Temperaturprogramm-Trägergasprogramm nacheinander.
2. Trägergasprogramm-Temperaturprogramm nacheinander.
3. Trägergasprogramm und Temperaturprogramm gleichzeitig.
4. Temperaturprogramm, teilweise überdeckt mit Trägergasprogramm.
5. Trägergasprogramm, teilweise überdeckt mit Temperaturprogramm.

In dieser Arbeit wollen wir nur Möglichkeit (1) behandeln.

Zum Studium der Grundkombination von Temperaturprogrammierung-Trägergasprogrammierung nacheinander benötigen wir ein Grundchromatogramm: Ein bei dem optimalen Temperaturprogramm und mit einer der Mehrzahl der Komponenten entsprechenden konstanten Strömungsgeschwindigkeit aufgenommenes Chromatogramm, das die Temperaturwerte nicht übertreffen können. Dem weiteren

Temperaturanstieg kann die obere Temperaturgrenze der verwendeten Verteilungsflüssigkeit oder der Umstand, dass bei höherer Temperatur einzelne Zacken ineinanderfließen, Einhalt gebieten. Dieses Grundchromatogramm dient zum Aufbau des Trägergasprogrammes, das seinem Charakter nach auch von zweierlei Art sein kann, weshalb beide Möglichkeiten separat behandelt werden sollen. Zur einfacheren Übersicht dient ein doppelt programmiertes Chromatogramm (Fig. 3), indem dem

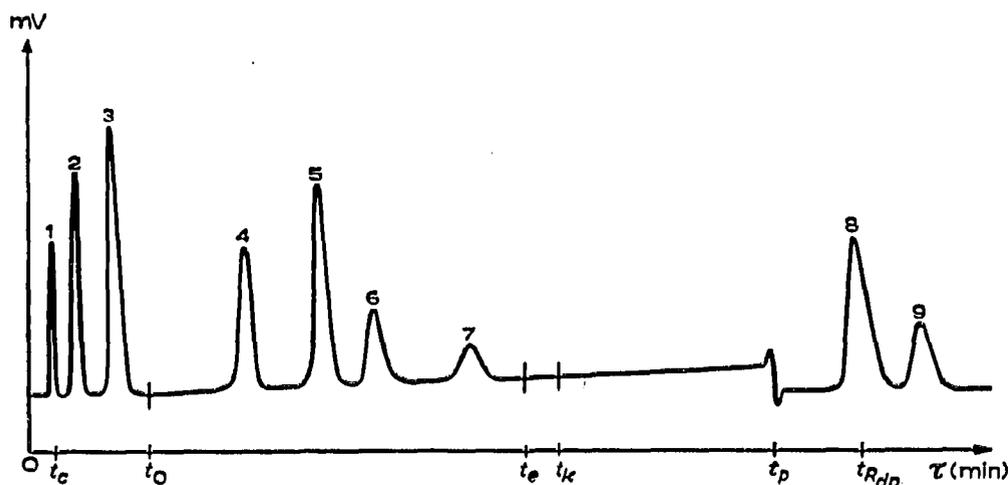


Fig. 3. Doppelt programmiertes Chromatogramm des ersten Modellgemisches.

Temperaturprogramm ein kombiniertes Trägergasprogramm folgt. Die Gleichungen beziehen sich auf die achte Komponente des Chromatogramms. Das Chromatogramm lässt sich in verschiedene Strecken einteilen:

1. Zwischen 0 und t_0 besteht es aus einer isotherm-isorheischen-isobaren Strecke,

2. zwischen t_0 und t_e aus einer isorheischen Strecke mit programmierter Temperatur,

3. zwischen t_e und t_k aus einer isotherm-isorheischen-isobaren Strecke,

4. zwischen t_k und t_p aus einer isothermen Strecke mit programmierter Strömung und

5. zwischen t_p und t_{Rdp} aus einer isotherm-isorheischen-isobaren Strecke.

(Es ist anzunehmen, dass das Anfahren des etappenmässigen Trägergasprogramms und die Einstellung des neuen Gleichgewichts augenblicklich erfolgt.)

Diese Einteilung in Strecken erleichtert das Aufstellen der Gleichungen. Als Beispiel diene die zur Berechnung des netto Retentionsvolumens der achten Komponente dienende Beziehung:

$$V_N = jF_c(t_0 - t_c) + F_c \int_{t_0}^{t_e} j[p_i(t)]dt + j_t F_c(t_k - t_e) + \int_{t_k}^{t_p} jF_c[p_i(t)]dt + j_c F_{cp}(t_{Rdp} - t_p). \quad (1)$$

Das Einschalten eines etappenmässigen Trägergasprogrammes nach dem Temperaturprogramm modifiziert Gleichung (1) folgendermassen:

$$V_N = jF_c(t_0 - t_c) + F_c \int_{t_0}^{t_e} j[p_i(t)]dt + j_t F_c(t_p - t_e) + j_c F_{cp}(t_{Rdp} - t_p). \quad (2)$$

Folgt dem Temperaturprogramm ein kontinuierliches Trägergasprogramm, so hat Gleichung (1) folgende Form:

$$V_N = jF_c(t_0 - t_e) + F_c \int_{t_0}^{t_e} j[p_i(t)]dt + j_t F_c(t_k - t_e) + \int_{t_k}^{t_{Rdp}} jF_c[p_i(t)]dt. \quad (3)$$

Prinzipiell kann das Temperaturprogramm gleichzeitig mit dem Beginn des Trägergasprogrammes ausgeschaltet werden, d.h. $(t_k - t_e)$ bzw. $(t_p - t_e)$ sind gleich Null. Da in der Praxis jedoch dies nur auf Kosten von Reproduzierbarkeit und Genauigkeit erreicht werden könnte, ist es ratsam, den Wert der obigen beiden Differenzen auf ungefähr 1 Minute zu bemessen. Ebenso könnte prinzipiell das Temperaturprogramm gleichzeitig mit der Einwaage, dh. bei $t_0 = 0$, beginnen. In der Praxis wird auch dies zweckmässig vermieden. Wenn jedoch Einwaage und Temperaturprogramm von zwei verschiedenen Personen durchgeführt werden, so kann man die bei Temperaturprogrammen übliche Reproduzierbarkeit und Genauigkeit erzielen. Der erste Teil der Gleichung (1) ändert sich in diesen Fällen natürlich grundsätzlich. Für den Fall $t_0 = 0$ hat die Gleichung folgende Form:

$$V_N = F_c \left(\int_0^{t_e} j[p_i(t)]dt - \int_0^{t_{cp}} j[p_i(t)]dt \right) + j_t F_c(t_k - t_e) + \int_{t_k}^{t_p} jF_c[p_i(t)]dt + j_c F_{cp}(t_{Rdp} - t_p). \quad (4)$$

Vergleicht man Gleichungen (1), (2) und (3), so sieht man, dass ihre ersten beiden Glieder identisch sind. Sie sind für das Grundchromatogramm kennzeichnend und sind an der Trägergasprogrammierung effektiv unbeteiligt. Bei der Berechnung der Trägergasprogrammierung braucht man sie deshalb nicht zu berücksichtigen. Es ist die Strecke $(t_{Rdp} - t_e)$ des Grundchromatogramms, die durch kombiniertes oder kontinuierliches Trägergasprogramm modifiziert werden kann. Da auf dieser Strecke schon isotherme Verhältnisse bestehen, kann man die folgenden Gleichungen aufstellen:

(a) bei etappenmässiger Trägergasprogrammierung:

$$jF_c(t_{Rdp} - t_p) = j_c F_{cp}(t_{Rdp} - t_p). \quad (5)$$

(b) Bei linearer Trägergasprogrammierung:

$$jF_c(t_{Rdp} - t_k) = \left(\frac{2j_t F_c + (t_{Rdp} - t_k - 1)L}{2} \right) (t_{Rdp} - t_k). \quad (6)$$

Gleichungen (5) und (6) ermöglichen nach Substitution der entsprechenden Daten des Grundchromatogramms die Berechnung der doppelt programmierten Retentionszeit und danach, auf Grund ihrer Kenntnis, die Kritik bzw. Korrektur der Programmierung. Für die niedrigste Analysenzeitdauer wäre es wünschenswert, den Koeffizienten $j_c F_{cp}$ in Gleichung (5) und den Faktor L in Gleichung (6) möglichst hoch zu wählen. Diese Werte können jedoch nicht beliebig gewählt werden, da nach dem Überschreiten eines Maximalwertes die Aufeinanderprogrammierung der Komponenten erfolgen würde. Wenn es sich nur um die Programmierung einer einzelnen Komponente handelt, setzt der maximalen Höhe des Trägergasprogramms natürlich nur die Konstruktion des Geräts Grenzen. In der Praxis sind aber im allgemeinen mehrere

Komponenten zu programmieren, weshalb der Maximalwert des Trägergasprogramms berechnet werden muss. Dies bleibt jedoch nur auf die Berechnung des maximalen Wertes von $j_c F_{cp}$ und L beschränkt.

Den Höchstwert von $j_c F_{cp}$ erhält man folgendermassen:

$$(j_c F_{cp})_{\max} = \frac{\Delta V_{\min}}{2 \left[\left(\frac{1}{\lambda z} \right) + \left(\frac{1}{\lambda z - 1} \right) \right]} \quad (7)$$

Die Berechnung des maximalen Werts von L ist jedoch komplizierter, da bei linearer Trägergasprogrammierung für jede zu programmierende Komponente paarweise zu bestimmen ist, ob eine Aufeinanderprogrammierung vorliegt. Im allgemeinen kann man annehmen, dass das Programm dann maximal ist, wenn für alle Komponenten die Gleichung

$$t_{Rdp(z)} - t_{Rdp(z-1)} = 2 \left[\left(\frac{1}{\lambda z} \right) + \left(\frac{1}{\lambda z - 1} \right) \right] \quad (8)$$

erfüllt ist.

Das maximale Programm kann für alle z Werte infolge der Zusammensetzung der Proben meistens nicht verwirklicht werden. Deshalb muss man so arbeiten, dass der Wert L_{\max} soweit wie möglich erreicht wird.

Mit dem aus Gleichung (7) errechneten Wert $j_c F_{cp}$ lässt sich die doppelt programmierte Retentionszeit der Komponente im voraus berechnen:

$$t_{Rdp} = \frac{(t_{Rp} - t_p) j_c F_c}{(j_c F_{cp})_{\max}} + t_p \quad (9)$$

Unsere Versuche wurden mit einem Apparat Carlo Erba Fractovap Modell C bzw. D an künstlichen Modellen durchgeführt. Das in Tabelle I angegebene Gemisch ergab Fig. 3, das in Tabelle II angegebene Fig. 4 und 5. Die Nummerierungen der

TABELLE I

Komponente	Sdp. (C°)
1 Luft	
2 Aceton	56.5
3 Benzol	80.08
4 Toluol	110.80
5 <i>m</i> - und <i>p</i> -Xylol	138.8–138.0
6 <i>o</i> -Xylol	144.0
7 Nitrobenzol	210.9
8 <i>o</i> -Nitroäthylbenzol	223.5
9 <i>p</i> -Nitroäthylbenzol	241.50

TABELLE II

Komponente	Sdp. (C°)
1 Aceton	56.5
2 Benzol	80.08
3 Toluol	110.80
4 Äthylbenzol	136.15
5 Methylsalicylat	223.3

Komponenten stimmen in Tabellen und Abbildungen überein. Es wurde Flammenionisationsnachweis angewandt. Zum Registrieren diente ein Gerät Speedomax G mit 2.5 mV Vollausschlag und 0.5 inch/min Papiergeschwindigkeit. Die übrigen Versuchsparameter, u.a. Kolonnen, Analysetemperatur usw. wurden je nach den Versuchsserien geändert.

In Fig. 4 ist das Grundchromatogramm, in Fig. 5 das doppelt programmierte Chromatogramm des Modellgemisches von Tabelle II zu sehen. Diese zwei Aufnahmen

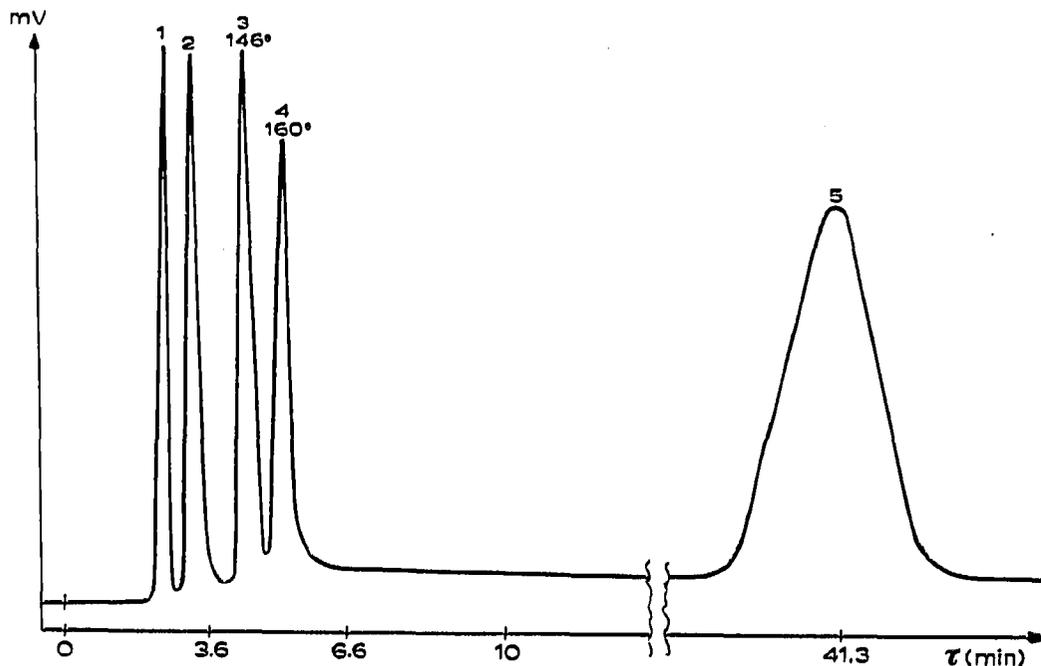


Fig. 4. Grundchromatogramm des zweiten Modellgemisches.

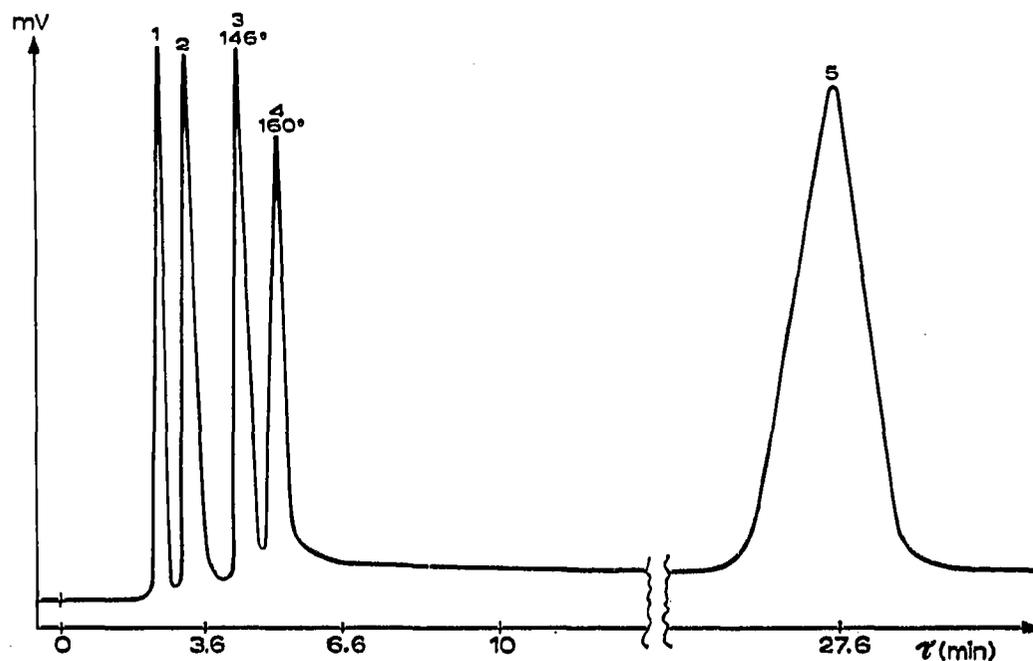


Fig. 5. Doppelt programmiertes Chromatogramm des zweiten Modellgemisches.

dienten zum numerischen Rechnen auf Grund von Gleichung (5). Die doppelt programmierte Retentionszeit der Komponente 5 wurde nämlich nach Aufnahme des Grundchromatogramms zu 27.4 Minuten bemessen. Das kombinierte Trägergasprogramm hatte in der 7. Minute einzusetzen, da das Temperaturprogramm (16°/min) nach 6.6 Minuten ausgeschaltet wurde (bei der oberen Temperaturgrenze von Carbowax 1500). Der jF_c Wert des Grundchromatogramms betrug 15.0 ml/min, während $t_R = 41.3$ min war.

Geordnet und nach Substitution erhält man aus Gleichung (5)

$$j_c F_{cp} = \frac{15(41.3 - 7)}{(27.4 - 7)} = 25.2 \text{ ml/min.}$$

Mit Hilfe einer Funktion $jF_c - p_i$ wurde der zu 25.2 ml/min gehörende p_i -Wert bestimmt und die doppelte Programmierung durchgeführt (Chromatogramm in Fig. 5). Da eine Komponente programmiert wurde, war es unnötig, das Maximum des Programms mit Hilfe von Gleichung (7) zu berechnen. Das angewandte Programm erreichte übrigens nicht die maximale Leistungsfähigkeit des Apparats und diente ausschliesslich zur Lösung der erwähnten Aufgabe.

Mit doppelt programmierter Gaschromatographie gelang es uns, verschiedene analytische Probleme zu lösen. Ausser der schon erwähnten Lavendelölanalyse haben wir z.B. sehr gute Ergebnisse bei der Analyse von Phenyl-äthoxy-silanen erzielt. Die Erfahrung zeigte, dass man gut reproduzierbare Ergebnisse nur durch Anschluss von etappenmässiger oder linearer Trägergasprogrammierung erhält, während die qualitative und quantitative Analyse nur unter Verwendung von reinen Standardsubstanzen entsprechend genaue Resultate liefert.

BEZEICHNUNGEN

- t_0 = die zum Anfahren des Temperaturprogramms gehörende Zeitkoordinate (min)
- t_e = die zum Ausschalten des Temperaturprogramms gehörende Zeitkoordinate (min)
- t_k = die dem Beginn des kontinuierlichen (linearen) Trägergasprogramms entsprechende Zeitkoordinate (min)
- t_p = die dem Beginn der etappenmässigen Trägergasprogrammierung entsprechende Zeitkomponente (min)
- t_{Rdp} = die doppelt programmierte Retentionszeit der Komponente (min)
- V_N = netto Retentionsvolumen der Komponente (ml Trägergas)
- j = Korrekturfaktor des Druckgefälles
- F_c = Trägergasvolumengeschwindigkeit (ml/min) bei Druck und Temperatur des Kolonnenauslaufs
- t_c = Durchströmzeit von Luft (Argon, Helium) (min)
- p_i = Eintrittsdruck des Trägergases (kp/cm²)
- t = Zeit (min)
- j_t = Korrekturfaktor des Druckgefälles nach Ausschalten des Temperaturprogramms
- j_c = Korrekturfaktor des Druckgefälles während der etappenmässigen Trägergasprogrammierung für $n = 1$

- n = Zahl der etappenmässigen Programmbeginne, die der Erscheinung der Höchstkonzentration der Komponente vorangehen
- F_{cp} = Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases bei etappenmässiger Trägergasprogrammierung für $n = 1$ (ml/min)
- t_{Rp} = (Temperatur oder Trägergas) programmierte Retentionszeit der Komponente (min)
- L = Kennzahl des linearen Trägergasprogramms (ml/min²)
- ΔV_{\min} = Minimum der aus dem netto Retentionsvolumen der Komponenten errechneten ΔV -Werten (ml Trägergas)
- ΔV = $V_{N(z)} - V_{N(z-1)}$
- z = Zahl der Komponenten
- λ = Verteilungsparameter (min⁻¹)
- t_{cp} = programmierte Durchströmzeit von Luft (Argon, Helium) (min)

ZUSAMMENFASSUNG

Einige theoretische und praktische Probleme der doppelt programmierten Gaschromatographie wurden untersucht. Es wurde gefunden, dass die Kombination Temperaturprogramm-Trägergasprogramm zur Lösung von analytischen Aufgaben am geeignetsten ist, besonders wenn sich ein etappenmässiges oder lineares Trägergasprogramm dem Temperaturprogramm anschliesst. Die Methode ist besonders erfolgreich, wenn bei der oberen Temperaturgrenze der Verteilungsflüssigkeit der Kolonne gearbeitet wird.

SUMMARY

Several theoretical and practical problems of double programmed gas chromatography are investigated. It was found that the combination temperature programme-carrier gas programme is most suitable for the solution of analytical problems, particularly in those cases where a temperature programme is followed by a stepwise or linear carrier gas programme. The technique is particularly successful when performed at the upper temperature limit of the partition liquid of the column.

LITERATUR

1 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 23 (1966) 42.
 2 J. M. VERGNAUD, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 495.