

CHROM. 3327

ÜBER DIE PROGRAMMIERTE GASCHROMATOGRAPHIE

IV. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER STRÖMUNGSPROGRAMMIERTEN GASCHROMATOGRAPHIE. TEIL 1

. TAKÁCS UND L. MÁZOR

Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest XI (Ungarn)
(Eingegangen den 8. Augustus 1967; modifiziert den 20. November 1967)

SUMMARY

Programmed gas chromatography. IV. The theoretical basis of flow programming in gas chromatography. Part I

The theoretical basis of programming the flow rate in gas chromatography was examined from the point of view of experimental and literature data. The principles and mathematical arguments with respect to the programming are defined in a general way.

Die Ergebnisse und weiteren Möglichkeiten der strömungsprogrammierten Gaschromatographie, welche die temperaturprogrammierte Gaschromatographie sehr gut ergänzt, rechtfertigen das zunehmende Interesse für diese Methode. Neuere Publikationen berichteten über Versuche zur Vereinigung dieser beiden programmierten Techniken. Man versucht, durch Klärung einzelner theoretischer und praktischer Probleme die Grundlagen für eine doppelprogrammierte Gaschromatographie zu schaffen¹⁻⁴. Aus diesem Grunde wächst immer mehr das Interesse, die grundlegenden theoretischen Fragen der strömungsprogrammierten Methode zu untersuchen, was auf Grund der Fortschritte der letzten Jahre auch möglich geworden ist⁵⁻²⁷.

Die Theorie dieser Methode lässt sich auf die Theorie der "klassischen" Gaschromatographie zurückführen, die wir wegen ihrer konstanten Versuchsverhältnisse als den Normalfall definieren²⁸. Auf Grund unserer Erfahrungen kann man unsere Ergebnisse als "Grundsätze" und "Hilfssätze" formulieren. Die Grundsätze sind unter bestimmten gaschromatographischen Bedingungen (z.B. bei konstanter Temperatur) gültige, allgemeine Zusammenhänge. Hilfssätze sind hingegen Behauptungen, die mit einem der Grundsätze in Zusammenhang stehen und aus diesem mathematisch abgeleitet werden können.

Der Zusammenhang zwischen den beiden gaschromatographischen Methoden gibt der *erste Grundsatz* der strömungsprogrammierten Gaschromatographie wieder:

Bei konstanter Temperatur, unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen, besitzt das netto Retentionsvolumen einer beliebiger Komponente einen konstanten Wert; diese Beständigkeit von V_N schliesst aber die gut definierten und mit-

einander zusammenhängenden Änderungen von p_i , j , F , t_R und t_M nicht aus. Man kann nämlich die folgende Gleichung aufstellen:

$$V_N = j_1 F_1 (t_{R(1)} - t_{M(1)}) = j_2 F_2 (t_{R(2)} - t_{M(2)}) = \dots = j_k F_k (t_{R(k)} - t_{M(k)}) = \\ = \int_0^{t_{R(p)}} j F [p_i(t)] dt - \int_0^{t_{M(p)}} j F [p_i(t)] dt \quad (1)$$

Diese Parameter stellen die wichtigsten Operationselemente der strömungsprogrammierten Gaschromatographie dar und verbinden auf engster Weise die beiden gaschromatographischen Methoden.

COSTA NETO, KÖFFER UND DE ALENCAR haben wichtige theoretische Grundlagen der strömungsprogrammierten Methode erkannt²⁰. Sie haben u.a. experimentell bewiesen, dass unter unveränderten gaschromatographischen Bedingungen bei konstanter Temperatur die Retentionszeit der untersuchten Kohlenwasserstoffe eine lineare Funktion der reziproken Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases ist.

Unsere Untersuchungen an verschiedenartigen Verbindungen bewiesen die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes, den man folgendermassen ausdrücken könnte:

Bei konstanter Temperatur ist unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die Retentionszeit einer jeden Komponente eine lineare Funktion der reziproken Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases. Dies ist der zweite Grundsatz der strömungsprogrammierten Gaschromatographie:

$$t_R = m_1(1/F) + b_1 \quad (1.1)$$

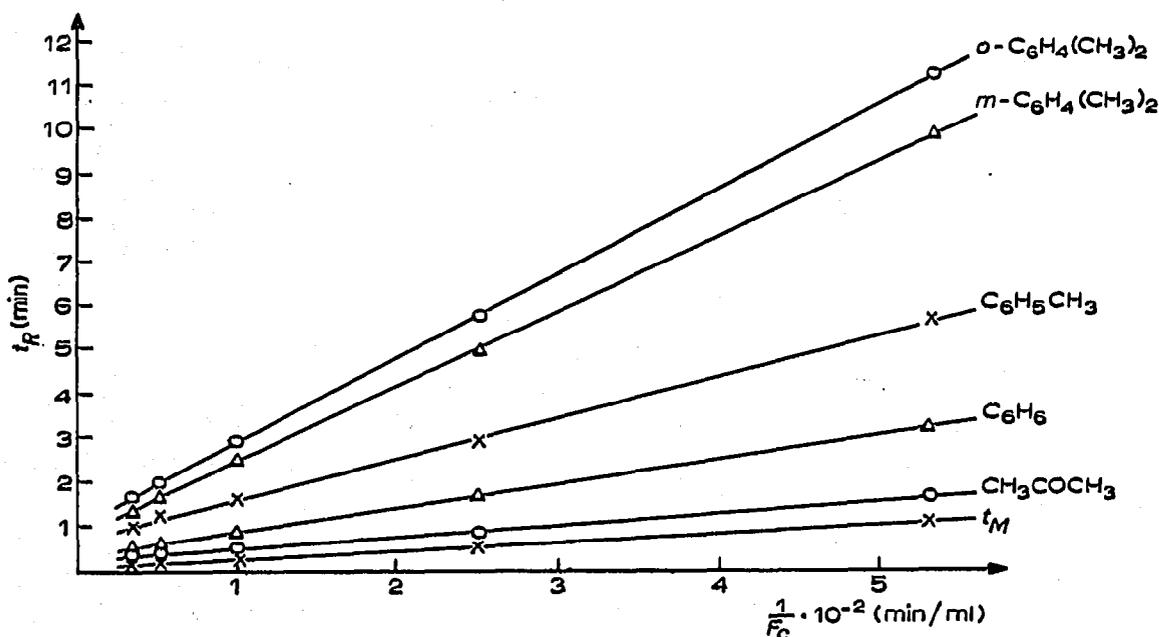


Fig. 1. Erhaltene Linearität bei einem Modellgemisch. Nachweis des zweiten Grundsatzes. Detektor: Thermistor; Brückenstrom: 20 mA; Empfindlichkeit: 50%. Kolonne: 2.0–2.5 m Länge, innere Durchmesser 5 mm; Füllung: 20% Silikonöl-550 auf Celite 545 Träger von 0.2 mm Korndurchmesser. Temperatur des Verdampfers: 270°, bzw. 300°. Thermostattemperatur: 160°. Einwaage: 1–4 μl mit Hamilton-Syringe. Trägergas: Wasserstoff; Strömungsgeschwindigkeit: bei jenem Versuch verändert. Schreibgerät: Speedomax G; 2.5 mV; 1 sec; Geschwindigkeit des Papiers: 1.27 cm/min.

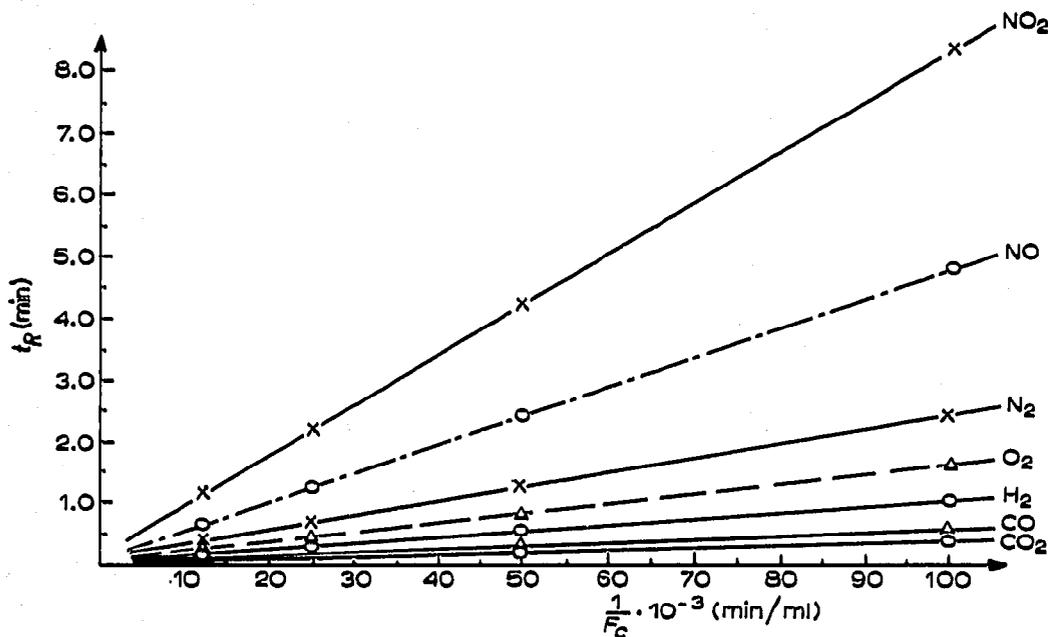


Fig. 2. Bestätigung Beweisführung des zweiten Grundsatzes durch permanente Gase. Detektor: Thermistor; Brückenstrom: 20 mA; Empfindlichkeit: 1/512-1/2. Kolonne: Länge 0.8 m; innerer Durchmesser 5 mm; Füllung: aktiv Trocken-Perlen Kieselgel von 0.2 mm Korndurchmesser. Thermostattemperatur: 25.0°. Einwaage: 0.5-12.0 ml. Trägergas: Argon; Strömungsgeschwindigkeit: bei jenem Versuch verändert. Schreibgerät: Speedomax G; 2.5 mV; 1 sec. Geschwindigkeit des Papiers: 1.27 cm/min.

Da unsere Untersuchungen zeigten, dass auch die zum Messen der t_M -Werte üblichen Edelgase (Argon, Helium) keine Ausnahmen bilden, kann der zweite Grundsatz als allgemein gültig betrachtet werden. Aus der Reihe unserer diesbezüglichen Versuche sind einige Ergebnisse in graphischer Form in Fig. 1 und 2. gegeben. Die Linearität der Geraden wurde mathematisch kontrolliert. Als Beispiel soll die Berechnung für den Fall des Sauerstoffs dargestellt werden. Die aus den Messungen erhaltenen und zu den Berechnungen nötigen Daten sind der Tabelle I zu entnehmen.

Aus den Daten ergibt sich:

$$\sum 1/F = 194.99 \cdot 10^{-3} \quad \sum t_R = 3.225$$

$$\sum 1/F \cdot t_R = 214.958 \cdot 10^{-3}$$

$$\sum 1/F^2 \cdot 10^{-6} = 13347.165 \cdot 10^{-6}$$

$$(\sum 1/F)^2 = 38021.1 \cdot 10^{-6}$$

TABELLE I

DATEN DES SAUERSTOFFS

$1/F \cdot 10^{-3}$	t_R	$1/F \cdot 10^{-3} \cdot t_R$	$1/F^2 \cdot 10^{-6}$
100.00	1.600	160.000	10000.000
50.00	0.800	40.000	2500.000
25.00	0.425	10.625	625.000
13.33	0.250	3.333	177.729
6.66	0.150	1.000	44.436

TABELLE II

GEMESSENE UND BERECHNETE WERTE DER RETENTIONSZEIT DES SAUERSTOFFS

$I/F \cdot 10^{-3}$ (min/ml)	t_R (gemessen) (min)	t_R (berechnet) (min)	t_R (min)	Abweichung (%)
100.00	1.600	1.593	+ 0.007	+ 0.46
50.00	0.800	0.816	- 0.016	- 1.97
25.00	0.425	0.427	- 0.002	- 0.56
13.33	0.250	0.246	+ 0.004	+ 1.76
6.66	0.150	0.143	+ 0.007	+ 5.00

Substituiert man die entsprechenden Daten in Gleichungen 2, 3 und 4, so können die Werte von $T_{R(\text{gerechnet})}$ ermittelt werden:

$$m = \frac{\sum I/F \cdot \sum t_R - n \sum I/F \cdot t_R}{(\sum I/F)^2 - n \sum (I/F)^2} \quad (2)$$

$$b = \frac{\sum I/F \cdot \sum I/F \cdot t_R - \sum I/F^2 \cdot \sum t_R}{(\sum I/F)^2 - n \sum I/F^2} \quad (3)$$

$$t_{R(\text{gerechnet})} = 15.5364 \cdot I/F + 0.0390 \quad (4)$$

In Tabelle II sind die gemessenen und berechneten Werte zusammengestellt.

Die Formulierung des dritten Grundsatzes wurde auch durch praktischen Ergebnisse ermöglicht. Zuvor ist es aber notwendig, die netto Retentionszeit eindeutig zu definieren, da diesbezüglich heute keine Eindeutigkeit besteht. Der von uns benutzte Ausdruck ist:

$$t_N = (t_R - t_M) \quad (4.1)$$

und ist nicht gleich mit dem in Lit. 21 gegebenen.

Der dritte Grundsatz lautet dann:

Bei konstanter Temperatur, unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen, ist die netto Retentionszeit einer beliebiger Komponente eine lineare Funktion der reziproken Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases:

$$t_N = m_2(I/F) + b_2 \quad (4.2)$$

Auf Grund mathematischer Überlegungen konnte der erste Hilfssatz der strömungsprogrammierten Gaschromatographie aufgestellt werden: Man wähle zwei beliebige Geraden:

$$t_{R^*} = m^*(I/F) + b^* \quad (5)$$

$$t_{R^{**}} = m^{**}(I/F) + b^{**} \quad (6)$$

Man subtrahiere Gleichung (5) von Gleichung (6):

$$t_{R^{**}} - t_{R^*} = (m^{**} - m^*)(I/F) + (b^{**} - b^*) \quad (7)$$

Gleichung (7) ist ebenfalls die Gleichung einer Geraden, was durch Einführung folgender Bezeichnungen veranschaulicht wird:

$$t_{R^{**}} - t_{R^*} = \Delta t_R \quad (m^{**} - m^*) = m_3, \text{ und } (b^{**} - b^*) = b_3$$

So erhält man für Gleichung(7):

$$\Delta t_R = m_3(1/F) + b_3 \tag{8}$$

Die Linearität von Gleichung (8) lässt sich auch auf andere Weise zeigen: Der Ausgangswert der unabhängigen Veränderlichen soll $1/F_1$ betragen. Das Argument soll um $\Delta(1/F)$ erhöht werden. So beträgt der Funktionszuwachs Δy

$$\Delta y = m\{(1/F_1) + \Delta(1/F)\} + b - \{m(1/F_1) + b\} = m\Delta(1/F) \tag{9}$$

Bei unverändertem $1/F$ soll nun $1/F_2$ als Ausgangswert genommen werden. Dann gilt:

$$\Delta y = m\{(1/F_2) + \Delta(1/F)\} + b - \{m(1/F_2) + b\} = m\Delta(1/F) \tag{10}$$

Gleichungen (9) und (10) zeigen, dass bei verschiedenen Ausgangswerten gleiche Argumentzunahmen gleiche Funktionszunahmen liefern, d.h. die Funktion ist zwar proportional zum Argumentzuwachs, aber doch unabhängig von deren Ausgangswert. Da ausser einer Geraden keine andere Funktion über diese Eigenschaft verfügt, ist die Linearität von Gleichung (8) bewiesen^{30, 31}.

Der Satz lässt sich auch graphisch beweisen, da die Änderung von m und b bzw. von beiden die Linearität der Gerade nicht beeinträchtigt, während es sich beim

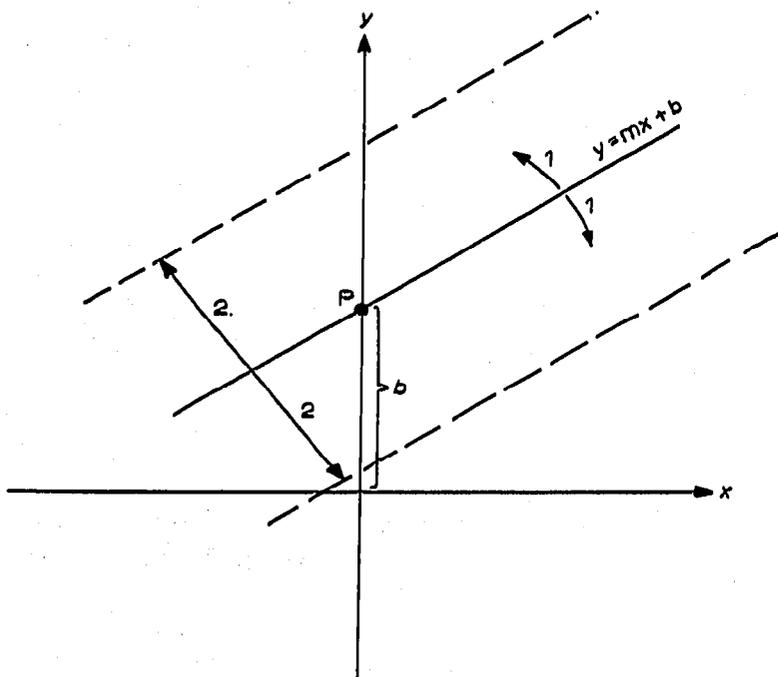


Fig. 3. Graphischer Nachweis der Linearität des ersten Hilfssatzes. (1) $b = \text{Konstant}$; (2) $m = \text{konstant}$.

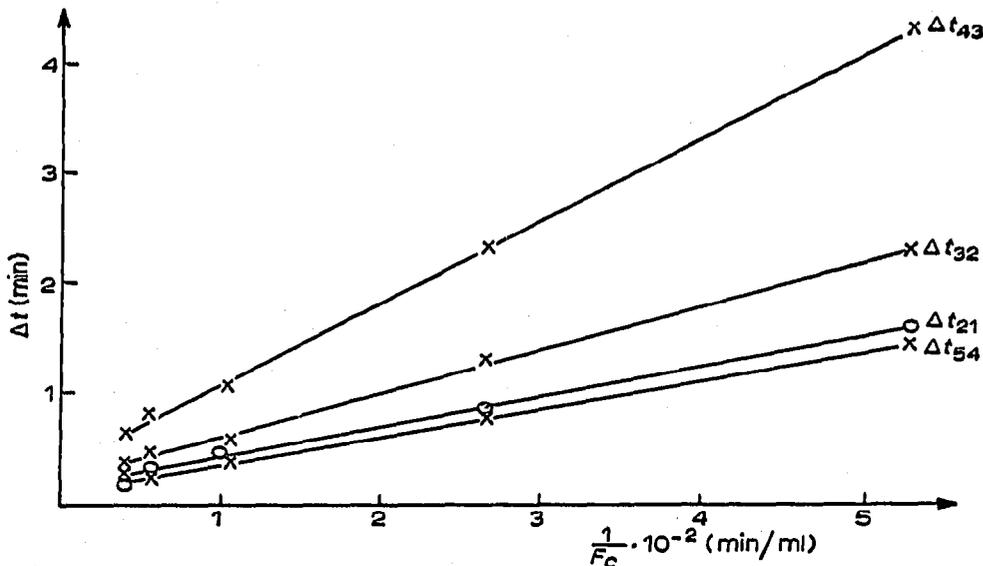


Fig. 4. Nachweis des ersten Hilfssatzes mit Modellpaaren *o*- und *m*-Xylol (Δt_{54}), Aceton-Benzol (Δt_{21}), Toluol-Benzol (Δt_{32}) und *m*-Xylol-Toluol (Δt_{43}). Für Messbedingungen s. Unterschrift Fig. 1.

Subtrahieren der beiden Gleichungen nur um die Änderung dieser beiden Werte handelt (Fig. 3).

Den ersten Hilfssatz kann man daher wie folgt definieren:

Bei konstanter Temperatur ist unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die Differenz der Retentionszeiten von zwei beliebigen Komponenten eine lineare Funktion der reziproken Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases:

$$\Delta t_R = m_3(1/F) + b_3 \quad (11)$$

Dieser Hilfssatz wurde auch experimentell nachgewiesen. Als Beispiel sind in Fig. 4 die Resultate einer derartigen Messung gegeben.

Die weiteren Hilfssätze der strömungsprogrammierten Gaschromatographie lauten wie folgt, wenn:

$$t_{R'} = t_R - t_M, \text{ und } \Delta t_N = t_{N(k)} - t_{N(k-1)}$$

Bei konstanter Temperatur ist unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die reduzierte Retentionszeit einer beliebiger Komponente eine lineare Funktion der reziproken Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases:

$$t_{R'} = m_4(1/F) + b_4 \quad (12)$$

Bei konstanter Temperatur ist unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die Differenz der netto Retentionszeiten von beliebigen Komponenten eine lineare Funktion der reziproken Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases:

$$\Delta t_N = m_5(1/F) + b_5 \quad (13)$$

Auch diese Hilfssätze wurden durch die Versuchsergebnisse weitgehend bestätigt.

Alle Messungen wurden an Carlo Erba Geräten, Typ Fractovap C bzw. D durchgeführt.

BEZEICHNUNGEN

- F_c = Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (ml/min), bei Kolonnen-Temperatur
 F = Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (ml/min)
 j = Korrektionsfaktor des Druckgefälles nach JAMES UND MARTIN
 p_i = Eintrittsdruck des Trägergases (kp/cm²)
 t = Zeit (min)
 t_R = Retentionszeit der Komponente (min)
 t_R' = Reduzierte Retentionszeit der Komponente (adjusted retention time) (min)
 t_N = Netto Retentionszeit der Komponente (min)
 t_M = Durchlaufgeschwindigkeit von Luft (Argon, Helium) (gas hold up time) (min)
 t_{Mp} = Programmierte Durchströmzeit von Luft (Argon, Helium) (min)
 t_{Rp} = Programmierte Retentionszeit der Komponente (min)
 Δt_R = Differenz der Retentionszeiten von zwei Komponenten (min)
 Δt_N = Differenz der netto Retentionszeiten von zwei Komponenten (min)
 k = laufende Nummer
 V_N = netto Retentionsvolumen (ml Trägergases).

MATHEMATISCHE BEZEICHNUNGEN

- n = Zahl der Messungen
 m = Richtungstangente der Gerade
 b = die durch die Gerade aus der y-Achse herausgeschnittene Strecke
 Δy = Funktionszuwachs
 $\Delta(1/F)$ = Argumentzuwachs.

DANK

Wir danken Herrn Prof. L. ERDEY für die Ermöglichung der Versuche, weiterhin Herrn Prof. JAROSLAV JANÁK (BRNO) und Herrn Dr. S. BENDE für ihre Ratschläge und Hilfe bei der mathematischen Behandlung des Stoffes. Besonderer Dank gebührt Herrn P. RAJCSÁNYI für seine Hilfe bei der Ausführung der zahlreichen Versuche.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden auf Grund von Versuchen und Literaturdaten die theoretischen Grundlagen der strömungsprogrammierten Gaschromatographie untersucht und die Grund- und Hilfssätze dieser Methode in allgemeiner Form definiert.

LITERATUR

- 1 C. COSTA NETO, J. W. DE ALENCAR UND J. T. KÖFFER, *Anais Acad. Brasil Cienc.*, 36 (1964) 115.
 2 L. S. ETTRE UND J. E. PURCELL, in G. PARISSAKIS (Herausgeber), *Chromatographie et méthodes de séparation immédiate*, Vol. I, Union of Greek Chemists, Athen, 1966, S. 67.

- 3 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 24.
- 4 R. TERANISHI, R. A. FLATH UND T. R. MON, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 77.
- 5 J. M. VERGNAUD, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1914.
- 6 M. MORGANTINI, *Boll. Lab. Chim. Provinciali (Bologna)*, 13 (1962) 545.
- 7 H. PURNELL, *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962, S. 387.
- 8 R. P. W. SCOTT, *Nature*, 198 (1963) 782.
- 9 C. COSTA NETO, J. W. DE ALENCAR UND J. T. KÖFFER, *Anais. Acad. Brasil. Cienc.*, 36 (1964) 115.
- 10 S. A. CLARKE, *Nature*, 202 (1964) 1106.
- 11 R. P. W. SCOTT, in A. GOLDUP (Herausgeber), *Gas Chromatography 1964*, The Institute of Petroleum, London, 1965, S. 25.
- 12 A. ZLATKIS, D. C. FENIMORE, L. S. ETTRE UND J. E. PURCELL, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 75.
- 13 H. G. STRUPPE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69 (1965) 833.
- 14 L. MÁZOR, J. BALLA UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 221.
- 15 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 23 (1966) 42.
- 16 R. TERANISHI, R. A. FLATH UND T. R. MON: *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 77.
- 17 D. DEININGER UND I. HALÁSZ, *Z. Anal. Chem.*, 228 (1967) 81.
- 18 K. HOFMANN, G. DEININGER UND I. HALÁSZ, *Z. Anal. Chem.*, 228 (1967) 241.
- 19 I. HALÁSZ UND G. DEININGER, *Z. Anal. Chem.*, 228 (1967) 321.
- 20 G. DEININGER UND I. HALÁSZ, *Z. Anal. Chem.*, 229 (1967) 14.
- 21 G. GUIOCHON, in M. LEDERER (Herausgeber), *Chromatographic Reviews*, Vol. 8, Elsevier. Amsterdam, 1966, S. 1.
- 22 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *Magy. Kém. Folyóirat*, 72 (1966) 328.
- 23 L. JACOB UND G. GUIOCHON, *Nature*, 213 (1967) 491.
- 24 I. HALÁSZ UND F. HOLDINGHAUSEN, *J. Gas Chromatog.*, 5 (1967) 385.
- 25 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *Magy. Kém. Folyóirat*, 73 (1967) 310.
- 26 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 24.
- 27 J. T. WALSH UND CH. MERRIT, Jr., *J. Gas Chromatog.*, 5 (1967) 420.
- 28 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 322.
- 29 C. COSTA NETO, J. T. KÖFFER UND J. W. DE ALENCAR, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 301.
- 30 A. G. KUROKAWA, *Felsőbb Algebra*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1967, S. 19.
- 31 A. F. BERMANT, *Matematikai Analízis*, Vol. 1. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952, S. 57.