

CHROM. 3422

LÄNGENABHÄNGIGKEIT VON HETP IN DER GASCHROMATOGRAPHIE

ISTVÁN HALÁSZ, GÜNTER DEININGER UND HANS-OTTO GERLACH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main (Deutschland)

(Eingegangen am 5. Februar 1968)

SUMMARY

Dependence of the HETP on column length in gas chromatography

Experimental problems and the non-reproducible preparation of columns have often prevented the measurement of the dependence on length of the HETP (h). By careful building of the apparatus errors in measurement have been avoided largely in this work. The reproducible preparation of packed columns was achieved by using glass beads coated with solid material and was shown by measurement of characteristic column data. Despite a very good constancy of these data whatever the column length a strong dependence of h on column length was found under boundary conditions where in theory no dependability ought to exist. In addition, the existence of such boundary conditions ($C_g' \ll C_s$) was proved by measurement at elevated column outlet pressures. No explanation for the disagreement of theory and experiment could be found.

EINLEITUNG

Es ist eine weit verbreitete Auffassung, dass das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens HETP (oder h) in der Gaschromatographie unabhängig von der Kolonnenlänge sei. Sieht man die Bandenverbreiterung in einer Kolonne nämlich als einen statistischen Vorgang an, so ist nicht einzusehen, warum bei konstanter linearer Geschwindigkeit der mobilen Phase, konstanter Temperatur und gleichförmigem Bau der Kolonne der bandenverbreiternde Einfluss nicht an jeder Stelle der Kolonne gleich sein sollte. Wenn man die Kompressibilität der mobilen Phase nicht mehr vernachlässigen darf, was in der Gaschromatographie der Fall sein kann, dann ist die am Kolonnenausgang zu messende Bodenhöhe h das Resultat der im allgemeinen verschiedenen Einflüsse jeder Stelle x in der Kolonne. Die Theorie¹⁻³ sagt nun, dass auch bei Berücksichtigung der Kompressibilität bei gegebener zeitgemittelter linearer Geschwindigkeit \bar{v} die Grösse h unabhängig von der Länge der Kolonne sein sollte, sofern bestimmte Nebenbedingungen erfüllt sind. Untersuchungen an klassischen gepackten Kolonnen⁴ haben nun ergeben, dass selbst in diesem Fall eine starke Längenabhängigkeit von h besteht, doch weil die dabei verwendeten Kolonnen (Packung: Squalan auf Chromosorb) sich nicht ausreichend reproduzierbar bauen liessen, hatten diese Untersuchungen wenig Beweiskraft.

In dieser Arbeit wurde nun der Versuch unternommen, Kolonnen mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen und daran Messungen auszuführen. Als sehr geeignetes Füllmaterial dafür erwiesen sich Glaskügelchen, die mit einem hochdispersen Festkörper beschichtet waren. Solche Kügelchen haben ein hohes Schüttgewicht, was die Möglichkeit bietet, die Dichte der Packung in der Kolonne einfach durch Auswiegen zu kontrollieren. Ein Füllmaterial wie Chromosorb dagegen hat nicht nur ein geringes Schüttgewicht sondern auch den Nachteil geringer mechanischer Stabilität. Beim Packen der Kolonne werden Partikel zerdrückt und die mittlere Teilchengröße nimmt ab.

EXPERIMENTELLES

Herstellung der Kolonne

10 g hochdisperses, nichtporöses Eisenoxid mit einer spezifischen Oberfläche von etwa $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (Typ E 7, der Fa. Degussa, Frankfurt/Main) wurden mit 50 ml Essigsäuremethylester versetzt, dazu wurden 0.1 g KOH in 10 ml Methylalkohol sowie 1 g Carbowax-Monostearat 4000 (Hewlett-Packard, Avondale, Pa.), gelöst in 20 ml Essigsäuremethylester, gegeben und diese Mischung mit einem Schnellrührer innig vermischt. 100 g auf 0.10–0.12 mm gesiebte Glaskügelchen (Glaswerke Wertheim, Wertheim/Main) wurden mit der Mischung übergossen und unter gelegentlichem Rühren vorsichtig eingedampft. Danach wurde wieder gesiebt auf 0.10–0.12 mm und der Abrieb an Fe_2O_3 , der ein Sieb der Maschenweite 0.033 mm passierte, zur Fraktion 0.10–0.12 mm hinzugegeben. Durch Rollen der Kügelchen konnte dann der Abrieb wieder aufgebracht werden. Gleichzeitig verfestigte sich beim Rollen die Schicht des Eisenoxides auf den Glaskügelchen⁵.

Die so bereitete stationäre Phase wurde in Kupferrohre von 3 m Länge und 2 mm Innendurchmesser gefüllt. Zunächst wurde das jeweilige Rohr an einem Ende mit einem Bällchen eines feinmaschigen Drahtsiebes verschlossen und an diesem Ende mit einer Wasserstrahlpumpe gesaugt. Die Kolonne wurde in einen Vibrator eingespannt und die Glaskügelchen unter Rütteln und Klopfen gegen die Rohrwand allmählich eingefüllt. Zum Schluss wurde das andere Ende der Kolonne ebenfalls mit einem Siebnetzballchen verschlossen.

Apparatur

Beim Bau der gaschromatographischen Apparatur wurde darauf geachtet, dass in den Zuleitungen von und zur Kolonne die Verweilzeit des Trägergases und damit die Bandenverbreiterung vernachlässigbar klein gehalten werden konnte.

Das Probenaufgabesystem ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Eine Heizung mit Regler sorgte für eine konstante Temperatur des Probenaufgabesystems. Die gasförmige Probe wurde mittels einer automatischen Spritze (Hamilton, Whittier, Calif., Typ CR 700-20) aufgegeben. An der Spritze war ein elektrischer Kontakt angebracht zur exakten Markierung des Aufgabzeitpunktes auf dem Schreiber. Die Kolonne ist unmittelbar an das Probenaufgabesystem angeschlossen.

Als Detektor wurde ein Flammenionisationsdetektor kleinen Totvolumens⁶ verwendet. Um nicht den gesamten Trägergasstrom aus der Kolonne in den Detektor zu leiten, wurde zwischen Kolonnenausgang und Detektoreingang ein Misch- und Split-system geschaltet⁷. Dieses System erlaubte ferner die Aufrechterhaltung eines kon-

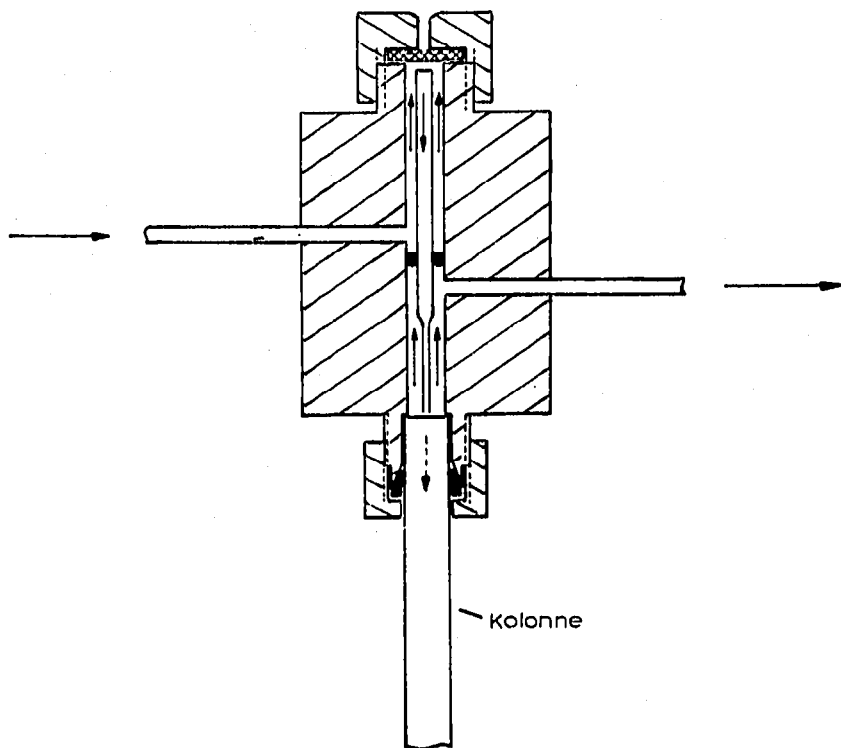


Fig. 1. Probenaufgabesystem, schematisch.

stanten Kolonnenausgangsdruckes. Die Zeitkonstante des Messverstärkers (Atlas, Bremen, Typ DC 60 CH) war mit 6 msec und die Vollausschlagzeit des Kompensationschreiber (Leeds and Northrup, Philadelphia, Pa., Typ Speedomax G) mit 300 msec ausreichend klein um eine annähernd verzerrungsfreie Wiedergabe des Detektorsignals zu ermöglichen.

MESSUNGEN

Die Verweilzeit der Probe in den Zuleitungen von und zur Kolonne wurden gemessen, indem zwischen Probenaufgabesystem und die Misch- und Splitkammer eine kurze Kapillare geschaltet wurde. Mit Hilfe des elektrischen Kontaktes an der Spritze sowie eines U.V.-Lichtmarken-Galvanometerschreibers (Härtmann und Braun AG., Frankfurt/Main, Lumiscript) konnte die Verweilzeit der Probe selbst in ungünstigen Fällen (geringe Volumengeschwindigkeit) zu weniger als 0.11 sec bestimmt werden. Die Volumengeschwindigkeit im Misch- und Splitsystem wurde dabei auf 100 ml/min gehalten. Die gemessene apparative Bandenbreite lag unter 0.1 sec.

Zur Untersuchung der Längenabhängigkeit von h wurden folgende Anordnungen von Kolonnen untersucht: Je eine Kolonne von 3 m Länge wie oben beschrieben. Beide Kolonnen wurden sodann durch eine Schneidringverbindung (Ermeto Armaturen, Windelsbleiche-Bielefeld) hintereinandergeschaltet. Auch das Verbindungsstück war dabei mit beschichteten Glaskügelchen gefüllt. Danach wurde die eine Kolonne mit dem gefüllten Verbindungsstück angeschlossen, um zu zeigen, dass das Zwischenstück die Messungen nicht verfälscht. Schliesslich noch einmal jede Kolonne einzeln.

Die Kolonnen wurden zunächst bei 150° mit N_2 mehrere Stunden gespült. Die

Messungen wurden mit N_2 als Trägergas bei 97° ausgeführt. Als Probe wurden über einem flüssigen Gemisch von *n*-Hexan und 1,2-Dichloräthan $10 \mu\text{l}$ Dampf abgezogen. Dem Dampf war etwas Methan als Inertsubstanz hinzugefügt worden. Die Probe wurde vor der Kolonne durch Splitten des Trägergasstromes etwa im Verhältnis 1:100 geteilt. Der Ausgangsdruck an den Kolonnen wurde auf 0.5 atü eingestellt.

Das Übereinstimmen charakteristischer Kolonneneigenschaften wurde untersucht: Die Packungsdichte wurde durch Auswiegen der Kolonnenfüllung bestimmt. Weiterhin wurde bei jeder Kolonne bzw. Kolonnenkombination der Massenverteilungskoeffizient k' für 1,2-Dichloräthan, das relative Retentionsverhältnis r_{12} von 1,2-Dichloräthan bezogen auf *n*-Hexan sowie die Permeabilität K nach der Beziehung

$$K = \frac{\bar{u} \eta L}{\Delta p j'} \quad (1)$$

ermittelt.

Schliesslich wurde für jede Kolonnenanordnung die Abhängigkeit von h von \bar{u} gemessen. Die h -Werte wurden nach der Wendetangentenmethode ermittelt.

ERGEBNISSE

Die Bestimmung der Packungsdichte durch Auswiegen der Säulenfüllung ergab für zwei 3 m Kolonnen folgende Werte: Kolonne 1, 16.41 g ; Kolonne 2, 16.44 g . Man

TABELLE I

REPRODUZIERBARKEIT DER KOLONNE

Kolonne	k' ($C_2H_4Cl_2$)	r_{12} ($C_2H_4Cl_2:C_6H_{14}$)	$K \cdot 10^7$ (cm^2)
1 vorher	2.68 ± 0.08	8.09 ± 0.09	1.97 ± 0.06
2 vorher	2.67 ± 0.06	—	1.97 ± 0.04
1 + 2	2.60 ± 0.07	8.19 ± 0.03	1.90 ± 0.07
1 nachher	2.66 ± 0.06	8.12 ± 0.02	1.96 ± 0.06
2 nachher	2.69 ± 0.04	8.24 ± 0.06	1.93 ± 0.05
1 + Zwischenstück	2.62 ± 0.03	8.14 ± 0.03	1.95 ± 0.03

ersieht daraus den hohen Grad der Reproduzierbarkeit von Kolonnenfüllungen aus beschichteten Glaskügelchen. Die Ergebnisse der Messungen von k' ($C_2H_4Cl_2$), r_{12} ($C_2H_4Cl_2:C_6H_{14}$) und K mit N_2 als Trägergas bei 97° sind in Tabelle I zusammengefasst.

Die Tabelle I zeigt die für gaschromatographische Verhältnisse ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Werte unter verschiedenen Bedingungen. Sämtliche Werte wurden durch Mittelung von Messwerten bei verschiedenen Geschwindigkeiten \bar{u} erhalten.

Die folgende Fig. 2 zeigt nun den Verlauf der h - \bar{u} -Kurven. Zunächst erkennt man den identischen Verlauf der Kurven von Kolonne 1 und 2 vor der Hintereinanderschaltung. Nach der Hintereinanderschaltung zeigen die entsprechenden h - \bar{u} -Kurven fast den gleichen Verlauf. Ebenso Kolonne 1 mit Zwischenstück.

Aus Fig. 3 ist die h - \bar{u} -Kurve der hintereinandergeschalteten Kolonnen 1 und 2 ersichtlich. Um den Vergleich zu erleichtern, sind die entsprechenden Werte für die

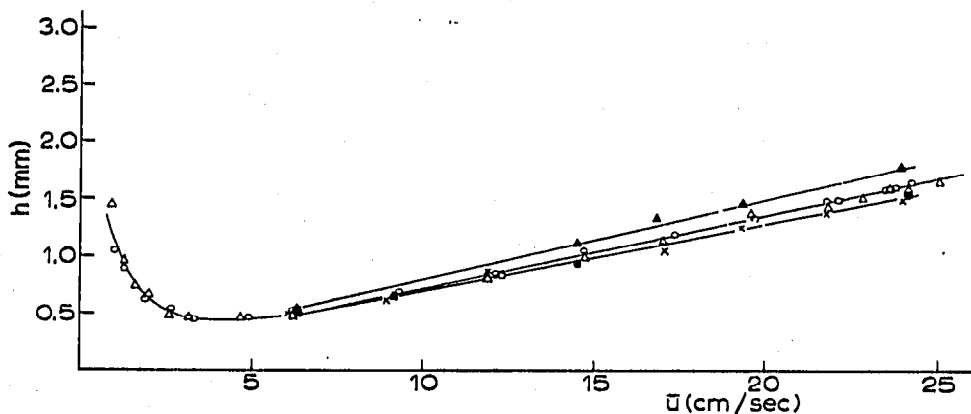


Fig. 2. Reproduzierbarkeit der h vs. \bar{u} -Kurven. (○) Kolonne 1 vorher; (△) Kolonne 2 vorher; (●) Kolonne 1 nachher; (▲) Kolonne 2 nachher; (×) Kolonne 1 + Zwischenstück. Probe: 1,2-Dichloräthan. Glaskügelchen-Kolonnen ($d_p = 0.10-0.12$ mm); $K = ca. 2 \cdot 10^{-7}$ cm²; Temperatur: 97°; $L = 3$ m; i.D. = 2 mm; Stationäre Phase: 90 Gew.% Glaskügelchen, 9 Gew.% Eisenoxid, 0.9 Gew.% Carbowax-Monostearat 4000, 0.1 Gew.% KOH. $k' = 2.68 \pm 0.08$; $p_0 = 0.5$ atü; $s = 0.5$ µg; FID.

einzelnen Kolonnen aus Fig. 2 hier wieder eingetragen. Der ansteigende Ast der längeren Kolonne ist steiler. Aus den Kurven wurden die Massentransportkonstanten der van Deemter Gleichung (C -Werte) bestimmt. Für die 3 m lange Kolonne ist $C = 6.2$ msec, für die 6 m lange Kolonne ist $C = 10.5$ msec. Nach diesen Messungen ergibt sich also eine starke Längenabhängigkeit von h , obwohl k' , r_{12} und K konstant blieben.

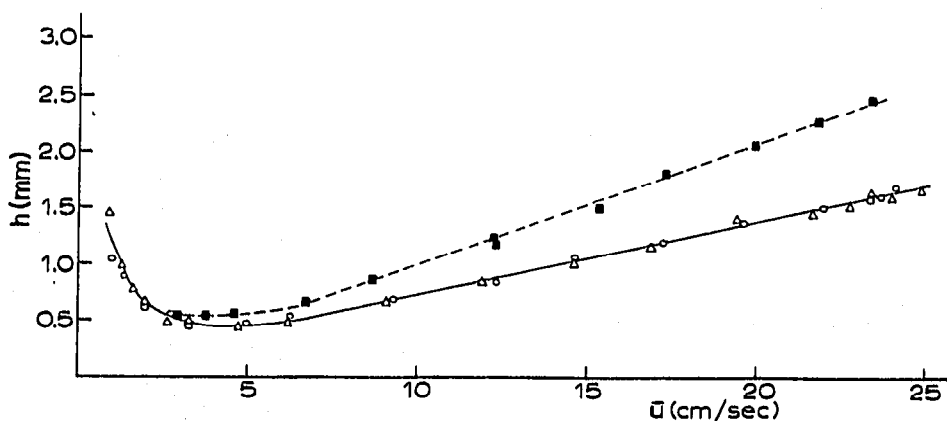


Fig. 3. Längenabhängigkeit der h vs. \bar{u} -Kurve. (○) Kolonne 1; (△) Kolonne 2; (■) Kolonne 1 + 2; Parameter wie in Fig. 2 mit der Ausnahme, dass $L_1 = L_2 = 3$ m; $L_{1+2} = 6$ m.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In einer gaschromatographischen Kolonne steigt die Geschwindigkeit des Trägergases vom Eingang zum Ausgang der Kolonne monoton an. Die Bandenverbreiterung ist darum an jeder Stelle der Kolonne im allgemeinen verschieden. Bezeichnet man die Bandenverbreiterung an jeder Stelle x der Kolonne durch die lokale Bodenhöhe h_x , so ist:

$$h_x = \left(\frac{d\sigma^2}{dx} \right)_x \quad (2)$$

h_x ist eine Funktion von $u(x)$ und damit eine Funktion des Ortes in der Kolonne. Die am Ende der Kolonne gemessene Bodenhöhe

$$h = \frac{L}{16} \left(\frac{w}{t_R} \right)^2 \quad (3)$$

ist eine Funktion von h_x , und zwar ist¹:

$$h = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{p_x^2}{(\bar{p}^2)} h_x dx \quad (4)$$

Die gemessene Bodenhöhe h ist also nicht einfach das Ortsmittel sämtlicher h_x , sondern man hat noch einen weiteren Einfluss zu berücksichtigen. Denn die Breite einer Bande nimmt einerseits durch Längsdiffusion, Massentransportphänomene etc. zu, andererseits durch die Expansion des Trägergases. Die ersteren Einflüsse sind in h_x berücksichtigt, der letztere durch den Faktor $p_x^2/(\bar{p}^2)$. Denn die Breite einer Bande an der Stelle x mit dem Druck p_x nimmt allein schon durch die Expansion des Trägergases bis zu einer Stelle \bar{x} mit dem Druck \bar{p} um einen Faktor p_x/\bar{p} zu. Man bezeichnet dies als Dekompressionsbandenverbreiterung und berücksichtigt diesen Einfluss auf die nach Gl. (3) bestimmte Bodenhöhe theoretisch wie in Gl. (4) gezeigt. Setzt man nun für h_x in Gl. (4) eine Beziehung in Anlehnung an van Deemter:

$$h_x = A + \frac{B'}{u(x)} \frac{p_0}{p_x} + C_g' \frac{p_x}{p_0} u(x) + C_s u(x) \quad (5)$$

worin A , B' , C_g' und C_s druckunabhängige Konstanten sind, so liefert die Integration:

$$h = \left(A + \frac{B'}{u_0} + C_g' u_0 \right) \frac{p^2}{(\bar{p})^2} + C_s \bar{u} \quad (6)$$

Der Faktor $p^2/(\bar{p})^2$ hat für geringen Druckabfall an der Kolonne den Wert 1 und erreicht für hohen Druckabfall den Wert 9/8.

Es mag nicht ohne weiteres einleuchten, warum man sich bei der Berücksichtigung der Expansion des Trägergases auf den Druck \bar{p} bezieht, denn für alle $\bar{x} < x \leq L$ ist der Faktor $p_x^2/(\bar{p})^2$ in Gl. (4) kleiner als 1, was ja Kompression bedeutet. Die nach Gl. (3) bestimmte Bodenhöhe ist aber ihrerseits auf den Druck \bar{p} bezogen, was man folgendermassen einsieht:

$$\begin{aligned} h &= \frac{L}{16} \frac{w^2}{t_R^2} = L \frac{\tau^2}{t_R^2} = \frac{\tau^2}{L} \frac{L^2}{t_R^2} = \frac{\tau^2}{L} \bar{u}^2 R^2 = \frac{\tau^2}{L} u_0^2 \frac{p_0^2}{(\bar{p})^2} R^2 \\ &= \frac{\sigma_0^2}{L} \frac{p_0^2}{(\bar{p})^2} = \frac{\sigma_{\bar{x}}^2}{L} \end{aligned} \quad (7)$$

$\sigma_0 p_0/\bar{p}$ ist nämlich die Standardabweichung der Bande am Kolonnenausgang in Längeneinheiten, umgerechnet auf den Druck \bar{p} .

Nach Gl. (6) sollte sich nun für hohe lineare Geschwindigkeiten \bar{u} ein linearer Anstieg von h mit \bar{u} ergeben, falls $C_g' \ll C_s$. In der Tat zeigen die gemessenen h - \bar{u} -Kurven diesen Verlauf. Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss von C_g' zu erkennen,

TABELLE II

VARIATION DES KOLONNENAUSGANGSDRUCKES

Ausgangsdruck p_0 (atü)	h' ($C_2H_4Cl_2$)	r_{12} ($C_2H_4Cl_2:C_6H_{14}$)	$K \cdot 10^7$ (cm^2)
0.5	2.68 ± 0.08	8.09 ± 0.09	1.97 ± 0.06
4.0	2.73 ± 0.03	8.33 ± 0.05	2.02 ± 0.14
6.0	2.64 ± 0.05	8.39 ± 0.15	1.94 ± 0.12

besteht darin, bei verschiedenen Kolonnenausgangsdrücken p_0 zu arbeiten. Bei gleichem \bar{u} wird u_0 umso kleiner, je höher p_0 . Solche Messungen wurden mit Kolonne 1 ausgeführt. In der Tabelle II seien zunächst die Werte von h' , r_{12} und K für Kolonne 1 bei verschiedenen Ausgangsdrücken p_0 wiedergegeben.

Mit der annähernden Gleichheit der Werte in Tabelle II ist damit sichergestellt, dass sich durch Erhöhung des Kolonnenausgangsdruckes wesentliche Kolonneneigenschaften nicht verändert haben. Ebenso zeigen die h - \bar{u} -Kurven für Kolonne 1 in Fig. 4 für die Ausgangsdrücke $p_0 = 0.5, 4.0$ und 6.0 atü bei hohen \bar{u} nicht nur geradlinigen Verlauf, sondern im Rahmen der Messgenauigkeit auch nahezu dieselbe Steigung. Damit dürfte erwiesen sein, dass $C_g' \ll C_s$ ist. Dann aber sollte nach Gl. (6) der Verlauf der h - \bar{u} -Kurven für hohe Werte von \bar{u} unabhängig von der Kolonnenlänge identisch sein, was nach Fig. 3 nicht der Fall ist.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist schwer zu geben. Als einfachste Möglich-

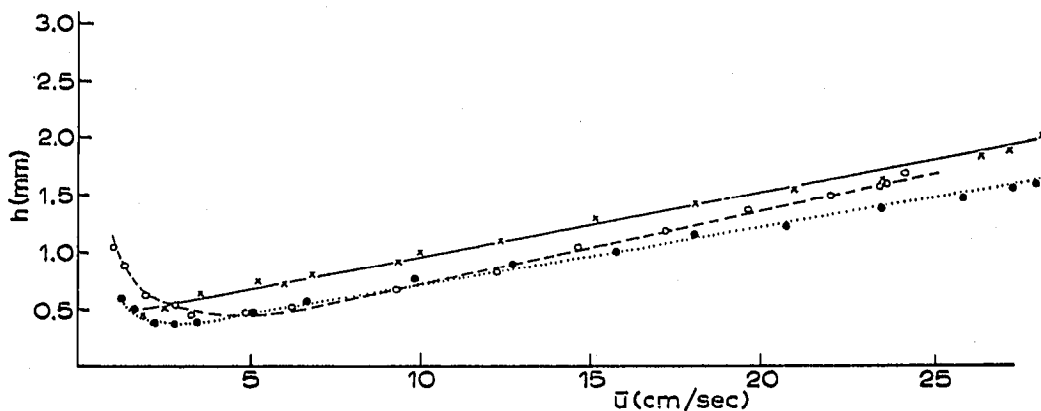


Fig. 4. h vs. \bar{u} -Kurven bei veränderten Ausgangsdrücken der Kolonne. Parameter wie in Fig. 2 mit den Ausnahmen: - - - - $p_0 = 0.5$ atü; ····· $p_0 = 4.0$ atü; ——— $p_0 = 6.0$ atü.

keit können apparative Fehler in betracht kommen. Dagegen sprechen jedoch die äusserst geringen Verweilzeiten der Probe in den Zuleitungen von und zur Kolonne, die somit keinen merklichen Beitrag zu h liefern dürften. Die Zeitkonstanten von Verstärker und Schreiber sind ebenfalls zu gering, um die Bandenbreite wesentlich beeinflussen zu können.

Wenn apparative Fehler ausgeschaltet werden können dann bedeutet dies, dass selbst in den Fällen, wo nach der Theorie h längenunabhängig sein sollte, diese Aussage der Theorie unrichtig ist. Das kann daran liegen, dass in Gl. (6) Glieder fehlen, die sich

bei gleichem \bar{u} mit \bar{p} ändern (je nach Kolonnenlänge ist bei gegebenem \bar{u} der Druck \bar{p} verschieden), oder dass die Expansion des Trägergases falsch in Rechnung gestellt wurde oder aber die heutige Theorie der Bandenverbreiterung ist an sich unrichtig.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch ihre grosszügige Bereitstellung von Mitteln die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

SYMBOLVERZEICHNIS

- $r_{12} = k'_2/k'_1 =$ relative Retention
 $\bar{u} = L/t_o = u_o j =$ zeitgemittelte lineare Trägergasgeschwindigkeit
 $L =$ Kolonnenlänge
 $t_o =$ Durchbruchzeit der Inertbande
 $t_R =$ Gesamt-Retentionszeit
 $k' = (t_R - t_o)/t_o =$ Massenverteilungskoeffizient
 $K =$ spezifische Gaspermeabilität
 $\eta =$ Viskosität des Trägergases
 $\Delta p = p_i - p_o =$ Druckabfall an der Kolonne
 $j' =$ Druckkorrekturfaktor (8)
 $d_p =$ Teilchengrösse der Glaskügelchen
 $s =$ Masse der in die Kolonne eintretenden Probe
 $x =$ Längskoordinate der Kolonne
 $h_x =$ lokale Bodenhöhe
 $\sigma =$ Standardabweichung der Gauss-Kurve in Längeneinheiten
 $u =$ lineare Trägergasgeschwindigkeit
 $h = L/16 (w/t_R)^2 =$ HETP = Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (Gl. 3)
 $w =$ Achsenabschnitt der Wendetangente an der Zeitachse
 $p_x =$ Druck an der Stelle x in der Kolonne
 $\bar{p} = p_o/j =$ ortsgemittelter Druck
 $j =$ James-Martinscher Druckkorrekturfaktor (1)
 $\bar{p}^2 = 0.5 (p_i^2 + p_o^2)$
 $p_i =$ Eingangsdruck der Kolonne
 $p_o =$ Ausgangsdruck der Kolonne
 $R = 1/1 + k' =$ Retardationsfaktor
 $\tau = w/4 =$ Standardabweichung der Gauss-Kurve in Zeiteinheiten
 $u_o =$ lineare Geschwindigkeit des Trägergases am Ausgang der Kolonne
 $\sigma_{\bar{x}} =$ Standardabweichung am Kolonnenausgang bezogen auf die Stelle \bar{x} wo $p = \bar{p}$

ZUSAMMENFASSUNG

Messungen zur Längenabhängigkeit der HETP (h) scheitern vielfach an experimentellen Schwierigkeiten und an der nichtreproduzierbaren Herstellung von Kolonnen. Durch sorgfältigen Versuchsaufbau konnten in dieser Arbeit Fehlerquellen weitestgehend ausgeschaltet werden. Die reproduzierbare Herstellung klassisch gepackter Kolonnen gelang bei Verwendung von Festschichtkügelchen, was durch Messung

charakteristischer Kolonnendaten sichergestellt wurde. Trotz Übereinstimmung dieser Daten bei Kolonnen verschiedener und gleicher Länge ergab sich eine starke Längenabhängigkeit von h gerade in einem Grenzfall, wo nach der Theorie keine Abhängigkeit bestehen sollte. Das Vorliegen des Grenzfalles ($C_s \gg C_g'$) wurde durch Messungen bei erhöhtem Kolonnenausgangsdruck, zusätzlich bestätigt. Eine Erklärung für das Nichtübereinstimmen von Theorie und Experiment konnte nicht gefunden werden.

LITERATUR

- 1 J. C. STERNBERG UND R. E. POULSON, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 58.
- 2 J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 353.
- 3 J. C. GIDDINGS, L. S. SPENZER, L. R. STJEKI UND G. H. STEWART, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 867.
- 4 G. DEININGER, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, 1966.
- 5 I. HALÁSZ UND C. HORVATH, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2226.
- 6 H. BRUDERRECK, W. SCHNEIDER UND I. HALÁSZ, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 461.
- 7 G. DEININGER UND I. HALÁSZ, *Z. Anal. Chem.*, 229 (1967) 14.
- 8 I. HALÁSZ, K. HARTMANN UND E. HEINE, in A. GOLDDUP (Herausgeber), *Gas Chromatography 1964*, The Institute of Petroleum, London, 1965, p. 38.

J. Chromatog., 35 (1968) 1-9