

CHROM. 3557

## ÜBER DIE PROGRAMMIERTE GASCHROMATOGRAPHIE

## IV. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER STRÖMUNGSPROGRAMMIERTEN GASCHROMATOGRAPHIE. TEIL 2\*

L. MÁZOR, M. KUCSERA PÁPAY, K. É. KIRÁLY\*\* UND J. TAKÁCS

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

(Eingegangen den 12. April 1968)

## SUMMARY

*Programmed gas chromatography. IV. The theoretical basis of flow programming in gas chromatography. Part 2*

The theoretical basis of programmed-flow gas chromatography was investigated in the light of the literature and further principles were worked out. These principles are not limited to programmed-flow gas chromatography, but can also serve to extend the general theory of gas chromatography.

Im Bereich der technischen und praktischen Fragen der strömungsprogrammierten Gaschromatographie behandelten Verfasser in ihrer letzten Arbeit<sup>1</sup> aufgrund von Literaturangaben<sup>2</sup> und früherer eigener Programmierungserfahrungen<sup>3-5</sup> einen Teil der theoretischen Grundlagen der strömungsprogrammierten Gaschromatographie.

In der vorliegenden Arbeit werden weitere Fragen der theoretischen Grundlagen für die strömungsprogrammierte Gaschromatographie erörtert, wobei die bereits dargelegten Grund- und Hilfssätze<sup>1</sup> anhand unserer Forschungen in Anlehnung an eine Veröffentlichung von COSTA NETO, KÖFFER UND DE ALENCAR<sup>2</sup> durch weitere Sätze ergänzt werden.

Die Ergebnisse sind ähnlich wie in unserer vorhergehenden Veröffentlichung in Grund- und Hilfssätze zusammengefasst. Die Grundsätze stellen unter bestimmten gaschromatographischen Verhältnissen, bei konstanter Temperatur gültige Beziehungen allgemeiner Natur dar. Als Hilfssätze werden Feststellungen bezeichnet, die mit einem Grundsatz in Zusammenhang gebracht, mit Hilfe von mathematischen Überlegungen bzw. Schritten daraus abgeleitet werden können.

Die ausgearbeiteten und festgelegten Sätze wurden unter Berücksichtigung der Sätze im ersten Teil laufend nummeriert.

Der vierte Grundsatz der strömungsprogrammierten Gaschromatographie stellt einen Zusammenhang zwischen der chromatographischen Peakbreite und den Strö-

\* Teil 1: *J. Chromatog.*, 34 (1968) 157.

\*\* Mitarbeiterin, OMI, Budapest.

mungsverhältnissen fest, indem ausgesagt wird, dass bei konstanter Temperatur, unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die Peakbreite des Chromatogramms einer jeden Komponente eine linearische Funktion des Volumströmungsgeschwindigkeitsfaktors des Trägergases ist.

Dieser Satz lautet in mathematischer Form:

$$w = m_1 \psi + b_1 \quad (1)$$

Der Volumströmungsgeschwindigkeitsfaktor des Trägergases wurde definiert als

$$\psi = \frac{1}{F^2} (F + C) \quad (2)$$

Im Hinblick auf die Berechnung der theoretischen Trennstufenzahl sowie der Höhe einer theoretischen Trennstufe kommt dem vierten Grundsatz besondere Bedeutung zu, daher beschäftigten wir uns gesondert mit der Bestimmung der Konstanten in den Gleichungen (1) und (2). Dazu sind drei bei Versuchstemperatur  $T$  gesondert aufgenommene Chromatogramme erforderlich, bei deren Aufnahme unter sonst unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen lediglich die Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases jeweils verändert wurde u.zw. gemäss:

$$F_1 + 15.0 \leq F_2 \quad (3)$$

und

$$F_2 + 15.0 \leq F_3 \quad (4)$$

Sind bei Temperatur  $T$  unter sonst unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen für die Volumströmungsgeschwindigkeiten  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  die Peakbreiten der Komponente nacheinander  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  (min), so lassen sich die Konstanten in den Gleichungen (1) und (2) aus den Formeln errechnen:

$$m_1 = \frac{w_1 \left( \frac{1}{F_2^2} - \frac{1}{F_3^2} \right) + w_2 \left( \frac{1}{F_3^2} - \frac{1}{F_1^2} \right) + w_3 \left( \frac{1}{F_1^2} - \frac{1}{F_2^2} \right)}{\frac{1}{F_1} \left( \frac{1}{F_2^2} - \frac{1}{F_3^2} \right) + \frac{1}{F_2} \left( \frac{1}{F_3^2} - \frac{1}{F_1^2} \right) + \frac{1}{F_3} \left( \frac{1}{F_1^2} - \frac{1}{F_2^2} \right)} \quad (5)$$

$$C = \frac{w_1 \left( \frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_3} \right) + w_2 \left( \frac{1}{F_3} - \frac{1}{F_1} \right) + w_3 \left( \frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_2} \right)}{w_1 \left( \frac{1}{F_3^2} - \frac{1}{F_2^2} \right) + w_2 \left( \frac{1}{F_1^2} - \frac{1}{F_3^2} \right) + w_3 \left( \frac{1}{F_2^2} - \frac{1}{F_1^2} \right)} \quad (6)$$

$$b_1 = \frac{w_1 + w_2 + w_3 - m_1 \left[ \frac{1}{F_1} + \frac{1}{F_2} + \frac{1}{F_3} + C \left( \frac{1}{F_1^2} + \frac{1}{F_2^2} + \frac{1}{F_3^2} \right) \right]}{3} \quad (7)$$

Durch den fünften Grundsatz der strömungsprogrammierten Gaschromatographie wird ein Zusammenhang zwischen der Peakoberfläche und der Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases festgestellt, indem ausgesagt wird, dass bei konstanter Temperatur, unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die Peakoberfläche einer beliebigen Komponente eine linearische Funktion der Reziproke der Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases darstellt.

$$A_z = m_z \frac{1}{F} \quad (8)$$

Zum vierten und fünften Grundsatz ist zu bemerken, dass diese lediglich unter Anwendung von durch Flammenionisierung und auf ähnliche Weise betätigter Detektoren untersucht werden können, da durch andere Detektoren, z.B. konzentrationsempfindliche Wärmeleitfähigkeitszellen, zufolge ihrer charakteristischen Betätigungsart die Zusammenhänge zwischen Peakbreite und Peakoberfläche sowie der Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases verzerrt werden.

In Anlehnung an diese Grundsätze wurden auch zwei wichtige Hilfssätze erarbeitet, die unter Berücksichtigung der früher ermittelten Hilfssätze<sup>1</sup> die laufenden Nummern 4 und 5 erhielten.

Für den vierten Hilfssatz bedienten wir uns auch der Glueckauf'schen<sup>6</sup> Definition der theoretischen Trennstufenzahl:

$$n = 16 \left( \frac{t_N}{w} \right)^2 \quad (9)$$

Nach diesem Hilfssatz ist bei konstanter Temperatur und unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die theoretische Trennstufenzahl gleich dem Quadrat des Trennstufenzahlfaktors:

$$n = G^2 \quad (10)$$

Den Trennstufenzahl-Faktor bestimmten wir als

$$G = \left( 4 \frac{m_2 F}{b_1 F^2 + m_1 F + m_1 C} \right)^* \quad (11)$$

Durch Gleichung (11) wird der Zusammenhang zwischen theoretischer Trennstufenzahl und Strömungsverhältnissen über den Trennstufenzahl-Faktor gut wiedergegeben.

Zur Formulierung des fünften Hilfssatzes bedienten wir uns der Gleichung (10) und der Definition der Höhe einer theoretischen Trennstufe<sup>7</sup>:

$$\text{HETP} = \frac{L}{n} \quad (12)$$

Nach diesem Hilfssatz ist bei konstanter Temperatur und unter unveränderten gaschromatographischen Verhältnissen die Höhe einer theoretischen Trennstufe der Reziproke des Quadrats des Trennstufenzahlfaktors proportional, wobei die Kolonnenlänge den Proportionalitätsfaktor darstellt. In mathematischer Form lautet dieser Satz

$$\text{HETP} = LG^{-2} \quad (13)$$

#### KURZBEZEICHNUNGEN

- $w$  = Peakbreite (min)  
 $m$  = Richtungstangente der Geraden (ml)  
 $\psi$  = Volumströmungsgeschwindigkeitsfaktor des Trägergases (min/ml)  
 $b$  = Achsenabschnitt Y der Geraden (min)  
 $F$  = Volumströmungsgeschwindigkeit des Trägergases (ml/min)

$$* t_N = m_2 \frac{1}{F}$$

- $C$  = eine von der stofflichen Beschaffenheit der Komponente abhängige Konstante in Gl. (2) (ml/min)  
 $A$  = Peakoberfläche (Integrationseinheit oder eine andere Flächeneinheit)  
 $n$  = theoretische Trennstufenzahl  
 $t_R$  = Retentionszeit der Komponente (min)  
 $G$  = der durch Gl. (11) bestimmte Trennstufenzahl-Faktor  
HETP = Höhe einer theoretischen Trennstufe (mm)  
 $L$  = Kolonnenlänge (mm)  
 $z$  = Zahl der Komponenten  
 $t_N$  = netto Retentionszeit der Komponente (min)

DANK

Für eine weitgehende Ermöglichung unserer Forschungen sind wir Herrn Professor Dr. L. ERDEY besonderen Dank schuldig.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Untersuchung der theoretischen Grundlagen der strömungsprogrammierten Gaschromatographie wurden in Anlehnung an Literaturangaben weitere Sätze ausgearbeitet. Deren Zusammenstellung zeigt, dass die Ergebnisse über den Rahmen der strömungsprogrammierten Gaschromatographie hinausgehend auch zur Ausweitung durch weitere Daten der allgemeinen Theorie der Gaschromatographie geeignet sind.

LITERATUR

- 1 J. TAKÁCS UND L. MÁZOR, *J. Chromatog.*, 34 (1968) 157.
- 2 C. COSTA NETO, J. T. KÖFFER UND J. W. DE ALENCAR, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 301.
- 3 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 322.
- 4 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Gas Chromatog.*, 6 (1968) 58.
- 5 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 24.
- 6 E. GLUECKAUF, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1540.
- 7 H. PURNELL, *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962, p. 106.

*J. Chromatog.*, 36 (1968) 18-21