

CHROM. 3546

## ÜBER DIE ANWENDUNG DER DÜNNESCHICHTCHROMATOGRAPHIE BEI DER QUANTITATIVEN BESTIMMUNG POLYCYCLISCHER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE

G. BIERNOTH

Unilever Forschungslaboratorium, Hamburg (Deutschland)  
(Eingegangen den 8. April 1968)

---

### SUMMARY

*Thin-layer chromatography in the quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons*

A mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons can be separated into groups according to the number and arrangement of the aromatic rings by repeated development with isoctane on alumina thin-layer plates. This fractionation allows the determination of the individual hydrocarbons by U.V.-spectroscopy if the analysis is limited to the following thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons: anthracene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, benzo[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*a*]pyrene, benzo[*e*]pyrene, perylene, benzo[*g,h,i*]perylene, anthanthrene, dibenzo[*a,h*]anthracene and coronene. The TLC-fractionation is carried out after a liquid-liquid distribution and a purifying step with a silica column.

---

### EINLEITUNG

Chromatographische Trennprozesse sind ein notwendiger Bestandteil bei Analysen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung kleinster Mengen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (KW) in Rauchkondensaten, Luftproben, Lebensmitteln und dergleichen. Dabei besitzt die Anwendung der Gaschromatographie (z.B. Lit. 1-4) den Vorteil, dass Trennung und Identifizierung in einem Schritt erfolgen. Die Methode erreicht aber in der Mehrzahl der Fälle nicht die angestrebte Empfindlichkeit<sup>5</sup>. Der qualitative und quantitative Nachweis der KW erfolgt daher meist mittels U.V.-Spektralphotometrie (z.B. Lit. 6-11) und/oder Fluoreszenzmessungen (z.B. Lit. 12-17) nach vorangehender Anreicherung durch flüssig-flüssig-Verteilung und chromatographischer Auftrennung. Dabei ist der fluorometrische KW-Nachweis empfindlicher als der U.V.-spektralphotometrische<sup>18</sup>, aber aufgrund von Löschungseffekten durch nicht abgetrennte Substanzen störanfälliger<sup>19</sup>.

Die chromatographischen Reinigungs- und Trennprozesse sind zeitlich aufwendig. Eine KW-Spurenanalyse dauert deshalb mehrere Tage, und eine Verkürzung der Analysendauer ist wünschenswert. Bisher wurden fast ausschliesslich die Methoden der Säulen-<sup>7,9,11</sup> und Papierchromatographie<sup>6,8,10,12,16,17</sup> für die Auftrennung des

angereicherten KW-Gemisches herangezogen. Die schnellere Dünnschichtchromatographie wurde im allgemeinen nur zu Vortrennungen benutzt.

Auf Kieselgel- und Aluminiumoxid-Schichten lassen sich KW unterschiedlicher Molekülgröße und Ringanellierung trennen<sup>20-23</sup>. KW mit weniger aromatischen Kernen laufen weiter als solche mit einer größeren Zahl von Kernen; gestreckte Moleküle, wie z.B. die von 1,2-Benzanthracen, laufen weniger weit als kompakte Moleküle, wie die von Pyren. Die Überlagerung des Effekts der Molekülgestalt über den der Molekülgröße bedingt z.B. den kleineren  $R_F$ -Wert des langgestreckten 5-kernigen 1,2,5,6-Dibenzanthracens gegenüber dem des 6-kernigen 1,12-Benzperylens (vgl. auch Lit. 24). Ähnliche Ergebnisse wurden auf entsprechenden mit Trinitrobenzol<sup>25</sup>, Coffein<sup>26</sup> oder Pikrinsäure<sup>27</sup> imprägnierten Schichten erzielt. Auf Cellulose- und besonders Celluloseacetat-Schichten<sup>23,28-30</sup> sind eine Vielzahl von KW zu trennen, wenn auch nur meist mit geringen  $R_F$ -Wert-Unterschieden zwischen den einzelnen KW. Es gibt aber kein allgemein anwendbares dünnschichtchromatographisches System zur Trennung von KW. Je nach vorliegendem KW-Gemisch sind verschiedene Fließmittelsysteme und Adsorbentien zu testen. Die Vorteile der Adsorptions- und Verteilungseffekte nützt die zweidimensionale Mischdünnschichtchromatographie<sup>31</sup>, und man versucht, die so getrennten KW direkt auf der Platte durch Fluoreszenzmessungen zu bestimmen<sup>32</sup>.

Die für den U.V.-spektralphotometrischen Nachweis notwendigen KW-Mengen müssen in eindimensionalen Systemen, wegen des hier möglichen bandförmigen Auftrags der Substanzlösung entlang der Startlinie, dünnschichtchromatographisch getrennt werden. HOWARD und Mitarb.<sup>13</sup> chromatographieren erst auf Cellulose- und dann auf Celluloseacetat-Dünnschichtplatten.

#### METHODISCHES

Durch Anwendung der Mehrfachentwicklung lässt sich auf Aluminiumoxid-Schichten eine für die U.V.-spektralphotometrische Auswertung ausreichende KW-Fraktionierung erreichen.

Die von uns mit Isooctan auf Aluminiumoxid-Dünnschichtplatten durch Vierfachentwicklung erzielte KW-Fraktionierung ( $R_B$ -Werte s. Tab. I) entspricht der von GRIMMER UND HILDEBRANDT<sup>11</sup> auf einer Aluminiumoxid-Säule erreichten Trennung. Sie kann daher zur Vereinfachung dieser KW-Bestimmungsmethode<sup>11</sup> herangezogen werden.

#### TABELLE I

$R_B$ -WERTE (BEZOGEN AUF 3,4-BENZOPYREN) UND FLUORESZENZFARBEN (UNTER U.V.-LICHT VON 366 nm) BEI DER KW-FRAKTIONIERUNG DURCH MEHRFACHENTWICKLUNG AUF ALUMINIUMOXID-PLATTEN

	$R_B$ -Wert	Farbe
Anthracen + Phenanthren	1.91	blauviolett
Pyren	1.71	hellgrün
Fluoranthren	1.56	hellblau
Chrysen + 1,2-Benzanthracen	1.20	blau
3,4-Benzpyren, 1,2-Benzpyren + Perylen	1.00	violett
1,12-Benzperylen + Anthanthren	0.66	blau
1,2,5,6-Dibenzanthracen	0.51	blauviolett
Coronen	0.40	hellgelb

GRIMMER UND HILDEBRANDT<sup>11</sup> beschränken sich auf den qualitativen und quantitativen Nachweis von Phenanthren, Anthracen, Pyren, Fluoranthren, Chrysen, 1,2-Benzanthracen, 3,4-Benzpyren, 1,2-Benzpyren, Perylen, 1,12-Benzperylen, Anthanthren, 1,2,5,6-Dibenzanthracen und Coronen. Diese Substanzen lassen sich nämlich nach chromatographischer Fraktionierung innerhalb der Fraktionen an Hand charakteristischer U.V.-Absorptionsbanden bestimmen. Die übrigen möglicherweise im Gemisch vorliegenden KW werden nicht erfasst, stören aber auch nicht die Analyse der genannten Verbindungen. Da die meisten dieser 13 KW zu den häufigst vorkommenden und interessantesten Vertretern dieser Stoffklasse gehören, stellt ihre Analyse eine hinreichende Charakterisierung des KW-Gehalts eines zu prüfenden Materials dar. Die zu prüfende Substanz wird mit Cyclohexan extrahiert oder darin gelöst. Durch flüssig-flüssig-Verteilung zwischen Cyclohexan und wässrigem Dimethylformamid werden die KW angereichert. Auf einer Säule von desaktiviertem Kieselgel und anschliessend papierchromatographisch werden sie weitgehend von Nicht-KW befreit und dann auf einer Säule von desaktiviertem Aluminiumoxid fraktioniert. Die eingegangenen Säulenfraktionen werden schliesslich U.V.-spektralphotometrisch ausgewertet.

Durch Weglassen des papierchromatographischen Reinigungsschritts und Austausch der Aluminiumoxid-Säule durch eine Aluminiumoxid-Dünnschichtplatte konnten wir den für Routine-Analysen wichtigen Zeitbedarf um nahezu die Hälfte reduzieren. Z.B. kann eine Doppelbestimmung von KW in Ölen und Fetten nunmehr in drei Tagen ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Weglassen des papierchromatographischen Reinigungsschritts hatte bei unseren Arbeiten keinen nachteiligen Einfluss auf die Resultate. Innerhalb der Fehlergrenze lieferte die KW-Analyse eines Fetts mit und ohne Ausführung der Papierchromatographie dieselben Ergebnisse (s. Tab. II).

TABELLE II

#### KW-ANALYSE VON FETTEN

a und b = KW-Gehalt eines Rohfetts ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), bestimmt (a) mit und (b) ohne papierchromatographische Zwischenreinigung (Mittelwert aus zwei Bestimmungen). c und d = KW-Gehalt eines verunreinigten Cocosfetts ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), bestimmt mit (c) säulenchromatographischer KW-Fraktionierung (Mittelwert aus 4 Bestimmungen) und (d) dünnschichtchromatographischer Fraktionierung (Mittelwert aus 10 Bestimmungen).

	a	b	c	d
Phenanthren	0	0	1019	1015
Anthracen	34	36	719	683
Pyren	61	58	445	441
Fluoranthren	81	78	411	408
1,2-Benzanthracen	6	6	90	108
Chrysen	9	11	116	127
3,4-Benzpyren	3	3	29	32
1,2-Benzpyren	8	9	23	26
Perylen	0.6	0.5	0.9	4.5
1,12-Benzperylen	1	1	11	11
Anthanthren	0	0	~ 0.5	< 0.5
1,2,5,6-Dibenzanthracen	0	0	1	1.5
Coronen	1	1	2	1.2
	204.6	203.5	2867.4	2858.7

TABELLE III

QUANTITATIVE BESTIMMUNG EINES GEMISCHES VON 12 KW NACH FRAKTIONIERUNG MITTELS (a) ALUMINIUMOXID-SÄULE (4 BESTIMMUNGEN), (b) ALUMINIUMOXID-DÜNNSCICHTPLATTE (4 BESTIMMUNGEN)

$$s_{\text{abs}} = \pm \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}; \quad s_{\text{rel}} = \frac{s_{\text{abs}} \cdot 100}{\bar{x}}$$

	Vorgegeben (µg)		Mittelwerte (µg)		% - Abweichung des Mittelwerts vom Sollwert		s <sub>abs</sub> (µg)		s <sub>rel</sub> (%)								
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b							
Phenanthren	3.71	3.72	3.42	3.20	3.20	3.72	3.84	3.98	3.84	3.39	3.85	- 8.7	+ 3.8	0.24	0.11	7.0	2.8
Anthracen	4.29	3.89	3.26	3.10	2.90	3.05	3.82	3.48	3.01	3.29	3.34	-22.3	-22.2	0.26	0.28	7.5	8.4
Pyren	5.40	5.62	5.54	5.23	5.27	4.93	5.76	5.34	5.22	5.42	5.31	+ 0.4	- 1.7	0.19	0.34	3.6	6.5
Fluoranthren	7.42	7.10	7.28	6.85	7.10	7.76	7.60	7.80	7.65	7.08	7.70	- 4.5	+ 3.8	0.18	0.03	2.5	0.4
1,2-Benzanthracen	3.20	2.94	3.68	2.68	2.69	3.12	3.24	3.23	3.20	3.00	3.20	- 6.3	± 0	0.47	0.05	15.8	1.7
Chrysen	3.55	3.85	3.64	3.65	3.54	3.27	3.42	3.38	3.38	3.67	3.36	+ 3.4	- 5.4	0.13	0.06	3.4	1.9
3,4-Benzopyren	5.54	6.24	5.46	4.38	4.72	5.40	5.33	5.81	5.58	5.20	5.53	- 6.1	+ 0.2	0.94	0.21	17.0	3.9
1,2-Benzopyren	3.13	3.57	3.43	3.15	3.05	2.87	2.75	3.10	3.07	3.30	2.95	+ 5.4	- 5.8	0.24	0.17	7.3	5.9
Perylen	3.25	3.29	3.37	2.94	2.86	3.31	3.10	3.40	3.19	3.12	3.25	- 4.0	± 0	0.25	0.13	7.8	4.1
Anthanthren	2.50	2.38	2.86	2.22	2.47	2.72	2.32	2.39	2.31	2.51	2.44	+ 0.4	- 2.4	0.27	0.19	11.7	8.0
1,2,5,6-Dibenzanthracen	5.83	5.29	5.62	5.59	5.76	6.41	5.97	5.86	5.66	5.57	5.98	- 4.5	+ 2.5	0.20	0.32	3.5	5.5
Coronen	2.29	1.76	2.40	2.68	2.61	2.25	2.38	2.57	2.30	2.36	2.38	+ 3.1	+ 3.9	0.42	0.14	17.9	6.1

Beim Austausch der Aluminiumoxid-Säule durch die Dünnschichtplatte ändert sich die U.V.-spektralphotometrische Auswertung nicht. Das Aluminiumoxid der unter der U.V.-Lampe markierten Zonen der Platte wird mit Äthanol in der Kälte eluiert. Die äthanolischen Lösungen werden ohne jede Konzentrierung direkt im U.V.-Spektrophotometer vermessen. Die U.V.-Spektren der KW in Äthanol stimmen mit den in Cyclohexan gemessenen hinsichtlich Bandenlage und Extinktionshöhe völlig überein.

Der Austausch der Aluminiumoxid-Säule durch die -Dünnschichtplatte bedeutet Zeit- und Materialersparnis. Die umständliche Vorbehandlung des Aluminiumoxids für die Säule entfällt. Zur Chromatographie benötigt man für eine Probe als Elutionsmittel statt 2 l "Cyclohexan, spektralrein" nur 150 ml "Isooctan, zur Chromatographie". Die Aluminiumoxid-Säule läuft zwei Tage; die Mehrfachentwicklung der Dünnschichtplatte ist in drei bis vier Stunden beendet. Die U.V.-spektrale Auswertung ist verkürzt, da es keine zu prüfenden Zwischenfraktionen gibt.

Die Methoden der dünnschichtchromatographischen Fraktionierung wurden an einem KW-Modellgemisch und bei KW-Analysen von Ölen und Fetten überprüft. Tab. III fasst die Ergebnisse von je vier Analysen eines Modellgemisches von 12 KW (1,12-Benzperylen stand uns zur Zeit der Untersuchung noch nicht zur Verfügung) über eine Aluminiumoxid-Säule<sup>11</sup> und über eine Aluminiumoxid-Dünnschichtplatte zusammen. Die relativen Standardabweichungen liegen bei der Dünnschicht-Fraktionierung zwischen 0.4 und 8.4 % und bei der Säulenchromatographie zwischen 2.5 und 17.9 %. Die Substanzverluste sind bei beiden Methoden von der gleichen Grössenordnung. Die KW-Verluste auf der Platte nehmen zu, wenn sich die KW längere Zeit auf der trockenen Dünnschichtplatte befinden. In der hochverteilten Form sind sie am aktiven Aluminiumoxid gegen Luftsauerstoff und sichtbares und U.V.-Licht<sup>33</sup> empfindlich. Die Markierung der fluoreszierenden Zonen unter der U.V.-Lampe und das Abkratzen des betreffenden Aluminiumoxids muss daher schnell, d.h. in 10-15 Min. erfolgen. Nach Zugabe von Äthanol tritt, laut U.V.-Spektroskopie, keine weitere Zersetzung ein.

Ein Vergleich der KW-Analyse eines Cocosfetts nach GRIMMER UND HILDEBRANDT<sup>11</sup> in der ursprünglichen und in der von uns modifizierten Form ergibt innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Resultate (s. Tab. II, c und d). Die Streuung der Ergebnisse ist wegen störender Begleitsubstanzen bei der Analyse eines Fetts grösser als bei der eines KW-Modellgemisches. Diese Begleitsubstanzen können die Markierung der Substanzonen auf der entwickelten Dünnschichtplatte unter der U.V.-Lampe erschweren. Daher wird neben der Startzone der zu analysierenden Lösung das Gemisch der 13 KW zum Vergleich aufgetragen und mitchromatographiert.

#### EXPERIMENTELLES

Zum Chromatographieren und Eluieren werden benutzt: Aluminiumoxid PF<sub>254</sub>, für die präparative Schichtchromatographie; Isooctan, zur Chromatographie; Äthanol, etwa 95 % Uvasol (Hersteller: E. Merck, Darmstadt).

Die 250  $\mu$  dicken 20  $\times$  20 cm-Aluminiumoxid-Dünnschichtplatten werden nach STAHL<sup>34</sup> angefertigt und aktiviert. Das im 25-ml-Spitzkölbchen auf 0.5 ml eingeeengte Eluat der Kieselgelsäule<sup>11</sup> wird mit Hilfe einer 0.5-ml-Pipette und einer Führungsschiene oder mit einem Auftragsgerät (z.B. Camag-Chromatocharger nach Firmenich)

portionsweise in Form einer möglichst schmalen, ca. 12 cm langen Startzone 2 cm vom Plattenrand entfernt aufgetragen. Zwischen dem Aufbringen der Einzelportionen wird mit einem Kaltluftfön das Lösungsmittel vertrieben. 0.5 ml Cyclohexan werden zum Nachspülen des 25-ml-Spitzkolbens benutzt und in gleicher Weise aufgetragen. Daneben werden 0.1 ml einer Cyclohexanlösung der 13 KW (ca. 5  $\mu\text{g}$  KW/ml) zum Vergleich auf eine 2 cm lange Startzone aufgebracht. Die aufsteigende Dünnschichtchromatographie erfolgt in mit 150 ml Isooctan gefüllten und Fließmittel-gesättigten, vor Licht geschützten Desaga-Chromatographiekammern. Bei einer Steighöhe des Laufmittels von ca. 15 cm wird die Dünnschichtplatte der Trennkammer entnommen, im schwachen Stickstoffstrom getrocknet und erneut der Chromatographie unterworfen. Die Mehrfachentwicklung wird wiederholt, bis die gelben KW Anthanthren und Perylen eine Laufstrecke von 4 bzw. 6 cm erreicht haben. Dies ist im allgemeinen nach einer Vierfachentwicklung der Fall. Unter U.V.-Licht (366 nm) werden unter Beachtung der Vergleichssubstanzen die fluoreszierenden Substanzzonen markiert. Ihr Aluminiumoxid wird jeweils quantitativ in ein 10-ml-Zentrifugenglas überführt, sofort mit 5 ml Äthanol Uvasol versetzt, 5 Min geschüttelt und 10 Min zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird in 1- bzw. 2-cm-Küvetten von 200–450 nm U.V.-spektralphotometrisch gegen Äthanol Uvasol vermessen<sup>11</sup>.

## DANK

Fräulein M. KRÖPELIN danke ich sehr für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Entwicklung und Ausführung der chromatographischen Methode.

## ZUSAMMENFASSUNG

Durch Mehrfachentwicklung auf Aluminiumoxid-Dünnschichtplatten mit Isooctan lässt sich ein Gemisch polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Zahl und Anordnung der aromatischen Ringe in Gruppen auftrennen. Diese Fraktionierung reicht zur U.V.-spektralphotometrischen Auswertung der einzelnen Kohlenwasserstoffe aus, wenn man sich auf die Bestimmung von folgenden dreizehn polycyclischen Kohlenwasserstoffen beschränkt: Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fluoranthren, 1,2-Benzanthracen, Chrysen, 3,4-Benzpyren, 1,2-Benzpyren, Perylen, 1,12-Benzperylene, Anthanthren, 1,2,5,6-Dibenzanthracen und Coronen. Die DC-Fraktionierung wird ausgeführt nach einer flüssig-flüssig-Verteilung und einem säulenchromatographischen Reinigungsschritt.

## LITERATUR

- 1 W. LIJINSKY, I. I. DOMSKY UND J. WARD, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 152.
- 2 E. W. ROBB, G. C. GUVERNATOR, M. D. EDMONDS UND A. BAVLEY, *Beitr. Tabakforsch.*, 3 (1965) 278.
- 3 L. E. STRÖMBERG UND G. WIDMARK, *Papers of the 6th Varian Aerograph Gas Chromatog. Symp.*, Stockholm, May, 1967.
- 4 L. DEMAIO UND M. CORN, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 131.
- 5 W. LIJINSKY UND I. I. DOMSKY, *Developments in Applied Spectroscopy*, Vol. 4, Plenum Press, New York, 1966, p. 255.
- 6 D. HOFFMANN UND E. L. WYNDEN, *Cancer*, 13 (1960) 1062.
- 7 G. J. CLEARY, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 204.

- 8 C. I. AYRES UND R. E. THORNTON, *Beitr. Tabakforsch.*, 3 (1965) 285.
- 9 G. E. MOORE, R. S. THOMAS UND J. L. MONKMAN, *J. Chromatog.*, 26 (1967) 456.
- 10 W. GRÄF UND H. DIEHL, *Arch. Hyg. Bakteriolog.*, 150 (1966) 49.
- 11 G. GRIMMER UND A. HILDEBRANDT, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 89.
- 12 J. W. HOWARD, R. T. TEAGUE, R. H. WHITE UND B. E. FRY, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 49 (1966) 595.
- 13 J. W. HOWARD, E. W. TURICCHI, R. H. WHITE UND TH. FAZIO, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 49 (1966) 1236.
- 14 J. F. THOMAS, B. O. TEBBENS, E. N. SANBORN UND J. M. CRIPPS, *Intern. J. Air Pollution*, 2 (1960) 210.
- 15 E. SAWICKI, T. R. HAUSER UND T. W. STANLEY, *Intern. J. Air Pollution*, 2 (1960) 253.
- 16 W. LIJINSKY UND P. SHUBIK, *Food Cosmet. Toxicol.*, 3 (1965) 145.
- 17 H. J. DAVIS, L. A. LEE UND TH. R. DAVIDSON, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1752.
- 18 A. ZDROJEWSKY, L. DUBOIS, G. E. MOORE, R. S. THOMAS UND J. L. MONKMAN, *J. Chromatog.*, 28 (1967) 317.
- 19 J. BORNEFF UND R. FISCHER, *Arch. Hyg. Bakteriolog.*, 145 (1961) 241.
- 20 N. KUCHARCZYK, J. FOHL UND J. VYMETAL, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 55.
- 21 H. MATSUSHITA, J. SUZUKI UND H. SAKABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 1371.
- 22 H.-J. PETROWITZ, *Chemiker Ztg.*, 7 (1964) 235.
- 23 E. SAWICKI, T. W. STANLEY, W. C. ELBERT UND J. D. PFAFF, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 497.
- 24 P. H. BERTHOLD, *Erdöl Kohle*, 19 (1966) 114.
- 25 M. FRANCK-NEUMANN UND P. JÖSSANG, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 280.
- 26 J. LAM UND A. BERG, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 168.
- 27 H. KESSLER UND E. MÜLLER, *J. Chromatog.*, 24 (1966) 471.
- 28 TH. WIELAND, G. LÜBEN UND H. DETERMAN, *Experientia*, 18 (1962) 430.
- 29 G. M. BADGER, J. K. DONELLY UND T. M. SPOTSWOOD, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 397.
- 30 R. H. WHITE UND J. W. HOWARD, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 108.
- 31 M. KÖHLER, H. GOLDER UND R. SCHIESSER, *Z. Anal. Chem.*, 206 (1964) 430.
- 32 E. SAWICKI, T. W. STANLEY UND W. C. ELBERT, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 348.
- 33 M. N. INSCOE, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2505.
- 34 E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.