

CHROM. 3754

ZUR DOPPELT PROGRAMMIERTEN GASCHROMATOGRAPHIE

I. TEIL. TRÄGERGASPROGRAMM NACH TEMPERATURPROGRAMM

J. TAKÁCS UND L. MÁZOR

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

(Eingegangen am 21. August, 1968)

SUMMARY

Double programmed gas chromatography. Part I. Carrier gas programming following temperature programming

The theoretical and practical problems of double programming in gas chromatography are dealt with in the case where the carrier gas programme follows on after the temperature programme. Examination of the efficiency of the double programming showed that, with the double programme described and used here, it was possible to attain, together with appropriate peak resolution, a minimal analysis time.

Durch die Technik der doppelt programmierten Gaschromatographie wird eine raschere und selektivere Analyse ermöglicht, wenn Trägergasprogramm und Temperaturprogramm nicht einzeln, sondern gleichzeitig, u.U. aufeinanderfolgend durchgeführt werden¹⁻⁴. Verträgt z.B. die Verteilungsflüssigkeit keine weitere Erhöhung der Kolonnentemperatur, so lässt sich die Dauer der Analyse lediglich dadurch abkürzen, dass gleichzeitig Druck bzw. Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases programmässig erhöht werden. Die Anwendung innerhalb einer einzigen Analyse von Temperatur- und Trägergasprogramm ist jedoch auch in dem Falle gerechtfertigt, wenn unterhalb der oberen Temperaturgrenze der Verteilungsflüssigkeit gearbeitet wird, weil im Fall einer Probe von komplexer Zusammensetzung mit weitem Siedepunktbereich die vorteilhaftesten Analysenverhältnisse so besser gewährleistet werden können, als lediglich durch Temperatur- bzw. Trägergasprogrammierung⁵⁻⁸.

In vorliegender Arbeit wird die Art der Programmierung⁹ behandelt, wo das Trägergasprogramm auf das Temperaturprogramm folgt. Grundlegende Voraussetzungen für die Behandlung des Problems sind, dass:

- (1) Während des Temperaturprogramms die Trägergasströmung gleichwertig bleibt;
- (2) Die Trägergasprogrammierung stationär, im Grenzfall quasistationär ist.

Zur Behandlung der Frage ist ein Grundchromatogramm erforderlich, das ein Chromatogramm des zu analysierenden Gemisches darstellt, das bei dem optimalen Temperaturprogramm und bei einer der entscheidenden Mehrheit der Komponenten entsprechenden ständigen Trägergasgeschwindigkeit aufgenommen wurde. Bei der

Aufnahme des Grundchromatogramms in Fig. 1(a) wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung verwendet:

(1) Azeton; (2) Benzol; (3) Toluol; (4) *m*- und *p*-Xylol; (5) *o*-Xylol; (6) *o*-Nitro-Äthylbenzol; (7) *m*-Nitro-Äthylbenzol; (8) *p*-Nitro-Äthylbenzol; (9) Dimethylphthalat.

Das Chromatogramm (a) in Fig. 1 wurde bei den untenstehenden gaschromatographischen Parametern aufgenommen:

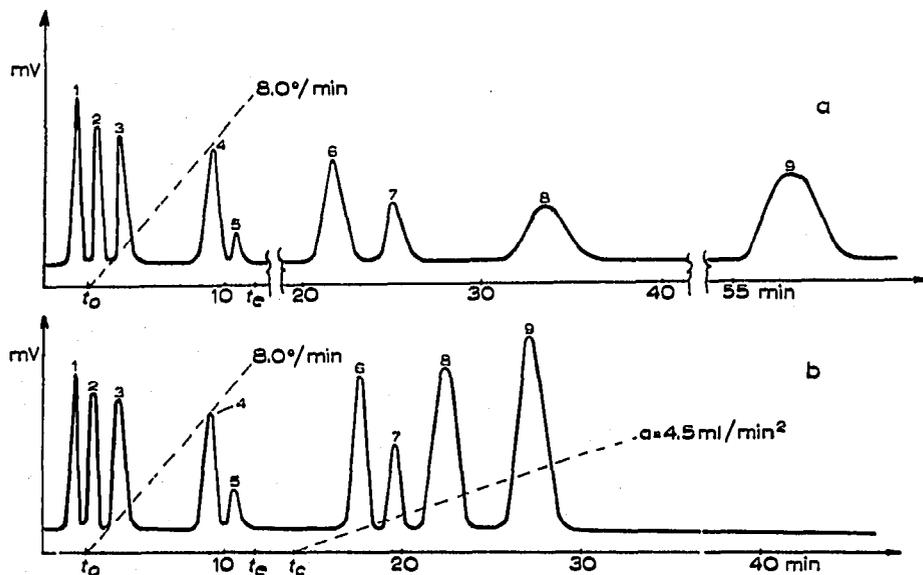


Fig. 1. Grundchromatogramm des analysierten Gemisches bei optimalem Temperaturprogramm und einer für die entscheidende Mehrheit der Komponenten entsprechenden, ständigen Strömungsgeschwindigkeit von $F = 12.0$ ml/min.

Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap Modell D

Detektor: Flammenionisation

Empfindlichkeit: 16×100

Einwaage: $1.0 \mu\text{l}$ mit einer Hamilton-Spritze

Kolonnenlänge: 3.0 m, Kupferspirale mit einem Innendurchmesser von 4.0 mm

Kolonnenfüllung: 12.5% Silikonöl DC-550 auf einem Träger Chromosorb W 60/80

Kolonnentemperatur: Bei der Einwaage: $133.0 \pm 0.1^\circ$ nach Abschaltung des Temperaturprogramms: $197.0 \pm 0.1^\circ$

Temperaturprogramm: Angefahren in der 2.oten Minute nach der Einwaage $\beta = 8.0^\circ/\text{min}$

Abschaltung: bei 200.0° (obere Temperaturgrenze der Anwendbarkeit von Silikonöl DC-550)

Verdampfertemperatur: $250.0 \pm 1.0^\circ$

Trägergas: Stickstoff

Innendruck des Trägergases: 1.56 kp/cm²

Hilfsgase: Sauerstoff; Eintrittsdruck: 1.74 kp/cm²; Wasserstoff: Eintrittsdruck: 1.25 kp/cm²

Schreiber: Speedomax G; 2.5 mV/Endausschlag; 1.0 sec; Papiergeschwindigkeit: 1.27 cm/min.

Das Grundchromatogramm in Fig. 1 wird durch Anfangs- (t_0) und Endzeitpunkt (t_e) der Temperaturprogrammierung in drei Abschnitte unterteilt:

Von der Einwaage ($t = 0$) bis t_0 , isothermer Abschnitt bei ständiger Strömung;
von t_0 bis t_e , Abschnitt mit ständiger Strömung bei programmierter Temperatur;

und

von t_e bis zum Ende der Analyse, isothermer Abschnitt bei ständiger Strömung.

In Fig. 1 ist auch der vorgesehene Zeitpunkt für das Anfahren des Trägergasprogrammes (t_c) bezeichnet; diese Angabe wird bei den Berechnungen benötigt. Die Frage wird diesen Abschnitten entsprechend behandelt.

Bei einer doppelten Programmierung wird versucht, neben einer entsprechenden Spitzenauflösung eine minimale Analysenzeitdauer zu erreichen, daher kann das Trägergasprogramm lediglich beschleunigend sein¹⁰. Das Trägergasprogramm wird 1.5–2.0 Min nach Abschaltung des Temperaturprogramms angefahren, auch bei zeitgemässen Gaschromatographen ist nämlich diese Zeit erforderlich, damit nach dem Temperaturprogramm wieder isotherme Verhältnisse eintreten. Durch eine Nichteinhaltung dieser Zeit werden Genauigkeit und Reproduzierbarkeit beeinträchtigt.

Bedient man sich in Anlehnung an das Grundchromatogramm der Beziehung

$$V_{p,z} = j_c F_c (t_{R_{p,z}} - t_c) \quad (1)$$

so werden zuerst die für die einzelnen Komponenten im Abschnitt von Anfahren des Trägergasprogramms (t_c) bis zum Ende der Analyse kennzeichnenden Teilretentionsvolumina berechnet. Es werden die für diesen Abschnitt charakteristischen gaschromatographischen Parameter (j_c, F_c) benutzt. Sind die V_p Werte bekannt, errechnet man die ΔV_p Werte:

$$\Delta V_p = V_{p,z+1} - V_{p,z} \quad (2)$$

sodann wird der niedrigste ΔV_p Wert, $\Delta V_{p,\min}$ ausgewählt. Aus dem Grundchromatogramm bestimmt man die Spitzenbreiten w_{x+1} und w_x der zu $\Delta V_{p,\min}$ gehörigen zwei Komponenten. Hier sei bemerkt, dass theoretisch auch je zwei Komponentenpaare gleiche ΔV_p und $\Delta V_{p,\min}$ Werte haben können. In einem solchen Falle wird bei linearen Trägergasprogramm das sich später eluierende Komponentenpaar gewählt und durch die Indexe x bzw. $x + 1$ bezeichnet, während bei einem gestuften Trägergasprogramm die Berechnung des maximalen Trägergasprogrammes durch diesen Fall nicht beeinflusst wird. In der Praxis ist den Verfassern noch kein derartiger Fall vorgekommen. Es wurde bereits darauf hingewiesen¹¹, dass für jede Komponente der Trägergasprogrammierung gilt:

$$V_{p,z} = \int_{t_c}^{t_{d_{p,z}}} (j_c F_c + at) dt = j_c F_c (t_{d_{p,z}} - t_c) + \frac{a}{2} (t_{d_{p,z}}^2 - t_c^2) \quad (3)$$

Wird Gleichung (3) für die x -te und $x + 1$ -te Komponente aufgestellt und werden die so erhaltenen zwei Gleichungen voneinander abgezogen, erhält man

$$V_{p,x+1} - V_{p,x} = \Delta V_{p,\min} = j_c F_c (t_{d_{p,x+1}} - t_{d_{p,x}}) + \frac{a}{2} (t_{d_{p,x+1}}^2 - t_{d_{p,x}}^2) \quad (4)$$

Bei entsprechender Spitzenauflösung wird eine minimale Analysenzeitdauer nur gesichert, wenn

$$t_{d_{p,x+1}} - t_{d_{p,x}} = \frac{w_x + w_{x+1}}{2} \quad (5)$$

ist, wobei Gleichung (4) auch in der Form

$$\Delta V_{p,\min} = j_c F_c \left(\frac{w_x + w_{x+1}}{2} \right) + \frac{a}{2} \left(\frac{w_x + w_{x+1}}{2} \right) \cdot \left(\frac{w_x + w_{x+1}}{2} + 2t_{dp,x} \right) \quad (6)$$

geschrieben werden kann.

Wird "a" aus der für die Komponente $x + 1$ aufgestellte Gleichung (3) ausgedrückt und in (6) eingesetzt, erhält man

$$\Delta V_{p,\min} = j_c F_c \left(\frac{w_x + w_{x+1}}{2} \right) + \frac{V_{p,x} - j_c F_c (t_{dp,x} - t_c)}{\frac{2}{t_{dp,x} - t_c}} \cdot \left(\frac{w_x + w_{x+1}}{2} \right) \cdot \left(\frac{w_x + w_{x+1}}{2} + 2t_{dp,x} \right) \quad (7)$$

Werden die Operationen in (7) durchgeführt und die Gleichung nach abnehmenden Potenzen von $t_{dp,x}$ geordnet, erhält man die Beziehung:

$$t_{dp,x}^2 [4\Delta V_{p,\min} + 2j_c F_c (w_x + w_{x+1})] + t_{dp,x} [j_c F_c (w_x + w_{x+1})^2 - 4j_c F_c t_c (w_x + w_{x+1}) - 4V_{p,x} (w_x + w_{x+1})] + 2j_c F_c t_c^2 (w_x + w_{x+1}) - 4\Delta V_{p,\min} t_c^2 - V_{p,x} (w_x + w_{x+1})^2 - j_c F_c t_c (w_x + w_{x+1})^2 = 0 \quad (8)$$

Gleichung (8) stellt bereits eine auf $t_{dp,x}$ auflösbare Gleichung zweiten Grades dar, so kann die Retentionsdauer bei doppelter Programmierung für die x -te Komponente ($t_{dp,x}$) ermittelt werden. Ist $t_{dp,x}$ bekannt, und bedient man sich der Gleichung (6), kann "a", die maximale Gastromvolumenbeschleunigung in einem linearen Trägergasprogramm errechnet werden:

$$a = \frac{8\Delta V_{p,\min} - 4j_c F_c (w_x + w_{x+1})}{4t_{dp,x} (w_x + w_{x+1}) + (w_x + w_{x+1})^2} \quad (9)$$

Nach Auflösung von Gleichung (9) stehen sämtliche zur linearen Trägergasprogrammierung erforderliche Daten¹¹ zur Verfügung, so kann das entsprechende doppelte Programm ausgearbeitet werden, mit dessen Anwendung bei minimaler Analysenzeitdauer die grösste Trennung erzielt wird. In Fig. 1 (b) ist das so erhaltene doppelt programmierte Chromatogramm dargestellt. In der Abbildung ist das doppelte Programm in üblicher Weise¹² durch eine gestrichelte Linie bezeichnet. Die Komponenten sind ebenso wie in Fig. 1 (a) numeriert. Auch die gaschromatographischen Parameter waren innerhalb der Reproduzierbarkeitsgrenzen die gleichen, mit Ausnahme des lineare Trägergasprogramms, das bei $t_c = 13.8$ Min. angefahren wurde.

Die Sache ist viel einfacher, wenn nach Abschaltung des Temperaturprogramms eine gestufte Trägergasprogrammierung¹³ durchgeführt wird. Da bei einem gestuften Trägergasprogramm, mit Ausnahme einiger Minuten nach Anfahren des Programms die Gastromvolumenbeschleunigung des Trägergases gleich Null ist, kann Gleichung (9) gleich Null gesetzt werden. Sie ist gleich Null, wenn auf der rechten Seite der Zähler gleich Null ist, also gilt:

$$8\Delta V_{p,\min} - 4j_c F_c (w_x + w_{x+1}) = 0 \quad (10)$$

Wird aus Gleichung (10) $j_c F_c$ ausgedrückt und gekennzeichnet, dass diese nun maximale Programmwerte in einem gestuften Trägergasprogramm darstellen, so schreibt man

$$(j_c F_c)_{\max} = \frac{2\Delta V_{p,\min}}{w_x + w_{x+1}} \quad (11)$$

Der einem anhand von Gleichung (11) berechneten, maximalen, gestuften Trägergasprogramm entsprechende Eintrittsdruck wird von einer bei der isothermen Temperatur der Analyse besonders ermittelten Tabelle oder Funktionskurve abgelesen, die für den Eintrittsdruck die Werte des Produkts $j_c F_c$ enthält, damit wird nach dem Temperaturprogramm eine mit gestuften Trägergasprogramm aufgebaute doppelte Programmierung erzielt.

Eine derartige doppelte Programmierung zeigt Fig. 2. In der Abbildung sind das isotherme (a), das temperaturprogrammierte (b) und das doppelt programmierte Gaschromatogramm (c) des Modell-Gemisches dargestellt.

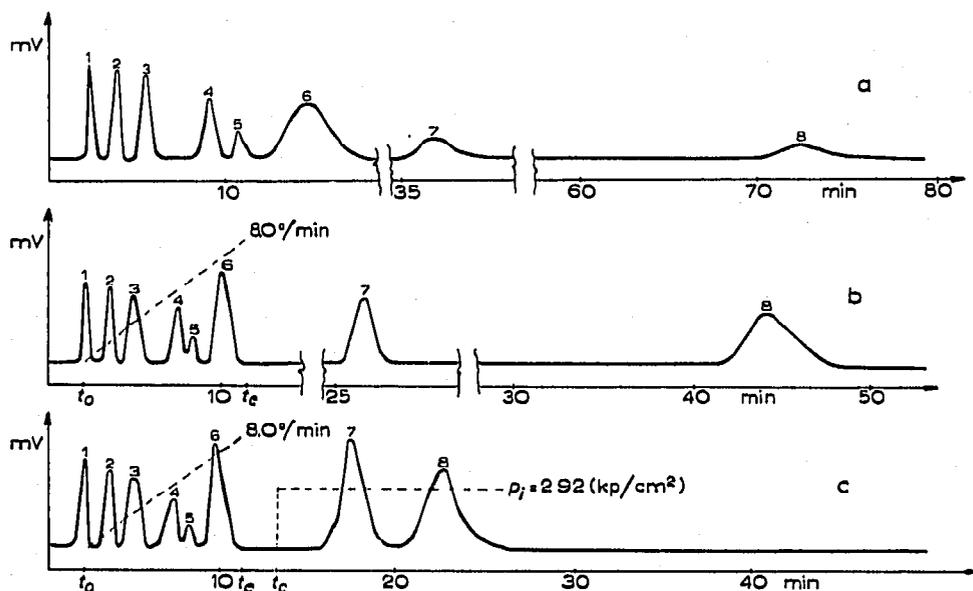


Fig. 2. Das mit Hilfe eines gestuften Trägergasprogramms aufgenommene, doppelt programmierte Chromatogramm des untersuchten Gemisches.

Die Chromatogramme in der Abbildung wurden bei folgenden gaschromatographischen Parametern aufgenommen:

Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap Modell D

Detektor: Flammenionisation

Empfindlichkeit: 16×100

Einwaage: $1.0 \mu\text{l}$ mit einer Hamilton-Spritze

Kolonnen: Aluminiumspirale, Länge 2.0 m, Innendurchmesser 4.0 mm

Kolonnenfüllung: 20,0% Silikonöl DC-550, auf einem Träger Chromosorb W 60/80 mesh

Kolonnentemperatur: (a) $128.0 \pm 0.1^\circ$; (b) bei der Einwaage $128.0 \pm 0.1^\circ$, in der darauffolgenden zweiten Minute wird mit $\beta = 8.0^\circ/\text{min}$ Aufheizgeschwindigkeit ein Temperaturprogramm angefahren, das bei 200.0° automatisch abschaltet; (c) gleich (b)

Verdampfungstemperatur: $225.0 \pm 1.0^\circ$

Trägergas: Stickstoff

Eintrittsdruck des Trägergases: (a) 1.76 kp/cm²; (b) 1.71 kp/cm² bzw. 1.79 kp/cm²; (c) 1.71 kp/cm² bzw. 1.79 kp/cm².

Letzterer Wert wurde durch den dem bei $t_e = 13.3$ min angefahrenen Programm ($j_c F_c$)_{max} (33.9 ml/min) entsprechenden Wert 2.92 kp/cm² abgelöst.

Hilfsgase: Sauerstoff, Eintrittsdruck: 1.75 kp/cm²; Wasserstoff: Eintrittsdruck: 1.25 kp/cm²

Schreiber: wie vor.

Die einzelnen Komponenten in Fig. 2:

(1) Azeton; (2) Benzol; (3) Toluol; (4) *m*- und *p*-Xylol; (5) *o*-Xylol; (6) Nitrobenzol; (7) *p*-Nitro-Äthylbenzol; (8) Di-Methyl-Phthalat.

Die Wirksamkeit der doppelten Programmierung wird zweckmässigerweise auf das Grundchromatogramm, als Bezugsgrundlage, bezogen. Da für eine Probe mit z Komponenten die Analysenzeitdauer (t_A) in einem doppelt programmierten Chromatogramm

$$t_{A,dp} = t_{dp,z} + \frac{w_{z,dp}}{2} \quad (12)$$

und in den Grundchromatogramm

$$t_{A,p} = t_{Rp,z} + \frac{w_{z,p}}{2} \quad (13)$$

beträgt, lässt sich die Wirksamkeit durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$E_{dp} = \frac{t_{A,p} - t_{A,dp}}{t_{A,p}} \cdot 100 \% \quad (14)$$

Als Zahlenbeispiele werden die Wirkungsgrade der doppelten Programmierungen in den Fig. 1 und 2 vorgeführt. Dabei waren

$$E_{dp, \text{linear}} = \frac{44,2 - 22,2}{44,2} \cdot 100 = 49,9 \%$$

hingegen

$$E_{dp, \text{gestuft}} = \frac{58,0 - 27,0}{58,0} \cdot 100 = 53,5 \%$$

Die Änderung der Kolonnenwirksamkeit im Laufe der doppelten Programmierung lässt sich anhand der Änderungen der theoretischen Trennstufenzahl bzw. der Höhe einer theoretischen Trennstufe verfolgen. Dazu mussten jedoch theoretische Trennstufenzahl und HETP-Wert für das Grundchromatogramm, als Bezugsgrundlage, sowie die zur doppelten Programmierung gehörige theoretische Trennstufenzahl und der HETP-Wert als zu ermittelnde Parameter, bestimmt werden. Zu diesen Untersuchungen benutzten die Verfasser die Arbeiten von GLUECKAUF¹⁴, PURNELL¹⁵ sowie HARRIS UND HABGOOD⁵. Auf dieser Grundlage wurde die theoretische Trennstufenzahl für das Grundchromatogramm angeschrieben:

$$n_{a,z} = 16 \left(\frac{V_{t_0} + V_{(t_e - t_0)} + V_{(t_c - t_e)} + V_{p,z}}{w_z \cdot j_c F_c} \right)^2 \quad (15)$$

Aus Gleichung (15) lässt sich für eine jede Komponente der Probe der im Grundchromatogramm entsprechende HETP-Wert berechnen

$$\text{HETP}_{a,z} = \frac{L}{n_{a,z}} \quad (16)$$

Für die theoretische Trennstufenzahl der Komponenten eines doppelt programmierten Chromatogramms ist auch das angewandte Trägergasprogramm bestimmend, deshalb müssen die theoretischen Trennstufenzahlen eines doppelten Trägergasprogramms unter Anwendung eines gestuften bzw. eines linearen Trägergasprogramms gesondert behandelt werden. Für die theoretische Trennstufenzahl eines doppelten Trägergasprogramms unter Anwendung eines gestuften Trägergasprogramms gilt:

$$n_{dp,z}^s = 16 \left(\frac{V_{t_0} + V_{(t_e - t_0)} + V_{(t_c - t_e)} + V_{p,z}}{w_{dp,z}^s \cdot (j_c F_c)_{\max}} \right)^2 \quad (17)$$

So errechnet man aus der Gleichung (17) den HETP Wert:

$$\text{HETP}_{dp,z}^s = \frac{L}{n_{dp,z}^s} \quad (18)$$

Bei doppelter Programmierung mit einer linearen Trägergasprogrammierung erhält man die theoretische Trennstufenzahl aus der Beziehung:

$$n_{dp,z}^1 = 16 \left[\frac{V_{t_0} + V_{(t_e - t_0)} + V_{(t_c - t_e)} + V_{p,z}}{\int_{t_{dp,z} - \frac{w_{dp,z}^1}{2}}^{t_{dp,z} + \frac{w_{dp,z}^1}{2}} (j_c F_c + at) dt} \right]^2 \quad (19)$$

Nach Berechnung des Integrals im Nenner der Gleichung (19) wird das Ergebnis in diese Gleichung wieder eingesetzt:

$$\int_{t_{dp,z} - \frac{w_{dp,z}^1}{2}}^{t_{dp,z} + \frac{w_{dp,z}^1}{2}} (j_c F_c + at) dt = (j_c F_c + at_{dp,z}) \cdot w_{dp,z}^1 \quad (20)$$

bzw.

$$n_{dp,z}^1 = 16 \left(\frac{V_{t_0} + V_{(t_e - t_0)} + V_{(t_c - t_e)} + V_{p,z}}{(j_c F_c + at_{dp,z}) \cdot w_{dp,z}^1} \right)^2 \quad (21)$$

Ähnlich wie oben ist aufgrund von Gleichung (21) der HETP-Wert

$$\text{HETP}_{dp,z}^1 = \frac{L}{n_{dp,z}^1} \quad (22)$$

KURZBEZEICHNUNGEN

- t = die Zeit (min)
- t_0 = Zeitpunkt des Anfahrens des Temperaturprogramms (min)
- t_e = Zeitpunkt der Abschaltung des Temperaturprogramms (min)
- t_c = Zeitpunkt des Anfahrens des Trägergasprogramms (min)

- j = der bekannte James-Martinsche Korrektionsfaktor des Druckabfalls
 F = Stromvolumengeschwindigkeit des Trägergases ohne Korrektion (ml/min)
 p_i = Eintrittsdruck des Trägergases (kp/cm²)
 t_k und t_{k-1} = ein beliebiger k -ter Zeitpunkt und der diesem unmittelbar vorangehenden Zeitpunkt ($k-1$) (min)
 V_p = Teilretentionsvolumen (ml Trägergas)
 z = Laufzahl der Komponenten
 j_c = Korrektionsfaktor für den zum Zeitpunkt t_c gehörigen Druckabfall
 F_c = die zum Zeitpunkt t_c gehörige Trägergasvolumengeschwindigkeit (ml/min)
 t_{R_p} = programmierte Retentionszeit für eine beliebige Komponente (min)
 ΔV_p = Differenz von zwei Teilretentionsvolumina (ml Trägergas)
 $\Delta V_{p,\min}$ = der aus den Teilretentionsvolumina gebildete, niedrigste ΔV_p Wert (ml Trägergas)
 w = Spitzenbreite im Grundchromatogramm (min)
 t_{d_p} = doppelt programmierte Retentionszeit einer beliebigen Komponente (min)
 a = Stromvolumenbeschleunigung des Trägergases (ml/min²)
 x = Laufnummer der sich früher eluierenden von den beiden Komponenten, die $\Delta V_{p,\min}$ ergeben
 $(j_c F_c)_{\max}$ = die zur Bedingung " a " = 0 gehörige, grösste, durch einen Druckabfall-Korrektionsfaktor verbesserte Trägergasvolumengeschwindigkeit (ml/min) bei gestuftem Trägergasprogramm, die noch keine Aufeinanderprogrammierung verursacht
 t_{A,d_p} = Analysenzeitdauer in der doppelt programmierten Gaschromatographie (min)
 $t_{A,p}$ = Analysenzeitdauer in der programmierten Gaschromatographie (min)
 E_{d_p} = Wirksamkeit der doppelten Programmierung hinsichtlich der Analysenzeitdauer (%)
 V_{t_0} = die von der Einwaage bis zum Anfahren des Temperaturprogramms das System durchströmende Trägergasmenge (ml Trägergas)
 $V_{t_c-t_0}$ = die von Anfahren des Trägergasprogramms bis zur Abschaltung das System durchströmende Trägergasmenge (ml Trägergas)
 $V_{t_c-t_c}$ = die von Abschaltung des Temperaturprogramms bis Anfahren des Trägergasprogramms das System durchströmende Trägergasmenge (ml Trägergas)
 $n_{a,z}$ = die zur z -ten Komponente gehörige theoretische Trennstufenzahl im Grundchromatogramm
 $\text{HETP}_{a,z}$ = die einer theoretischen Trennstufe gleichwertige Kolonnenlänge im Falle der z -ten Komponente, berechnet aufgrund des Grundchromatogramms (cm)
 L = Kolonnenlänge (cm)
 $n_{d_p,z}^s$ = die zur z -ten Komponente gehörige theoretische Trennstufenzahl, in einem doppelt programmierten Chromatogramm mit gestuftem Trägergasprogramm
 $\text{HETP}_{d_p,z}^s$ = die einer theoretischen Trennstufe gleichwertige Kolonnenlänge im Falle der z -ten Komponente, berechnet aufgrund eines doppelt programmierten Chromatogramms mit gestuftem Trägergasprogramm (cm)
 $n_{d_p,z}^1$ = die zur z -ten Komponente gehörige theoretische Trennstufenzahl, in einem doppelt programmierten Chromatogramm mit linearem Trägergasprogramm
 $w_{d_p,z}^s$ = Spitzenbreite der z -ten Komponente im doppelt programmierten Chromatogramm, bei gestuftem Trägergasprogramm (min)

$w_{dp,z}^1$ = Spitzenbreite der z -ten Komponente im doppelt programmierten Chromatogramm, bei einem linearen Trägergasprogramm (min)

$HETP_{dp,z}^1$ = die einer theoretischen Trennstufe gleichwertige Kolonnenlänge im Falle der z -ten Komponente, berechnet aufgrund eines doppelt programmierten Chromatogramms mit linearem Trägergasprogramm (cm)

$w_{p,z}$ = Spitzenbreite der z -ten Komponente in einem programmierten Chromatogramm (min).

DANK

Die Verfasser sprechen Herrn Prof. Dr. LÁSZLÓ ERDEY für die weitgehende Ermöglichung der Forschungen ihren Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit werden theoretische und praktische Fragen einer doppelten Programmierung behandelt, wo das Trägergasprogramm auf das Temperaturprogramm folgt. Untersuchungen über die Wirksamkeit der doppelten Programmierung zeigen, dass sich mit der beschriebenen und angewandten doppelten Programmierung bei entsprechender Spitzenauflösung eine minimale Analysenzeitdauer erreichen lässt.

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 (Editor), *Chromatographie et Methodes de Separation Immédiate*, Vol. I, Union Greek Chem., Athens, 1966, pp. 67-84.
- 3 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 24.
- 4 ROY TERANISHI, R. A., FLATH UND T. R. MON, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 77.
- 5 W. E. HARRIS UND H. W. HABGOOD, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, J. Wiley, New York, 1966.
- 6 ROBERT ROWAN, JR., *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1158.
- 7 L. MÁZOR, J. BALLA UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 221.
- 8 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Chromatog.*, 23 (1966) 42.
- 9 L. MÁZOR, J. BALLA, S. BÉKÁSSY UND J. TAKÁCS, in H. G. STRUPPE (Editor) *Gas-Chromatographie, 1968. VI. Symp., Berlin, (1968) p. 379.*
- 10 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *Magy. Kem. Folyóirat*, 72 (1966) 328.
- 11 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Gas Chromatog.*, 6 (1968) 58.
- 12 R. P. W. SCOTT, in A. GOLDUP (Editor), *Gas Chromatography 1964*, Institute of Petroleum, London, 1965, p. 25.
- 13 L. MÁZOR UND J. TAKÁCS, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 322.
- 14 E. GLUECKAUF, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1540.
- 15 H. PURNELL, *Gas Chromatography*, J. Wiley, New York, 1962, p. 86.