

CHROM. 14,282

GASCHROMATOGRAPHISCHE IDENTIFIZIERUNG NIEDRIG SIEDENDER SUBSTANZEN MITTELS RETENTIONSINDICES UND RECHNERHILFE

KARL-JOSEF GOEBEL

Institut für Rechtsmedizin der Universität Bonn, Stiftsplatz 12, D-5300 Bonn (B.R.D.)

(Eingegangen am 26. Juni 1981; geänderte Fassung eingegangen am 13. August 1981)

SUMMARY

Gas chromatographic identification of low boiling compounds by means of retention indices using a programmable pocket calculator

For the rapid identification of volatile compounds in the forensic and clinic toxicological practice the retention indices were determined of 55 low boiling substances on Carbowax 1500 and Porapak Q. Based on a column efficiency characterized by the separation number TZ_{100} it is shown that most substances cannot unambiguously be identified using only one stationary phase, whereas the combination of both columns will allow to differentiate them with only few exceptions. The reproducibility of the index values within one laboratory and the prerequisites for the comparability between various laboratories are discussed.

EINLEITUNG

Niedrig siedende Stoffe finden nicht nur in Industrie und Labor als Lösungs- und Extraktionsmittel, sondern auch im Haushalt als Verdünnungs- und Reinigungsmittel eine weite Verbreitung. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sie eine grosse gewerbetoxikologische¹⁻⁷ und klinisch toxikologische Bedeutung erlangt haben⁸⁻¹¹; neben den akzidentellen Intoxikationen sind hierbei auch die Fälle von Missbrauch (Schnüffeln)¹¹⁻¹⁶ sowie die Selbstvergiftungen^{8,11,17} zu erwähnen. Die allgemeine Verfügbarkeit flüchtiger Substanzen stellt daher das toxikologische Labor immer wieder vor die Aufgabe, eine Identifizierung solcher Stoffe durchzuführen, um sie als Ursache für eine Intoxikation zu bestätigen oder aber auszuschliessen.

Die Methode der Wahl zur Bestimmung niedrig siedender Verbindungen ist zweifellos die Gaschromatographie, speziell die Dampfphaseanalyse^{18,19}. Die Identifizierung unbekannter Stoffe erreicht man hierbei i.a. durch Vergleich der gemessenen Retentionswerte mit selber erstellten oder der Literatur entnommenen Retentionsdaten. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass man hinreichend gut reproduzierbare Messergebnisse zur Verfügung hat, eine Forderung, die auch bei Benutzung von relativen Retentionszeiten nur unzulänglich erfüllt wird. Die Verwendbarkeit solcher

chromatographischer Daten aus der Literatur ist daher im wesentlichen beschränkt auf den Vergleich der Elutionsfolge der tabellierten Substanzen²⁰. Dennoch sind die meisten publizierten Tabellen für niedrig siedende Stoffe nach relativen Retentionszeiten geordnet^{19,21-23}. Während bereits zahlreiche Arzneimittel und Nichtarzneimittel mit Hilfe der —nach Kaiser²⁴— „praktisch brauchbarsten Art qualifizierter Retentionsdaten“, dem Retentionsindex System nach Kováts, tabelliert wurden^{20,25-31}, verwenden nur wenige Autoren Retentionsindices zur Katalogisierung flüchtiger Substanzen. Dabei wurden die Index-Werte entweder durch Umrechnen aus relativen Retentionszeiten oder mit Hilfe zweier, die zu messende Substanz einschliessender *n*-Alkane gewonnen^{32,33}.

In der folgenden Arbeit sind die Retentionsindices von 55 flüchtigen Verbindungen auf zwei verschiedenen stationären Phasen aufgeführt. Zur Berechnung wurden statt zwei mindestens 4 bzw. 5 Standards verwendet und die erhaltenen Werte mit Hilfe eines programmierbaren Taschenrechners durch lineare Regression geglättet^{34,35}. Hierdurch wurde eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit mit geringen Standardabweichungen erreicht, die auch die Vergleichbarkeit von Retentionswerten zwischen verschiedenen Labors verbessert. Die Vergleichbarkeit und Austauschbarkeit von Analysendaten —eine Forderung, die angesichts einer stetig wachsenden Zahl toxikologisch relevanter Substanzen immer dringlicher erscheint— wird diskutiert.

EXPERIMENTELLES

Geräte

Zur Bestimmung der chromatographischen Daten wurde ein Doppelsäulengerät Modell 3400 der Firma Dani (Mailand, Italien) verwendet, versehen mit FID und ausgestattet mit Glassäulen von 2 m Länge und 3 mm I.D. Als Integrator diente der Chromatopac C-RIA (Shimadzu, Tokyo, Japan), als programmierbarer Taschenrechner das Modell HP-67 (Hewlett-Packard).

Die Probennahme erfolgte nach der „Head-space“-Methode, indem je nach 15% Carbowax 1500 auf Kieselgur, 60–100 mesh; Trägergas N₂, 30 ml/min; Ofentemperatur 75°C. Stationäre Phase II: Porapak Q, 100–120 mesh; Trägergas N₂, 30 ml/min; Ofentemperatur 200°C.

Die Probennahme erfolgte nach der „Head-space“-Methode, indem je nach Flüchtigkeit 1–2 Tropfen des zu messenden Lösungsmittels auf kleine Papierfilter gegeben und sofort in den üblichen Injektionsflaschen mit Septum und Bördelkappe verschlossen wurden.

Die Probenmengen wurden stets so bemessen, dass keine Überladung der Säule stattfand.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Bestimmung der Retentionsindices (*I*) wurden zunächst die Retentionszeiten der *n*-Alkane C₉–C₁₃ (Carbowax 1500) bzw. C₅–C₈ (Porapak Q) mehrfach gemessen. Die Auswahl dieser beiden Reihen von *n*-Alkanen ergibt sich dadurch, dass einerseits die Nettoretentionszeit des Standards mit der niedrigsten C-Zahl wenigstens dreimal so gross wie die Totzeit sein sollte, da erst oberhalb dieses Bereiches eine

ausreichende Linearität der Retentionsindexbeziehung angenommen werden darf³⁴. Andererseits wurde der Standard mit der höchsten C-Zahl so gewählt, dass seine Retentionszeit in der Nähe der schwerflüchtigsten Substanz lag. Zur Bestimmung der Totzeit wurde bei jeder Probennahme Methan (Stadtgas) mit in die Injektionsspritze aufgezogen.

An Hand der so gewonnenen Daten wurde mit Hilfe des programmierbaren Taschenrechners die Retentionsindex-Gerade bestimmt und ihr Verlauf durch lineare Regression geglättet. (Das als Standard-Zubehör zum Rechner gelieferte Programm "curve fittings" wurde für diesen Zweck entsprechend modifiziert.) Anschliessend konnten die jeweils gemessenen Brutto-Retentionszeiten der Lösungsmittel eingegeben und die zugehörigen *I*-werte nach *ca.* 1 sec, abgelesen werden. In Tabelle I sind die untersuchten Substanzen nach steigenden Index-Werten auf Carbowax 1500 geordnet. Tabelle II zeigt die in Tabelle I verwendeten Abkürzungen.

Es wurden jeweils mindestens 8–10 Messungen durchgeführt; dabei lagen die Standardabweichungen für die Indices unter einer Index-Einheit. Lediglich bei Stoffen mit sehr kurzer Retentionszeit (z.B. Diäthyläther und Diisopropyläther auf CW 1500, Methanol auf Porapak Q) waren Einzelmesswert-Differenzen von bis zu 8–9 Index-Einheiten zu beobachten, die Standardabweichungen lagen dementsprechend ungünstiger bei maximal 3–4 Einheiten. Andere Substanzen haben auf PPQ auch bei 200°C derart lange Retentionszeiten, dass sie nicht in die Tabelle aufgenommen wurden. Hierzu gehören Di-*n*-Butyläther, Nitromethan, Cyclohexanon und Brombenzol.

Methanol und Acetonitril zeigen zudem auf CW 1500 ein von allen anderen Substanzen abweichendes Verhalten: Der *I*-Wert beider Lösungsmittel ändert sich merklich mit der eingespritzten Menge; die Peaks zeigen dabei ein deutliches Tailing. Trägt man den *I*-Wert jeweils gegen den Logarithmus der Substanzmenge auf, so erhält man über mehrere Zehnerpotenzen eine fallende Gerade: Eine Erhöhung der Methanol-Konzentration um den Faktor 10 führt zu einer Erniedrigung des *I*-wertes um 4.7 Einheiten, beim Acetonitril zu einer solchen von 4.0 Einheiten. Dies ist bei der Auswertung von Chromatogrammen im Rahmen von Screening-Untersuchungen natürlich zu berücksichtigen. Der in Tabelle I angegebene Wert für diese beiden Lösungsmittel entspricht einer Säulenbelastung von *ca.* 1 ng, was in etwa der Nachweisgrenze beider Substanzen entspricht. Bei einer Stoffmenge von 1 µg würde der *I*-Wert von Methanol somit von 953 auf 939 erniedrigt, bei Acetonitril von 1045 auf 1033. Weiterhin sind in der Tabelle die möglichen Koinzidenzen angegeben. Zur Beurteilung solcher Koinzidenzen wurde die Trennzahl 100 (TZ₁₀₀) herangezogen, die angibt, wieviele Peaks in einem *I*-Bereich von 100 Einheiten bzw. zwischen zwei aufeinander folgenden *n*-Alkanen getrennt werden können³⁶. Die TZ₁₀₀-Werte für die einzelnen Bereiche sind nach Gleichung 1 aus den Bruttoretentionszeiten und Halbwertsbreiten der zugehörigen *n*-Alkane leicht zu berechnen.

$$TZ_{100} = \frac{t_{ms(B)} - t_{ms(A)}}{b_{0.5(B)} + b_{0.5(A)}} - 1 \quad (1)$$

(A: *n*-Alkan mit *x* C-Atomen; B: *n*-Alkan mit *x* + 1 C-Atomen)

Damit lässt sich nun auch Gleichung 2 der Mindestabstand ΔI zweier Signale bestimmen, der erforderlich ist, um eine 2.3 σ -Trennung zu erhalten, bei der der Abstand der

TABELLE I
RETENTIONSINDICES NIEDRIG SIEDENDER SUBSTANZEN

Substanz	Carbowax (C'W')	Koinzidenzen	Porapak Q	Koinzidenzen
1 Diäthyläther	630	--	486	EtBr, EtFo, MeAc, Acetal, AlIOH
2 Isooctan	676	iPr ₂ O	744	C ₂ Cl ₄
3 Diisopropyläther	679	iOct	624	CCl ₄ , Bzl, MeCCl ₃
4 Acetaldehyd	723	--	330	--
5 Cyclohexan	735	--	639	MeCOiPr, CHCl:CCl ₂ , Dioxan
6 Formaldehyd	754	--	284	MeOH
7 Äthylbromid	776	MeFo	484	Et ₂ O, EtFo, MeAc, Acetal, AlIOH
8 Ameisensäure- methylester	779	EtBr	369	--
9 Ameisensäure- äthylester	842	Aceton, MeAc	474	Et ₂ O, EtBr, MeAc, CH ₂ Cl ₂ , Acetal, AlIOH
10 Aceton	847	EtFo, MeAc	450	iPrOH
11 Essigsäure- methylester	850	EtFo, Aceton	477	Et ₂ O, EtBr, EtFo, CH ₂ Cl ₂ , Acetal, AlIOH
12 Tetrachlormethan	888	MeCCl ₃ , EtI, THF	628	iPr ₂ O, MeCCl ₃ , Bzl, MeCOiPr, CHCl:CCl ₂
13 1,1,1-Trichloräthan	891	CCl ₄ , EtI, THF	621	iPr ₂ O, CCl ₄ , Bzl
14 Äthyljodid	892	CCl ₄ , MeCCl ₃ , THF	586	(CH ₂ Cl) ₂ , iBuOH, GIMe
15 Tetrahydrofuran	895	CCl ₄ , MeCCl ₃ , EtI	570	EtAc, CHCl ₃ , sBuOH
16 Essigsäureäthylester	906	Acetal	567	THF, MeCOEt, CHCl ₃ , sBuOH
17 Acetaldehydiäthylacetal	910	EtAc	485	Et ₂ O, EtBr, EtFo, MeAc, AlIOH
18 Äthylmethylketon	930	CH ₂ Cl ₂ , tBuOH, (MeOH)	556	EtAc
19 Dichlormethan	933	MeCOEt, iBuOH, (MeOH)	472	EtFo, MeAc
20 <i>tert</i> -Butanol	934	MeCOEt, CH ₂ Cl ₂ , (MeOH)	521	--
21 Methanol	953	(MeCOEt, CH ₂ Cl ₂ , iBuOH), MeCOiPr, iPrOH	281	HCHO
22 Benzol	959	MeOH, MeCOiPr, iPrOH	626	CCl ₄ , CHCl:CCl ₂ , iPr ₂ O, MeCCl ₃
23 Methyl-isopropylketon	960	MeOH, Bzl, iPrOH	637	CyHex, CCl ₄ , CHCl:CCl ₂

24	Isopropanol	962	MeOH, Bzl, MeCOiPr, EtOH	458	Aceton
25	Äthanol	972	iPrOH, nBu ₂ O	383	—
26	Di- <i>n</i> -Butyläther	976	EtOH	—	—
27	<i>n</i> -Propylacetat	994	CHCl ₂ CCl ₂	669	GlEt
28	Trichloräthylen	999	nPrAc	635	Cyhex, CCl ₄ , Bzl, MeCOiPr
29	Chloroform	1026	C ₂ Cl ₄ , MeCOiBu, (MeCN)	568	THF, EtAc, sBuOH
30	Tetrachloräthylen	1030	CHCl ₃ , MeCOiBu, (MeCN)	735	iOct, MeCOiBu, Tol
31	Methyl-isobutylketon	1034	CHCl ₃ , C ₂ Cl ₄ , (MeCN)	727	C ₂ Cl ₄ , Tol
32	Acetonitril	1045	(CHCl ₃ , C ₂ Cl ₄ , MeCOiBu)	425	—
33	Buttersäureäthylester	1054	Tol, sBuOH	760	nBuAc
34	Toluol	1054	EtBu, sBuOH	728	C ₂ Cl ₄ , MeCOiBu
35	<i>sec</i> -Butanol	1057	EtBu, Tol	569	THF, EtAc, CHCl ₃
36	<i>n</i> -Propanol	1072	(CH ₂ Cl) ₂	498	—
37	1,2-Dichloräthän	1076	nPrOH	596	EtI, iBuOH, GIMe
38	<i>n</i> -Butylacetat	1091	Dioxan	770	EtBu
39	Dioxan	1093	nBuAc	648	Cyhex
40	Isobutanol	1122	—	586	EtI, (CH ₂ Cl) ₂ , GIMe
41	Äthylbenzol	1136	pXyl	821	pXyl, mXyl
42	<i>p</i> -Xylol	1143	EtBzl, AlIOH, mXyl	827	EtBzl, mXyl
43	Allylalkohol	1145	pXyl, mXyl	486	Et ₂ O, EtFo, MeAc, Acetal, EtBr
44	<i>m</i> -Xylol	1149	pXyl, AlIOH	827	EtBzl, pXyl
45	Nitromethan	1172	nBuOH	—	—
46	<i>n</i> -Butanol	1178	MeNO ₂	609	—
47	<i>o</i> -Xylol	1191	—	844	—
48	Chlorbenzol	1219	Pyridin, GIMe	786	—
49	Pyridin	1224	CiBzl, GIMe	690	iAmOH
50	Äthylenglykolmono- methyläther	1225	CiBzl, Pyridin	588	EtI, (CH ₂ Cl) ₂ , iBuOH
51	Isoamylalkohol	1240	—	697	Pyridin
52	Äthylenglykolmono- äthyläther	1266	CH ₂ Cl-CHCl ₂	671	nPrAc
53	1,1,2-Trichloräthän	1267	GlEt	713	—
54	Cyclohexanon	1310	—	—	—
55	Brombenzol	1338	—	—	—

TABELLE II

ERKLÄRUNG DER IN TABELLE I VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Abkürzung	Substanz	Abkürzung	Substanz
Acetal	Acetaldehyddiäthylacetal	Et ₂ O	Diäthyläther
iAmOH	Isoamylalkohol	GlEt	Äthylenglykolmonoäthyläther
AlIOH	Allylalkohol	GlMe	Äthylenglykolmonomethyläther
BrBzl	Brombenzol	Me	Methyl-
nBuAc	<i>n</i> -Butylacetat	MeAc	Essigsäuremethylester
nBu ₂ O	Di- <i>n</i> -Butyläther	MeCOiBu	Methylisobutylketon
iBuOH	Isobutanol	MeCOEt	Methyläthylketon
nBuOH	<i>n</i> -Butanol	MeFo	Ameisensäuremethylester
sBuOH	<i>sec.</i> -Butanol	MeCOiPr	Methylisopropylketon
tBuOH	<i>tert.</i> -Butanol	iOct	Isooctan
Bzl	Benzol	nPrAc	<i>n</i> -Propylacetat
ClBzl	Chlorbenzol	iPr ₂ O	Diisopropyläther
Cyhex	Cyclohexan	iPrOH	Isopropanol
Cyh'on	Cyclohexanon	nPrOH	<i>n</i> -Propanol
Et	Äthyl-	THF	Tetrahydrofuran
EtAc	Essigsäureäthylester	Tol	Toluol
EtBu	Buttersäureäthylester	Xyl	Xylol
EtFo	Ameisensäureäthylester		

Peakmaxima gerade ihrer mittleren Halbwertsbreite entspricht und eine störende, gegenseitige zeitliche Verfälschung der Peakspitzen noch zu vernachlässigen ist^{3,4}.

$$\Delta I_{\min.} = 0.5 \frac{100}{TZ_{100} + 1} \quad (2)$$

In einer Übersicht in Tabelle III sind die *I*-Differenzen angegeben, die für eine Trennung zweier Substanzen in den jeweiligen *I*-Bereichen auf beiden stationären Phasen notwendig sind.

Aus dem Vergleich der Koinzidenzen der Tabelle I kann man ersehen, dass mit lediglich einer der beiden stationären Phasen nur wenige Substanzen eindeutig zu identifizieren sind, insbesondere, wenn Gemische vorliegen; durch Kombination beider Säulen hingegen sind bei nur mehr 5 Substanz-Paaren keine eindeutigen Zuordnungen möglich, falls Gemische vorliegen: Ameisensäureäthylester–Essigsäuremethylester, Tetrachlormethan–1,1,1-Trichloräthan, Tetrachloräthylen–Methylisobu-

TABELLE III

ΔI-WERTE FÜR EINE 2,3σ-TRENNUNG

<i>n</i> -Alkan-Bereich	CW 1500	<i>n</i> -Alkan-Bereich	Porapak Q
C ₇ –C ₈	12	C ₄ –C ₅	12
C ₈ –C ₉	12	C ₅ –C ₆	12
C ₉ –C ₁₀	11	C ₆ –C ₇	11
C ₁₀ –C ₁₁	11	C ₇ –C ₈	11
C ₁₁ –C ₁₂	10		
C ₁₂ –C ₁₃	9		

tylketon, Äthylbenzol-*p*-Xylol und *p*-Xylol-*m*-Xylol. Enthält die Probe jedoch nur jeweils eine der beiden Komponenten, so ist aufgrund der durch lineare Regression und Verwendung mehrerer Standards geringen Standardabweichung der Indices von meist weniger als 1 Einheit eine Differenzierung durchaus möglich.

Da sich die Retentionsindices von Acetonitril und Methanol auf Carbowax 1500 mit steigender Konzentration zu kleineren Werten hin verschieben, können hier zusätzliche Koinzidenzen auftreten (z.B. Acetonitril mit Methylisobutylketon und Tetrachloräthylen; Methanol mit *tert.*-Butanol und Dichlormethan). Eine Unterscheidung fällt jedoch nicht schwer, da die beiden genannten Lösungsmittel auf Carbowax durch tailing und *I*-Änderung bei wechselnden Probenmengen zu erkennen sind und zudem auf Porapak Q von den anderen in Frage kommenden Stoffen leicht getrennt werden können.

Es wurde auch der Frage nachgegangen, inwieweit die einmal gemessenen Indices über einen längeren Zeitraum konstant bleiben, da sich die Polarität der stationären Phase bei längerem Betrieb der Säule infolge Alterung ändern kann. Es stellte sich heraus, dass die Indices auf Porapak Q auch noch nach Monaten fast unverändert geblieben waren; bei Carbowax waren die Abweichungen geringfügig. Dies gilt zumindest bei Anwendung der "Head-space"-Technik; in welchem Ausmass ein direktes Auftragen flüssiger Proben (insbesondere biologischen Materials wie Serum, Urin etc.) neben einer starken Herabsetzung der Lebensdauer der Säule auch die Reproduzierbarkeit der Retentionsindices beeinträchtigt, wurde nicht untersucht.

Von grossem Interesse ist auch die Frage, inwieweit in der Literatur veröffentlichte *I*-Werte für das eigene Labor verwertbar sind. Rübel hat in diesem Zusammenhang die in verschiedenen Labors auf Carbowax 1500 ermittelten Indices verglichen, wobei z.T. auch relative Retentionszeiten in Retentionsindices umgerechnet wurden³³. Es zeigt sich, dass die Differenzen z.T. erheblich waren (in manchen Fällen über 50 Index-Einheiten). Eine Erklärung liefert natürlich die Tatsache, dass *I*-Werte gegenüber gestellt wurden, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden waren (60, 90°). In eigenen Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass bei einer um 20°C niedrigeren Temperatur (55 statt 75°C) unter sonst gleichen Bedingungen Abweichungen bis zu 40 Index-Einheiten auftraten. Dies trifft hauptsächlich für die relativ unpolaren Substanzen (Benzol, Toluol, Xylol etc.) zu, bei den polaren Alkoholen ist der Temperatureinfluss jedoch gering. Genauer untersucht wurde dieses Phänomen von Martin^{37,38} und Martire³⁹, die eine Änderung gaschromatographischer Retentionswerte in Abhängigkeit von der Temperatur, insbesondere aber von der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials und dem Verhältnis von stationärer Flüssigkeit zur Oberfläche des Trägers (der Belegungsdichte also) beobachteten und deuteten. Danach sind diese Abhängigkeiten an unpolaren Phasen gering und können auf eine Adsorption von Lösungsmitteln an aktiven Stellen des Trägermaterials zurückgeführt werden.

Damit nicht erklärbar sind jedoch die starken Änderungen bei Verwendung polarer Trennflüssigkeiten (wie z.B. Carbowax 1500^{40,41}). Martin konnte zeigen, dass hierfür ein anderes Phänomen verantwortlich ist, nämlich die Adsorption an der Gas-Liquid Grenzfläche. Martire unterscheidet dabei noch zwei verschiedene Arten von Adsorption: Die eine tritt besonders stark in Erscheinung bei starken Polaritätsunterschieden zwischen Trennflüssigkeit und zu trennenden Komponenten (gegeben im Fall Carbowax 1500 und den als Standard verwendeten *n*-Alkanen!); die

andere ist von herausragender Bedeutung, wenn Dipol–Dipol Wechselwirkungen oder H-Brückenbindungen zwischen polarer stationärer Phase und den Molekülen der niedrig siedenden Lösungsmittel sehr stark werden (Methanol–Acetonitril!).

Wie notwendig eine genaue Spezifizierung der stationären Phase auch hinsichtlich des Trägermaterials ist, konnte auch in eigenen Versuchen beobachtet werden. Als zur Index-Messung an CW 1500 das Kieselgur durch dessen calcinierte und gegläute Form, das Chromosorb W NAW ersetzt wurde, ergaben sich starke Verschiebungen zu höheren *I*-Werten (teilweise über 50 Einheiten); in mehreren Fällen änderte sich auch die Elutionsfolge der Substanzen.

Für die Praxis ergibt sich daraus die Forderung, bei der Katalogisierung von Retentionsindices Art (Typ), mesh-Grösse und Vorbehandlung des Trägermaterials sowie dessen prozentuale Belegung mit stationärer Trennflüssigkeit genau anzugeben.

Ein weiterer Faktor, der beim Vergleich von *I*-Tabellen offensichtlich berücksichtigt werden muss, ist der Einfluss verschiedener Probenaufgabetechniken. So konnte Rübel³³ zeigen, dass die "Head-space"-Technik zu deutlich höheren Werten gegenüber der Injektion flüssiger Proben (Direkteinspritzungen von Serum, Harn etc.) führt. (Die Dampfraumanalyse von Lösungen und die in dieser Arbeit beschriebene Papierfiltertechnik liefern die gleichen Resultate). Bei Berücksichtigung all dieser Parameter, die Differenzen in der Index-Messung hervorrufen können, bei Verwendung mehrerer Standards und bei Einsatz eines programmierbaren Rechners mit der Möglichkeit der linearen Regression sollte sich die Reproduzierbarkeit der Retentionsindices auch zwischen verschiedenen Labors weiter verbessern lassen.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur schnellen Identifikation leicht flüchtiger Verbindungen in der forensisch- und klinisch-toxikologischen Praxis wurden die Retentions-Indices von 55 niedrig siedenden Substanzen auf Carbowax 1500 und Porapak Q gemessen. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe eines programmierbaren Kleinrechners und unter Verwendung mehrerer Standards. Die Koinzidenzen wurden an Hand der Trennzahl 100 bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass eine eindeutige Identifizierung auf nur einer der beiden Phasen für die meisten Stoffe nicht möglich war, bei Kombination beider Säulen jedoch bis auf wenige Ausnahmen gelang. Die Reproduzierbarkeit der Index-Werte innerhalb eines Labors sowie die Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Labors werden diskutiert.

LITERATUR

- 1 R. Hoschek, *Arch. Toxicol.*, 14 (1953) 330.
- 2 W. Schollmeyer, *Arch. Toxicol.*, 18 (1960) 229.
- 3 J. Angerer, D. Szadkowski, A. Manz, R. Pett und G. Lehnert, *Int. Arch. Arbeitsmed.*, 31 (1973) 1.
- 4 J. Dequidt, D. Furon, F. Wattel, J. M. Haguenoer, Ph. Scherpereel, B. Gosselin und A. Ginestet, *J. Europ. Toxicol.*, 7 (1974) 91.
- 5 A. M. Thiess, E. Tress und I. Fleig, *Arbeitsmed. Sozialmed., Präv.-Med.*, 11 (1976) 36.
- 6 E. Kohn, *Kriminalistik*, 30 (1976) 506.
- 7 J. Angerer, *Int. Arch. Occup. Environ. Hlth.*, 42 (1979a) 25.
- 8 G. Uhl und P. Th. Haag, *Arch. Toxicol.*, 17 (1958) 197.
- 9 H. J. Gibitz und E. Plöchl, *Arch. Toxicol.*, 31 (1973) 13.
- 10 H. Bremer und D. Tiess, *Krimin. Forens.* 32 (1978) 45.

- 11 R. Bonnicksen und E. C. Machly, *J. Forens. Sci.*, 11 (1966) 414.
- 12 G. Harrer, W. Kisser, P. Pilz, G. Sorgo und N. Wölkart, *Nervenarzt*, 44 (1973) 645.
- 13 A. Poklis, *J. Forens. Sci. Soc.*, 16 (1976) 43.
- 14 G. Sorgo, *Arch. Toxicol.*, 35 (1976) 295.
- 15 K. Nomiya und H. Nomiya, *Int. Arch. Occup. Environ. Hlth.*, 41 (1978) 55.
- 16 H. v. Lüpke, J. Gerchow und K. Schmidt, *Z. Rechtsmed.*, 81 (1978) 55.
- 17 V. Lachnit, *Wien Med. Wschr.*, 99 (1949) 338.
- 18 G. Machata, *Blutalkohol*, 4 (1967) 252.
- 19 G. Hauck, J. Janzen und H. P. Terfloth, *Blutalkohol*, 7 (1970) 252.
- 20 H. Berninger, R. Grünagel, S. Mall und M. R. Möller, *Beitr. Gerichtl. Med.*, 33 (1975) 185.
- 21 G. Weyrich, G. Hauck und V. Zimmer, *Med. Welt*, 18 (1967) 119.
- 22 D. Henschler (Herausgeber), *Analysen in biologischem Material*, Band 2, Teil 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 23 P. Dellert und G. Machata, *Angewandte Chromatographie*, Application No. 31, Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen, 1977.
- 24 R. Kaiser, *Chromatographia*, 3 (1970) 134.
- 25 L. Kazyak und R. Permisohn, *J. Forens. Sci.*, 15 (1970) 346.
- 26 B. Finkle, E. J. Cherry und D. M. Taylor, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 393.
- 27 B. Caddy, F. Fish und D. Scott, *Chromatographia*, 6 (1973) 293.
- 28 A. C. Moffat, A. H. Stead und K. W. Smalldon, *J. Chromatogr.*, 90 (1974) 19.
- 29 A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 113 (1975) 69.
- 30 H. Schütz und V. Westenberger, *J. Chromatogr.*, 169 (1979) 409.
- 31 J. D. Ramsey, T. D. Lee, M. D. Osselton und A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 184 (1980) 185.
- 32 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 33 F. R. Rübel, *Dissertation*, Saarbrücken 1980.
- 34 R. E. Kaiser, *Chromatographia*, 7 (1974) 251.
- 35 G. Machata, *Z. Rechtsmed.*, 79 (1977) 193.
- 36 R. E. Kaiser, *Chromatographia*, 9 (1976) 337.
- 37 R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 347.
- 38 R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 116.
- 39 D. E. Martire, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 244.
- 40 F. Riedo und E.sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 186 (1979) 47.
- 41 D. F. Fritz, A. Sahil und E.sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 186 (1979) 63.