

CHROM. 14.959

SELEKTIVE GASCHROMATOGRAPHISCHE MESSUNG SAUERSTOFFHALTIGER VERBINDUNGEN MITTELS FLAMMENIONISATIONS-DETEKTOR

WERNER SCHNEIDER*, JOHANN-Ch. FRÖHNE und HARTMUT BRUDERRECK

Veba Oel AG, Postfach 45, 4660 Gelsenkirchen-Buer (B.R.D.)

(Eingegangen am 3. März 1982)

SUMMARY

Selective gas chromatographic analysis of oxygen-containing compounds by flame-ionisation detection

Design, application and properties are described of a chromatographic device to measure oxygen-containing substances. This is done by means of two microreactors between the separation column and the flame-ionisation detector. The signal of this special reactor-detector combination is directly proportional to the oxygen content. Hydrocarbons give no signals. Selectivity is better than $1:10^7$ and the range of linearity is about 5 decades.

The method is of great advantage in analysing mixtures such as modern fuels.

EINLEITUNG

Die exakte analytische Bestimmung von sauerstoffhaltigen Komponenten ist von grosser Bedeutung für moderne Kraftstoffe. Die sauerstoffhaltigen Komponenten, die u.a. zur Verbesserung der Oktanzahlen zugemischt werden, liegen in der gleichen Siedelage wie die Kohlwasserstoff-Kraftstoffkomponenten. Ihre Polarität entspricht in etwa der der Kohlenwasserstoffe. Eine Trennung mit herkömmlichen Trennsystemen in einem Schritt ist daher so gut wie ausgeschlossen. Trennsäulenkombinationen bzw. -systeme, die eine multidimensionale Analytik durch Schaltung mehrerer Trennsäulen ermöglichen¹, sind neben den bekannten Fehlermöglichkeiten zeitaufwendig. Die Anforderungen an ein Trennsystem werden bei Anwendung eines selektiv anzeigenden Detektionssystems wesentlich vereinfacht.

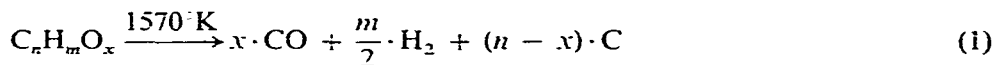
Bekannt ist die Anwendung der magnetische Kernresonanz-Spektroskopie² zur Untersuchung von Vergaserkraftstoffen bzw. der Einsatz eines Infrarot-Gerätes als gaschromatographischer Detektor zur Bestimmung einzelner sauerstoffhaltiger Komponenten^{3,4}.

Im folgenden wird ein Zwei-Reaktor Flammenionisationsdetektor (FID) beschrieben, mit dem eine schnelle, quantitative Bestimmung der sauerstoffhaltigen Komponenten möglich ist.

MESSPRINZIP

Man erhält ein für Sauerstoff selektives Detektionssystem durch Kombination von 3 Bauelementen: einem Crack-Reaktor, einem Hydrier-Reaktor und einem FID.

Der Crack-Reaktor, der Kapillar-Trennkolonne unmittelbar nachgeschaltet, besteht aus einem Platin-Kapillarrohr. Aus sauerstoffhaltigen Verbindungen wird nach



Kohlenoxid gebildet, das im zweiten, direkt in den FID eingebauten Reaktor, nach



zu Methan reagiert, welches dann vom FID in bekannter Weise nachgewiesen wird.

Erzeugt man im Crack-Reaktor z.B. durch Einbringen von Kohlenwasserstoffen eine Kohlenstoffschicht, also einen Kohlenstoffüberschuss, so wird bei hohen Temperaturen und Sauerstoffunterschuss nur noch das Boudouard-Gleichgewicht (3) und die Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser (4) für die Bildung von CO bestimmend:



Bei 1400°K und 1 bar liegen beide Gleichgewichte so weit zugunsten des CO, dass innerhalb der Messgenauigkeit von 1‰ für jedes Sauerstoffatom in einem Kohlenwasserstoffderivat ein Molekül CO erzeugt wird⁵⁻⁸. Das gilt natürlich auch für den Sauerstoff im Wasser, so dass mit dieser Reaktorkombination bei geeigneter Trennsäule auch Wasser bestimmt werden kann.

Der Reaktor für die Reaktion (2) besteht aus einer Glaskapillare, deren Innenwand mit einem Katalysator beschichtet ist. Wegen seiner geringen Grösse kann der Reaktor in den FID eingebaut werden und benötigt daher keine zusätzlichen Versorgungseinrichtungen.

ANFORDERUNGEN

Für eine richtige *qualitative* Zuordnung der sauerstoffhaltigen Komponenten dürfen sich die Chromatogramme des jeweils angewandten Trennsystems bei Anwendung des Sauerstoff (O)-FID gegenüber einer Anwendung nur mit FID nicht verändern. Folgende Anforderungen müssen also erfüllt werden:

(1) Die Retentionszeiten dürfen nicht beeinflusst werden, d.h., der Strömungswiderstand des Reaktors muss klein sein gegenüber dem Strömungswiderstand des Trennsystems.

(2) Die Auflösung der vorgeschalteten Trennsäule darf nicht verschlechtert werden. Das bedeutet, dass das Totvolumen der Reaktoren und der Verbindungen klein und sackfrei sein muss.

Für die *quantitative* Auswertung muss:

(1) Die Konversionskapazität der Reaktoren so gross sein, dass die bei Anwendung von Kapillarsystemen üblichen Substanzmengen vollständig umgewandelt werden.

(2) Die Anzeige über einen hinreichend grossen Bereich proportional zur eingebrachten Substanzmenge sein.

Weiterhin sollte die Anordnung O-FID in handelsüblichen gaschromatographischen Analysengeräten anwendbar sein.

DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG

Apparatur

Die Messungen wurden mit einem Gaschromatographen üblicher Bauart durchgeführt. Das Gerät ist zum Betrieb von Glas-Kapillartrennkolonne mit Probenaufgabevorrichtung, Splittsystem, FID und den notwendigen Bauelementen für die Versorgung mit Betriebsgasen ausgerüstet. Die Temperaturen der Probenaufgabevorrichtung mit dem Splittsystem, der Trennkolonne und des Detektors sind unabhängig voneinander regelbar. Die Integration und Auswertung der Detektorsignale erfolgt mit Hilfe eines Datensystems Typ HP 3354. Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Messanordnung.

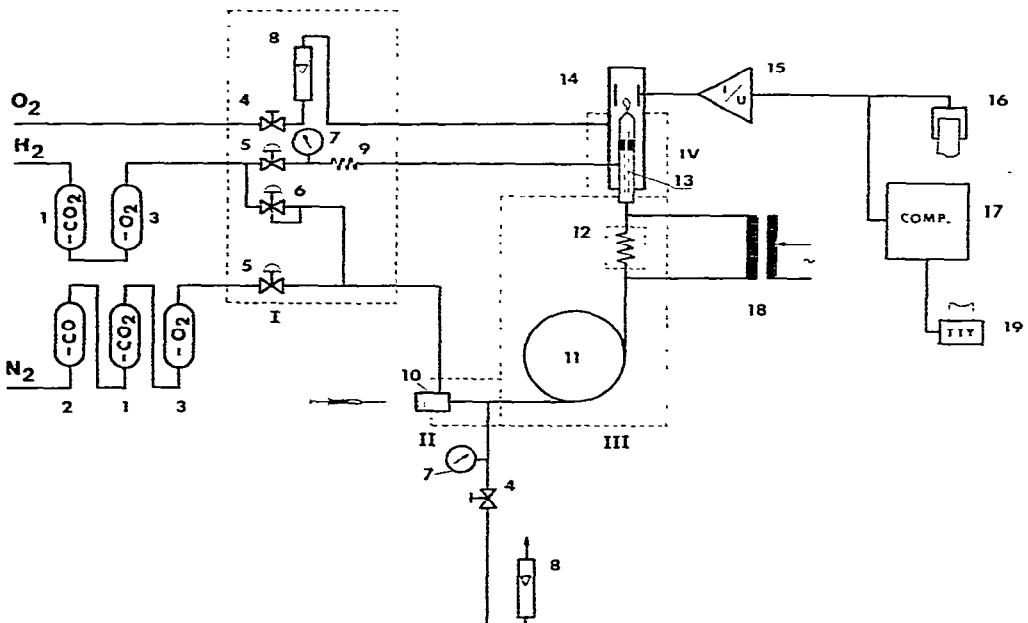


Fig. 1. Prinzip der Messanordnung. I, Pneumatische Versorgungseinheit; II, Thermostat für Injektions- und Splittsystem; III, Luftthermostat für die Trennsäule, IV, Detektor-Thermostat. 1 = Druckfester Behälter mit Natronkalk; 2 = Druckfester Behälter mit Hopcalit; 3 = Oxisorb-Patrone (Entfernung von O_2 und H_2O); 4 = Nadelventil; 5 = Druckregler; 6 = Mengenregler für H_2 -Dosierung; 7 = Manometer; 8 = Strömungsmesser; 9 = Drosselkapillare; 10 = Injektions- und Splittsystem; 11 = Kapillarkolonne; 12 = Crack-Reaktor; 13 = Hydrier-Reaktor; 14 = FID; 15 = Elektrometer-Verstärker; 16 = Schreiber; 17 = Datensystem; 18 = Regeltransformator; 19 = Fernschreiber zur Datenausgabe.

Als Besonderheit ermöglicht die Anordnung, dem als Trägergas verwandten Stickstoff über den Mengenregler 6 eine geringe Menge Wasserstoff beizufügen. Trägergas (N_2) und Brenngas (H_2) müssen frei von Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen (CO , CO_2 , H_2O) sein. Die Nachreinigung des Stickstoffs erfolgt durch Überleiten bei Raumtemperatur über Hopcalit (H. Wösthoff OHG Apparatebau, Bochum, B.R.D.), Natronkalk (E. Merck, Darmstadt, B.R.D.), Oxisorb (Messer Griesheim, Düsseldorf, B.R.D.), in der genannten Reihenfolge vor Eintritt in den Gaschromatographen. Hopcalit oxidiert CO zu CO_2 , Natronkalk absorbiert CO_2 und Oxisorb absorbiert Sauerstoff und Wasser.

Der Wasserstoff wird über Natronkalk und Oxisorb nachgereinigt. Vorhandenes Kohlenoxid (CO) verbleibt im Brenngas (H_2). Besser ist eine Nachreinigung des Wasserstoffs mit Hilfe eines Palladium-Diffusionsrohres.

Die Grösse des Nullsignals des O-FID gegenüber dem Nullsignal des FID bei sonst gleichen Betriebsparametern ist ein Mass für den Sauerstoffgehalt —frei oder gebunden— der Betriebsgase.

Betriebsparameter des Gaschromatographen

Trennsystem: Glaskapillarkolonne: 70 m \times 0.25 mm I.D.; stationäre Phase: (a) Squalan, (b) Carbowax 20M; Temperaturen: 70–100°C; Trägergas: N_2 + 1.5% H_2 ; Strömungsgeschwindigkeit: 1–2 ml/min.

Split- und Injektionssystem: Temperatur: 200°C; Splittverhältnis: 1:100 bis 1:260.

Detektor: FID bzw. O-FID; Temperatur: 350 C; Brenngas: H_2 , 20 ml/min; Spülgas: O_2 , 500 ml min.

Crack-Reaktor: 873°K–1673 K.

Hydrier-Reaktor: 623°K.

Crack-Reaktor

Der Crack-Reaktor besteht aus einem 38 cm langen Platin-Kapillarrohr mit einem I.D. von 0.5 mm und einem O.D. von 1.0 mm. Das Rohr ist auf eine Halterung aus Aluminiumoxid gewickelt und wird durch Kontakt der Rohrenden mit einer Stromquelle durch direkten Stromdurchgang aufgeheizt. Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau des Reaktors und die Verbindungen zwischen der Trennkolonne 10 und dem FID 7. Die Position des $CO-CH_4$ -Reaktors 8 ist hier ebenfalls angedeutet.

Die Enden der Reaktorkapillare sind gegen die Verschraubungen durch Graphitkone 9 tottraumfrei abgedichtet. Die Stromzuführung erfolgt über die Gewindebolzen 5, die metallischen Seitenteile des Ofens und die Graphitkone direkt auf die Enden der Platinkapillare. Ein in das als Kapillarrohrträger dienende Aluminiumoxidrohr geschobenes Thermoelement 4 gestattet die Messung der Reaktortemperatur. Stromquelle ist ein Niederspannungstransformator mit einem vorgeschalteten Regeltransformator. Der Regeltransformator wird aus dem Wechselspannungsnetz gespeist. Für eine Reaktortemperatur von z.B. 1573°K ist eine Leistung von ca. 13 A bei 5 V erforderlich. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von z.B. 1 ml/min und einer Reaktortemperatur von 1573°K beträgt die Aufenthaltszeit eines Probemoleküls im Reaktor 0.8 sec.

Hydrier-Reaktor

Der Hydrier-Reaktor dient der Umwandlung von CO in CH_4 , er besteht aus

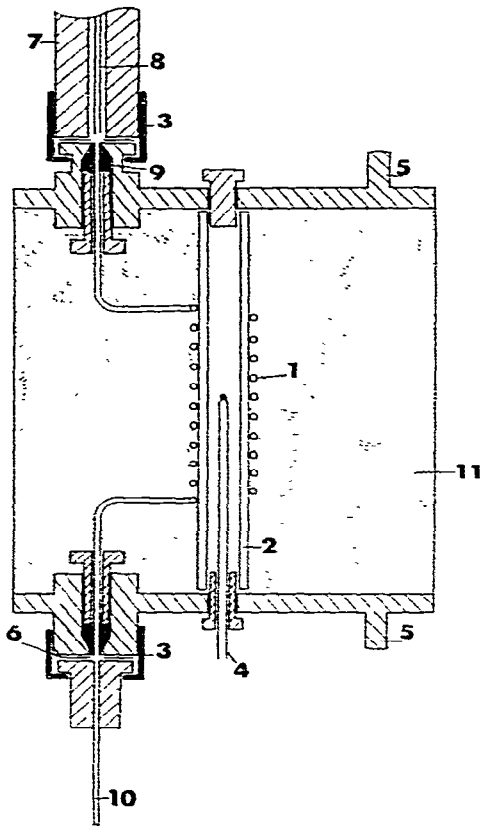


Fig. 2. Prinzip des Crack-Reaktors. 1 = Platinkapillarrohr; 2 = Aluminiumoxidrohr; 3 = Überwurfmutter; 4 = Thermoelement; 5 = Elektroanschlüsse; 6 = Dichtung; 7 = Teil des FID mit Hydrierreaktor; 8 = Hydrierreaktor; 9 = Graphitdichtung; 10 = Kapillarkolonnen; 11 = Isolation —thermisch und elektrisch.

einem 5-cm langen Stück einer PLOT-Glaskapillare mit einem I.D. von 0.4 mm. Die Kapillare ist mit einer *ca.* 1 μm dicken Aluminiumoxidschicht belegt⁹. Zur Herstellung eines Hydrier-Reaktors wird die Aluminiumoxidschicht mit einer wässrigen Ruthenium(III)chlorid-Trihydratlösung (Aldrich-Europe), 25% (w/w) benetzt und im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur getrocknet. Anschliessend erfolgt die Reduzierung des Rutheniums bei 400–500°C im Wasserstoffstrom. Benetzung und Reduktion werden dreimal vorgenommen. Fig. 3 zeigt die Anordnung des Kapillar-Reaktors im FID. Der Reaktor wird mit Hilfe einer Graphitdichtung mit der Düse des FID verbunden und ersetzt das in vielen Fällen an dieser Stelle zur Verringerung des Totvolumens angewandte Kapillarrohr aus Metall, Glas oder Quarz. Der für den Betrieb des FID notwendige Wasserstoff fliesst auf dem Weg zur Düsenöffnung zusammen mit dem Trägergas und dem im Crack-Reaktor aus sauerstoffhaltigen Substanzen gebildeten CO durch den Reaktor. Der für die Hydrierung des Kohlenoxids zu Methan notwendige Wasserstoff wird dem Brenngas entnommen. Da die Mengen sehr gering sind, ist eine Störung des FID-Betriebes nicht zu erwarten.

Die Gasphase im Crack-Reaktor muss völlig sauerstofffrei sein. Bei Anwesen-

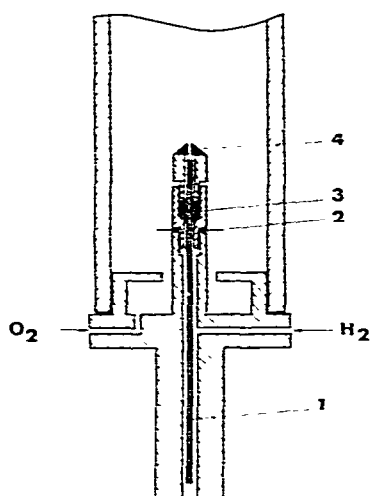


Fig. 3. FID mit eingebautem Hydrier-Reaktor. 1 = Hydrier-Reaktor; 2 = Aluminiumdichtung; 3 = Graphitdichtung; 4 = Düsenspitze aus Platin.

heit kleinster Sauerstoffmengen —z.B. aus dem Trägergas— streuen die Peakflächenverhältnisse der Sauerstoffkomponenten bei wiederholten Messungen stark. Wasserstoffüberschuss im Crack-Reaktor verhindert dieses Verhalten. Bei der hier benutzten Apparatur ist diese Forderung am einfachsten durch Zumischung von Wasserstoff zum Trägergas zu realisieren (Teil 6, Fig. 1). Bei allen Messungen wird als Trägergas $N_2 + 1.5\%$ (v/v) H_2 benutzt. Die zudosierte Wasserstoffmenge ist unkritisch. Variationen zwischen 0.5 bis 5% haben auf das Verhalten des Crack-Reaktors keinen Einfluss.

Aus organischen Verbindungen wird im Crack-Reaktor gemäss Gleichung (1) Kohlenstoff gebildet, der sich an der Reaktorwand ablagert. Bei sauerstofffreier Gasphase im Reaktor bleibt diese Schicht erhalten. Sauerstoff im Trägergas führt zu einem Abbau der Schicht. Daher muss vor Beginn der Analytik ein Kohlenwasserstoff-Überschuss injiziert werden. Bei der von uns benutzten Anordnung reicht eine Menge von 0.5 mg *n*-Heptan (nach Splitt) für einen mehr als achtstündigen Betrieb.

MESSUNGEN

Die Arbeitsweise der Anordnung O-FID zeigt am Beispiel eines Testgemisches aus Paraffinen, Naphthenen, Aromaten, Alkoholen, Ketonen, Äthern und Estern Fig. 4. Hier ist im oberen Bildteil das Chromatogramm der Testmischung, "Betriebsart O-FID", dem Chromatogramm der gleichen Mischung, "Betriebsart FID", zugeordnet. Wie zu sehen ist, erzeugen bei der "Betriebsart O-FID" nur die sauerstoffhaltigen Komponenten Peaks.

Die Fig. 5a–e geben Einblick in die Arbeitsweise des Crack-Reaktors, der hier mit nachgeschaltetem FID ohne Hydrier-Reaktor bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen betrieben wurde.

Bis 873°K (Fig. 5a) ändert sich das Chromatogramm nur wenig. Bei 973°K (Fig. 5b) sind schon starke Unterschiede erkennbar: Peak 1, 2 und 3 sind fast völlig

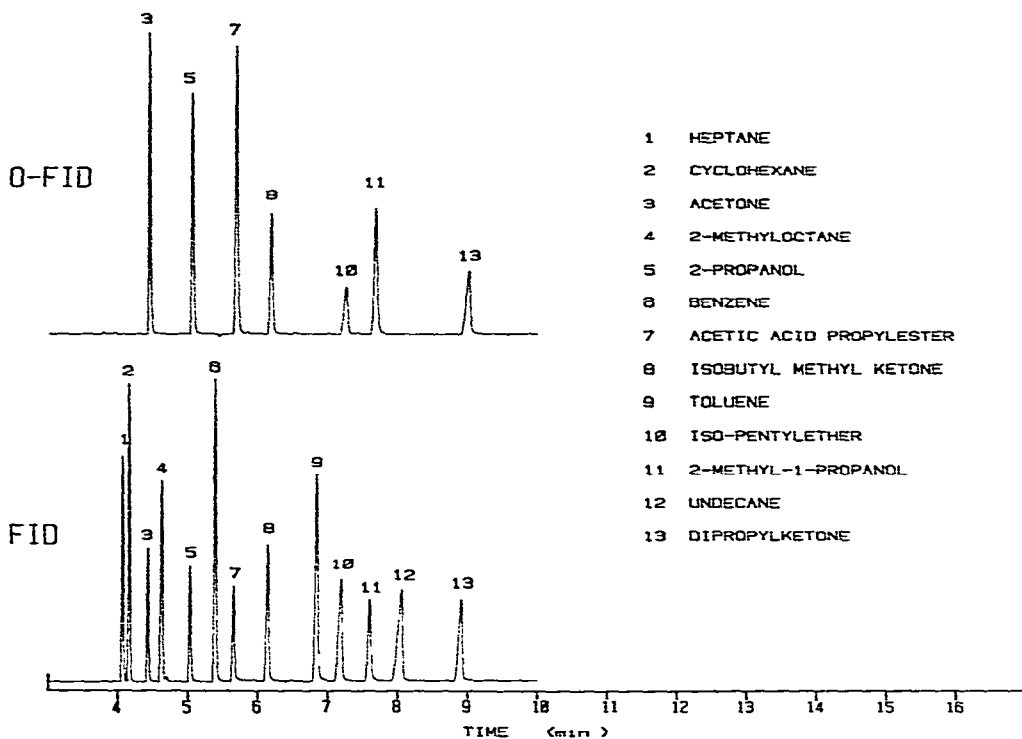


Fig. 4. Beispiel für die Arbeitsweise des O-FID. Analyse eines Testgemisches. Trennkolonne: Glas, 70 m \times 0.25 mm. Carbowax 20M, 70°C; Trägergas: N₂ + 1.5% H₂, 2 bar Überdruck; Splittverhältnis: 1:140; Probemenge 0.8 μ l; Crack-Reaktor: 1200°C; FID: 350°C.

abgebaut und die Peakhöhenverhältnisse der anderen Peaks verändert, während bei 1473°K (Fig. 5e) auch bei hoher Empfindlichkeit der Messanordnung keine Peaks mehr zu erkennen sind. Die den Reaktor verlassenden gasförmigen Reaktionsprodukte der Testmischung bestehen, wie in der Einleitung dargestellt, nur aus Kohlenoxid und Wasserstoff. Veränderungen der Massengeschwindigkeit dieser Komponenten werden in dieser Größenordnung von einem FID nicht mehr angezeigt.

Fig. 6 zeigt die Mengenbelastbarkeit des Crack-Reaktors am Beispiel *n*-Heptan bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen. Eine Konversion von 100% bedeutet: es wird auch bei höchster Empfindlichkeit für *n*-Heptan kein Peak erzeugt. Die Messwerte für das Diagramm wurden durch Injektion entsprechender *n*-Heptan-Mengen in das Trennsystem gewonnen. Die Darstellung ist dadurch selbstverständlich abhängig von den Peakverbreiterungs-Mechanismen des Trennsystems. Mit steigender Peakbreite wird sich der Bereich der 100%igen Konversion zu höheren Substanzmengen erweitern.

Bei der hier eingesetzten Apparatur —ohne den Crack-Reaktor— liegt im Peakmaximum des *n*-Heptans bei einer Probemenge von 2 μ g ein Ionenstrom von 10⁻⁸ A vor, d.h. die obere Grenze des Arbeitsbereiches des verwendeten FID ist erreicht.

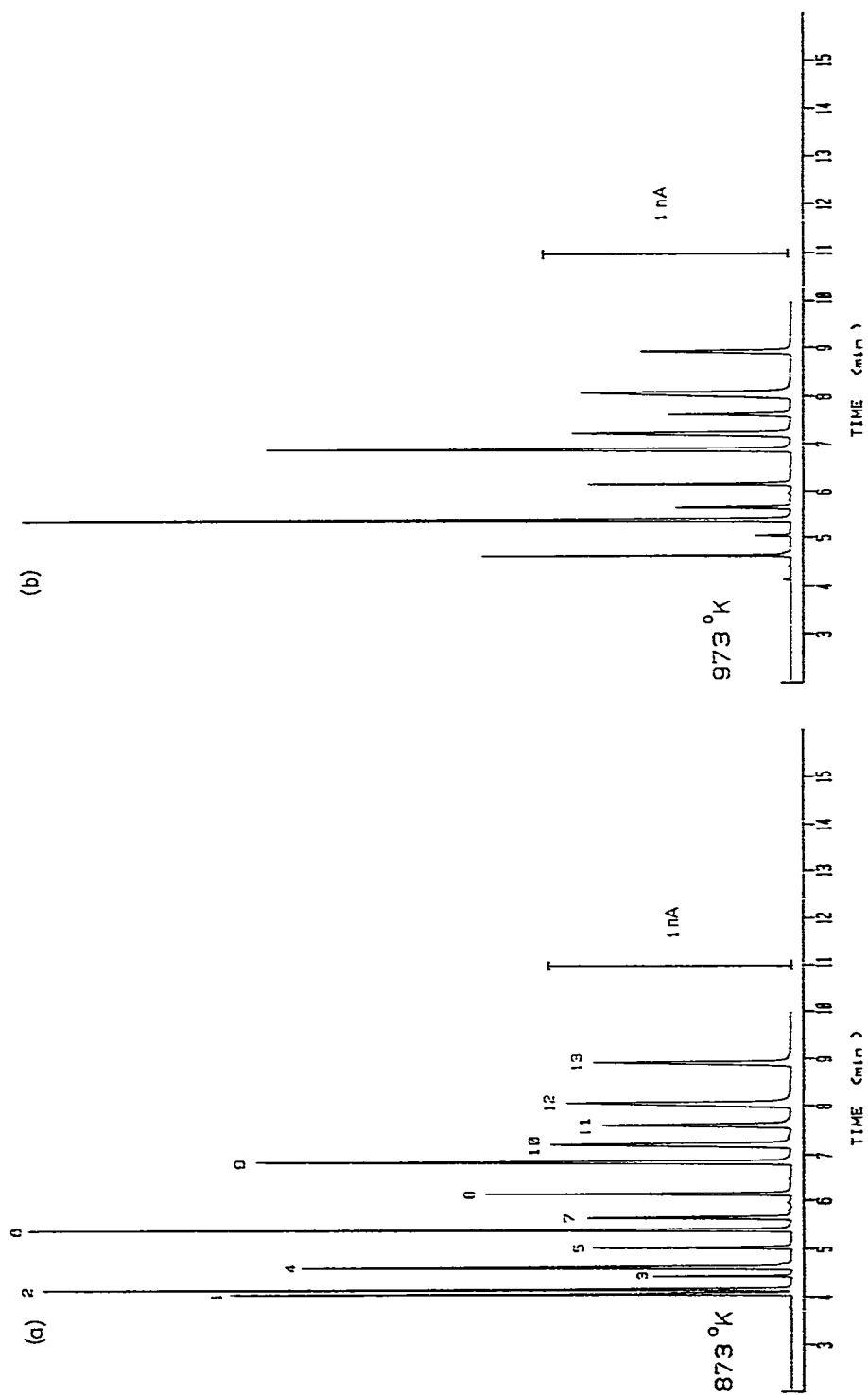


Fig. 5.

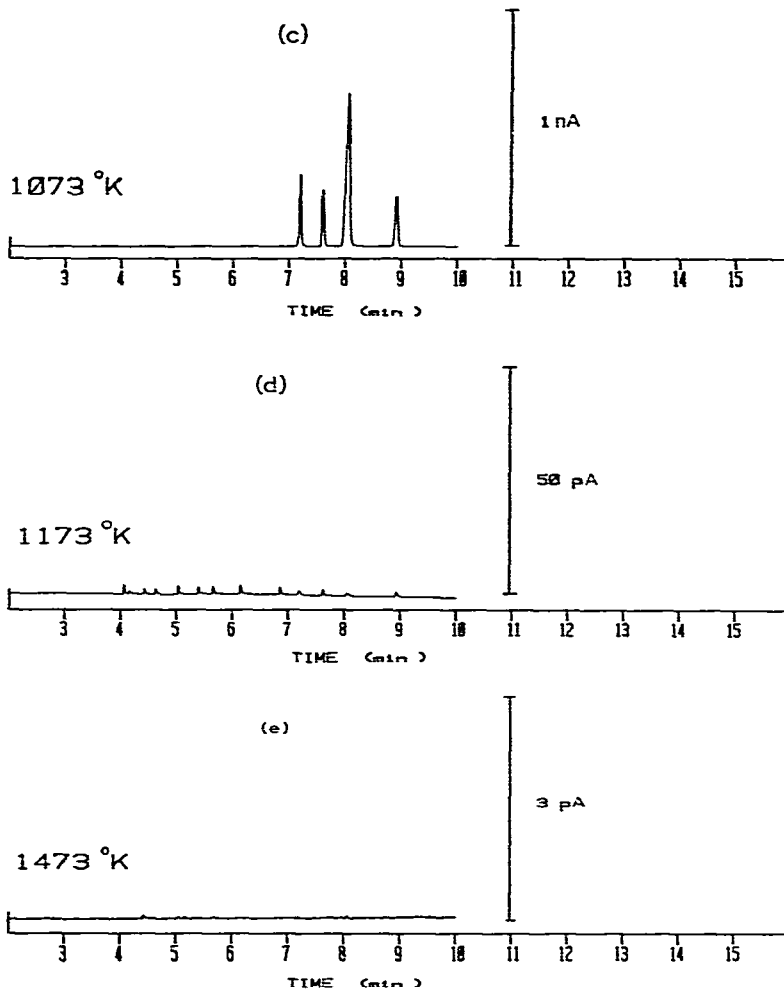


Fig. 5. Beispiele für die Arbeitsweise des Crack-Reaktors. Testgemisch wie in Fig. 6. Trennkolonne: Glas, 70 m \times 0.25 mm, Carbowax 20M; Splittverhältnis 1:140; Probemenge 0.8 μ l; FID: 350°C, ohne CO-CH₄-Reaktor; Crack-Reaktor: a, 600°C; b, 700°C; c, 800°C; d, 900°C; e, 1200°C.

In Fig. 7 sind die Ergebnisse einer Linearitätsmessung dargestellt. Testsubstanz war *tert.*-Butanol. Aufgetragen sind im doppelt logarithmischen Massstab die Peakfläche gegen die über die Trennkolonne in den Detektor eingebrachte Substanzmenge. Sie wurde aus der injizierten Substanzmenge und dem Splittverhältnis errechnet. Die Anzeige ist im Bereich der Messungen von 3 ng bis 1600 ng linear. Das Rauschen der Anordnung liegt bei ca. $5 \cdot 10^{-14}$ A (vgl. Fig. 5e). Bei Extrapolation der Linearitätsmessungen auf diesen Wert erhält man einen linearen Messbereich über ca. 5 Zehnerpotenzen. Bei der Betriebsart O-FID ist der im FID-Teil das Messsignal erzeugende Kohlenwasserstoff immer Methan. Bei bestimmungsgemäßer Funktion der Anordnung wird aus jedem in das System gelangenden Sauerstoffatom ein Methanmolekül gebildet. Unter diesen Voraussetzungen sollten die für die quantitative Auswertung

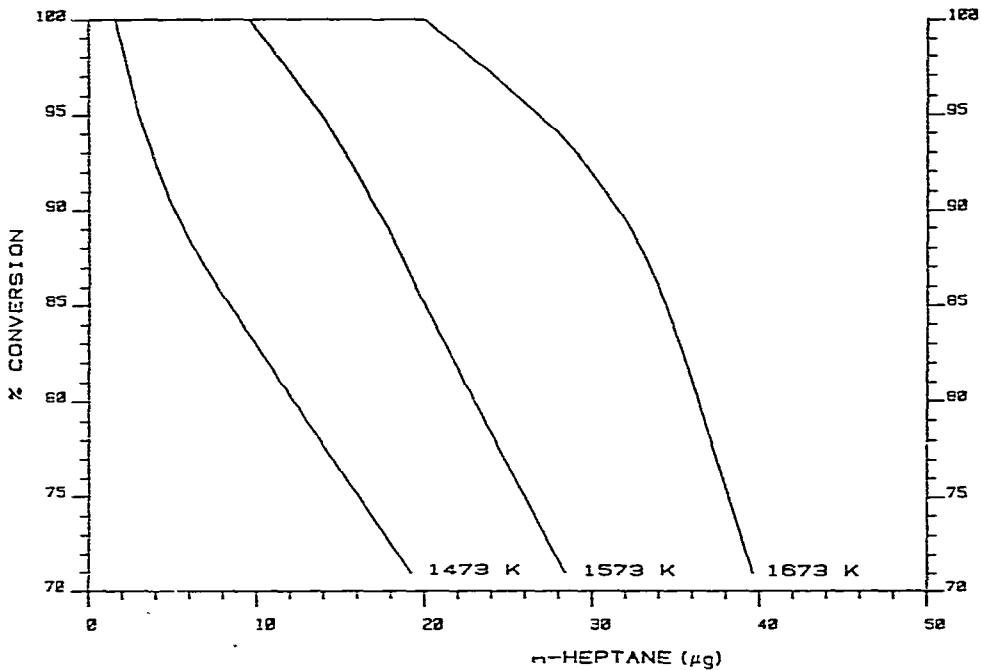


Fig. 6. Belastbarkeit des Crack-Reaktors. Testsubstanz: *n*-Heptan; Trennkolonne: Glas, 70 m × 0.25 mm. Squalan. 100°C; Trägergas: N₂ + 1.5% H₂, 2.0 bar Überdruck; Splittverhältnis 1:130; Probemengen: 0.2–10 µl; FID: 350°C, ohne CO-CH₂-Reaktor; Crack-Reaktor: 1473°K, 1573°K, 1673°K.

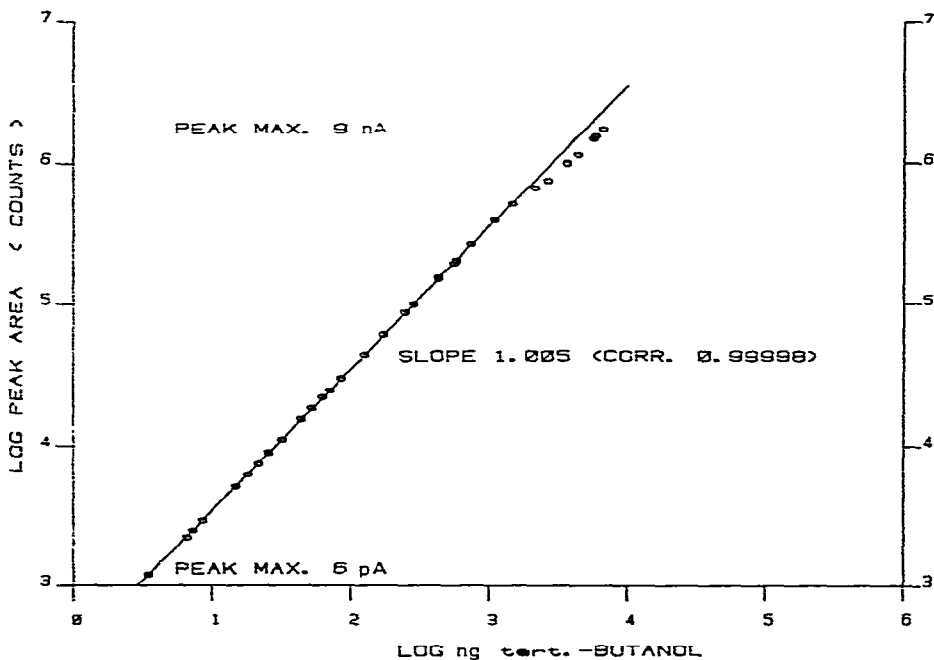


Fig. 7. Linearität der Messanordnung. Testsubstanz: *tert*-Butanol in *n*-Heptan; Mischungsverhältnis 1:3 bis 1:1000; Trennkolonne: Glas, 70 m × 0.25 mm. Squalan; Trägergas: N₂ + 1.5% H₂, 2.0 bar Überdruck; Splittverhältnis 1:160; Probemenge 0.3 bis 1.0 µl; FID 350°C; Crack-Reaktor 1300°C.

der Messsignale notwendigen substanzspezifischen Eichfaktoren errechenbar sein. Tabelle I zeigt eine Gegenüberstellung von errechneten und gemessenen Eichfaktoren. Die gemessenen Faktoren entstammen nur *einer* Messreihe. Sie wurden durch Injektion einer Testmischung bekannter Zusammensetzung erhalten. *n*-Propylacetat wurde willkürlich der Faktor 1.00 zugeordnet. Die Differenzen zwischen errechneten und gemessenen Faktoren sind gering; sie liegen innerhalb $\pm 3\%$. Aus unterschiedlichen experimentellen Gegebenheiten wie z.B. Diskriminierungen des Splittsystems, Verunreinigungen der für die Testmischung benutzten "Reinsubstanzen", Integrationsfehler usw. sind diese Differenzen erklärbar. Eine Messung unter möglichst weitgehender Ausschaltung vorgenannter und anderer Einflussgrößen aus der experimentellen Anordnung muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

TABELLE I
SUBSTANZSPEZIFISCHE KORREKTURFAKTOREN

	<i>Errechnet</i>	<i>Gemessen</i>
Methanol	0.627	0.61
Äthanol	0.902	0.87
<i>n</i> -Propylacetat	1.00	1.00
Aceton	1.14	1.08
Propanol-1	1.17	1.12
Propanol-2	1.17	1.13
2-Methylpropanol-1	1.45	1.37
Methylisobutylketon	1.96	1.86
Dipropylketon	2.24	2.26
2,4-Dimethylpentanon-3	2.24	2.26
Isopentyläther	3.10	3.12

Die Selektivität der Anordnung O-FID für die Substanzgruppen Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen ist sehr hoch. Sie ist von den Betriebsparametern des Crack-Reaktors abhängig und wird bestimmt durch den Bereich der vollständigen Konversion (Fig. 6). Aus der Nachweisgrenze der Anordnung (Rausch) und dem Bereich vollständiger Konversion errechnet sich für die hier eingesetzte Anordnung bei einer Reaktortemperatur von 1573°K eine Selektivität grösser $1:10^7$.

Die hier vorgestellte O-FID genannte Reaktor-Kombination ist von einfacher Bauart, jedoch sehr zuverlässig in der Anwendung und liefert bereits brauchbare Ergebnisse, obwohl Dimensionen und Betriebsparameter nicht optimiert wurden. Von allen möglichen Parametern wurden nur die für eine praktische Anwendung wichtigsten untersucht. Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung des Arbeitsprinzips und der Nachweis der praktischen quantitativen und qualitativen Anwendbarkeit mit wenigen Anwendungsbeispielen und Messungen. Die hohe Selektivität, die ausreichende Linearität und die relativ gute Übereinstimmung zwischen errechneten und gemessenen substanzspezifischen Korrekturfaktoren zeigen an, dass mit dem O-FID dem Analytiker ein gutes Werkzeug für die selektive quantitative Analyse einer Stoffklasse in komplexen Kohlenwasserstoff-Matrices in die Hand gegeben ist.

Von grossem Nutzen ist dies Verfahren bei der Analyse moderner Kraftstoffe, denen häufig sauerstoffhaltige Komponenten zugesetzt werden. Die quantitative Erfassung derartiger Komponenten erfordert mit konventionellen Methoden wegen der

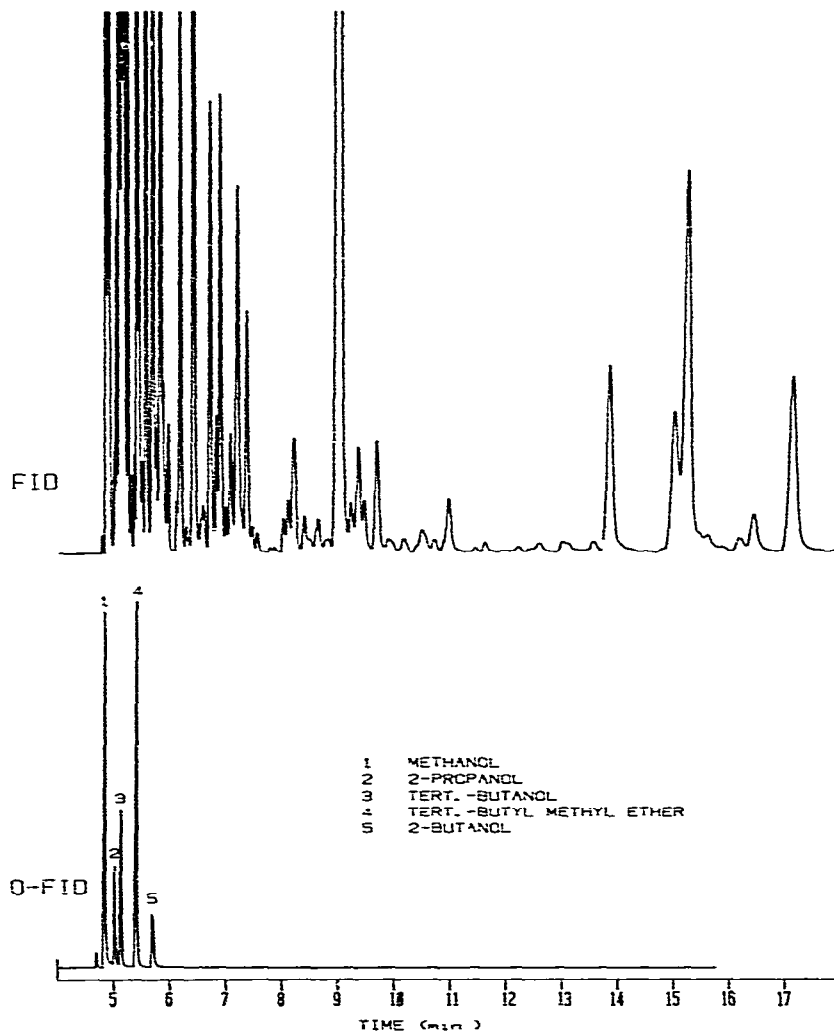


Fig. 8. Analyse eines Vergaser-Kraftstoffes mit zugesetzten sauerstoffhaltigen Komponenten. Probe: Vergaserkraftstoff + 5.52% (w/w) Methyl-*tert.*-butyläther, 1.88% (w/w) *tert.*-Butanol, 2.33% (w/w) Methanol, 0.94% (w/w) Propanol-2, 0.87% (w/w) Butanol-2. Trennkolonnen: Glas, 70 m × 0.25 mm, Squalan; 70°C; Trägergas N₂ + 1.5% H₂, 2.5 bar Überdruck; Splittverhältnis: 1:260; Probemenge: 2.0 µl; FID: 350°C; Crack-Reaktor 1200°C.

Vielzahl der Komponenten meist eine Abtrennung mit mehreren hochauflösenden gaschromatographischen Kapillar-Trennkolonnen.

Durch den Einsatz der Reaktor-Kombination O-FID wird das Trennproblem auf die Trennung der sauerstoffhaltigen Komponenten voneinander reduziert, da die Kohlenwasserstoffkomponenten der Probe nun kein Messsignal mehr erzeugen.

Fig. 8 ist das Chromatogramm einer Vergaserkraftstoffanalyse. Trennsystem war eine 70 m lange, mit Squalan belegte Glaskapillare. Selbstverständlich muss man bei diesem Anwendungsbeispiel nicht das Eluieren der letzten Kohlenwasserstoff-

komponenten abwarten —ca. 2 h unter den hier gewählten Bedingungen— oder rücksülen, sondern kann nach Eluierung der letzten Sauerstoffkomponente, also nach 6 min, die Apparatur zu einer neuen Analyse benutzen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Anwendung von zwei Microreaktoren in gaschromatographischen Analysengeräten in Verbindung mit Kapillar-Trennkolonnen und FID beschrieben. Die von uns O-FID genannte Anordnung erzeugt nur von sauerstoffhaltigen Komponenten ein Messsignal. Die Trennleistung des Kapillar-Trennsystems wird nicht verringert. Die Selektivität von sauerstoffhaltigen Komponenten gegenüber sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen ist besser $1:10^7$ und der lineare Bereich der Anzeige beträgt ca. 5 Zehnerpotenzen.

LITERATUR

- 1 J. Ševčík, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 3 (1980) 166.
- 2 H.-Ch. Steinmetzer und W. Baumeister, *GIT Fachz. Lab.*, 24 (1980) 95.
- 3 G. Hubbal, R. Rabovsky, S. Gerosa und J. Criscio, *Int. Lab.*, (1980) 103.
- 4 W. Thürauf, Vortrag, *Diskussionstagung 1979 DGMK-Fachgruppe Analytik in Lahnstein*.
- 5 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil C 2*, Verlag Chemie, Weinheim, 1972, 8. Auf., S. 61.
- 6 O. Boudouard, *Ann. Chim. Phys. (7)*, 24 (1901) 5-85.
- 7 E. Kusitalo, *Naturwissenschaften*, 45 (1958) 541.
- 8 N. V. Lavrov, V. V. Korobov und V. I. Filippova, *The Thermodynamics of Gasification and Gas-Synthesis Reactions*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1963, S. 88, 91, 85.
- 9 W. Schneider, J. C. Frohne and H. Bruderreck, *J. Chromatogr.*, 155 (1978) 311.