

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

III. TRENNVERFAHREN

Über den Einsatz der Gas-Chromatographie
im organisch-chemischen Laboratorium

Von W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Zusammenfassung

Die Gas-Chromatographie ist eine physikalische Trennmethode, die als Spezialfall der verschiedenen chromatographischen Verfahren betrachtet wird. Die Ausführungen beschränken sich auf die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Gas Liquid Chromatography: GLC), deren prinzipielle Arbeitsweise sowie grundlegende, den Praktiker interessierende Begriffe erläutert werden. Es folgt eine Beschreibung des charakteristischen Aufbaus eines Gas-Chromatographen. Anwendungsmöglichkeiten der Methodik im Hinblick auf qualitative und quantitative Analyse sowie auf präparative Arbeiten werden zum Teil anhand von Beispielen dargelegt. Im speziellen wird das Verfahren als Methodik zur Reinheitsprüfung von Präparaten beleuchtet.

Der heutige Stand der Entwicklung sowie Möglichkeiten und Grenzen der Methodik werden betrachtet.

Schließlich werden kommerziell erhältliche Apparaturen vorgestellt, wobei im speziellen Angaben bezüglich Temperaturbereich und Detektorsystem sowie über spezifische Anwendungsmöglichkeiten der Apparaturen gemacht werden.

1. Einleitung

Die Gas-Chromatographie ist eine rasch arbeitende, auf Gemische von Verbindungen mit Siedepunkten unter rund 450°C anwendbare Trennmethode. Sie stellt einen Spezialfall der verschiedenen chromatographischen Methoden dar. Allgemein können die unter dem Begriff «Chromatographie» zusammengefaßten Verfahren als physikalische Trennmethode betrachtet werden, bei denen die zu trennenden Komponenten zwischen einer feststehenden (stationären) und einer beweglichen (mobilen) Phase verteilt werden. Entsprechend dem Aggregatzustand der beiden Phasen können prinzipiell die vier in Tabelle 1 charakterisierten chromatographischen Verfahren unterschieden werden. Der Ausdruck Gas-Chromatographie wird für jene chromatographischen Methoden verwendet, bei denen die Probe des zu trennenden Gemisches in einer mobilen Gasphase entlang einer stationären flüssigen oder festen Phase bewegt

wird. In der vorliegenden Übersicht soll lediglich die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Gas Liquid Chromatography, GLC) berücksichtigt werden, d. h. jener Spezialfall der Gas-Chromatographie, bei der die Trennung auf der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen einer mobilen gasförmigen und einer stationären flüssigen Phase beruht. Die Möglichkeit dieser Arbeitsweise, die bereits 1941 durch A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE¹ angeregt worden war, blieb jedoch bis zur Veröffentlichung der klassischen Arbeiten von A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN^{2,3} über die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, d. h. bis zum Jahre 1952, unbeachtet. Prinzipiell kann in der Gas-Chromatographie zwischen der Elutionstechnik (Elution Development), der Frontanalyse (Frontal Analysis) sowie der Verdrängungsentwicklung (Displacement Development) unterschieden werden^{4,5,6}. In der Praxis der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie findet jedoch nahezu ausschließlich die Elutionstechnik Verwendung, auf welche sich die vorliegenden Ausführungen beschränken sollen.

2. Arbeitsweise und grundlegende Begriffe

Die typische Arbeitsweise der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie unter Anwendung der Elutionstechnik soll anhand der schematischen Darstellung der Abb. 1 erläutert werden. Durch eine Kolonne, welche eine stationäre

¹ A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358.

² A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 50 (1952) 679.

³ A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Analyst* 77 (1952) 915.

⁴ A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, Reinhold, New York 1959.

⁵ R. L. PECSOK (Editor), *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959.

⁶ E. BAYER, *Gaschromatographie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.

Tabelle 1. Chromatographische Verfahren *

		Mobile Phase	
		Flüssig	Gasförmig (Gas-Chromatographie)
Stationäre Phase	Fest	Flüssigkeits-Adsorptions-Chromatographie Liquid Solid Chromatography, LSC ⁷ TSWETT, 1906 ^{8,9} KUHN, WINTERSTEIN u. LEDERER, 1931 ¹⁰	Gas-Adsorptions-Chromatographie Gas Solid Chromatography, GSC ⁷ RAMSAY, 1905 ¹¹ CREMER, 1951 ¹² JANÁK, 1953/54 ¹³
	Flüssig	Flüssigkeits-Flüssigkeits-Chromatographie Liquid Liquid Chromatography, LLC ⁷ MARTIN u. SYNGE, 1941 ¹	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie Gas Liquid Chromatography, GLC ⁷ JAMES u. MARTIN, 1952 ²

näre Flüssigkeit enthält, und durch den Detektor strömt kontinuierlich ein inertes Trägergas. Das zu untersuchende, z. B. aus den Komponenten A und B bestehende Gemisch wird innerhalb einer möglichst kurz gehaltenen Zeitspanne in den Kolonnenkopf eingeführt. Die beiden Komponenten A und B verteilen sich entsprechend ihrem Verteilungskoeffizienten zwischen der stationären und der mobilen Phase und werden mit Hilfe des Trägergasstromes durch die Kolonne bewegt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten entlang der Kolonne ist durch den Verteilungskoeffizienten gegeben. Unter günstigen Bedingungen findet auf diese Art eine vollständige Trennung der einzelnen Komponenten statt, so daß sie zu verschiedenen Zeiten am Kolonnenende im Trägergasstrom auftreten. Die Konzentration der Komponenten im Trägergasstrom wird am Kolonnenende mit Hilfe eines geeigneten Detektors gemessen und das Ergebnis laufend in Funk-

* Die Angaben über die jeweils erste Verwendung der verschiedenen chromatographischen Verfahren weichen voneinander zum Teil beträchtlich ab. Vgl. dazu^{4-6,14-17}.

⁷ D. H. DESTY (Editor), *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957.

⁸ E. LEDERER und M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier, New York 1953.

⁹ M. TSWETT, *Ber. dtsch. bot. Ges.* 24 (1906) 316, 384.

¹⁰ R. KUHN, A. WINTERSTEIN und E. LEDERER, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 197 (1931) 141.

¹¹ W. RAMSAY, *Proc. Roy. Soc. A* 76 (1905) 111.

¹² E. CREMER und F. PRIOR, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 66. E. CREMER und R. MÜLLER, *ibid.* 55 (1951) 217. E. CREMER und R. MÜLLER, *Mikrochem. Mikrochim. Acta* 36/37 (1951) 553.

¹³ J. JANÁK und M. RUSEK, *Chem. Listy* 47 (1953) 1190. J. JANÁK und M. RUSEK, *ibid.* 48 (1954) 207, 397.

¹⁴ A. BITTEL, Diss. Universität Tübingen 1957.

¹⁵ T. JOHNS, *Beckman Gas Chromatography Manual* 80875.

¹⁶ C. J. HARDY und F. H. POLLARD, *J. Chromatogr.* 2 (1959) 1.

¹⁷ E. CREMER und L. ROSELIUS, *Angew. Chem.* 70 (1958) 42.

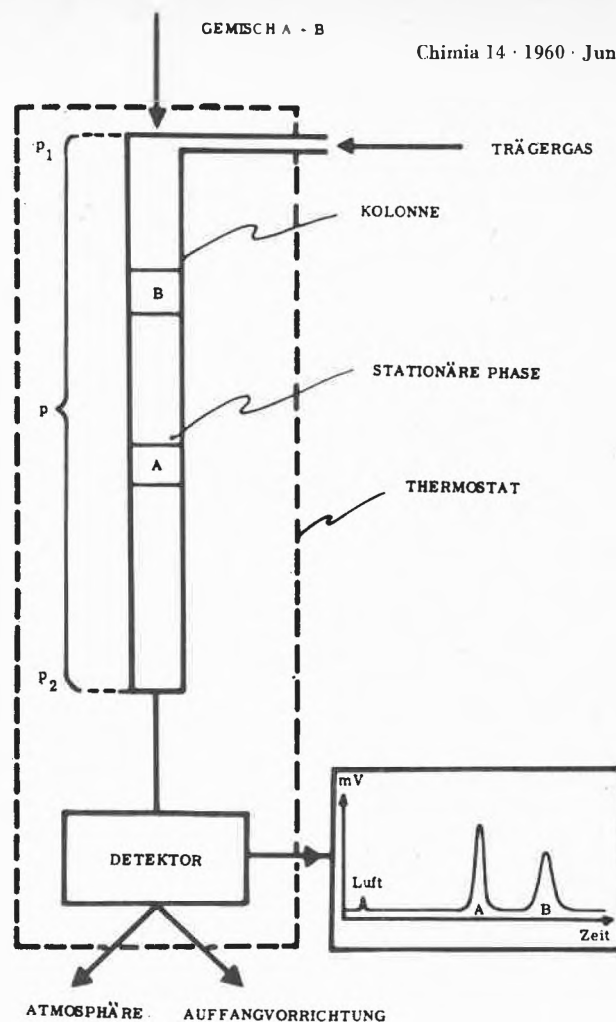


Abb. 1. Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines Gas-Chromatographen

tion der Zeit bzw. in Funktion des Trägergasvolumens mit einem Linienschreiber registriert. Die schließlich aus dem Detektor austretenden Komponenten können z. B. durch Ausfrieren zurückgewonnen werden.

Zur Aufrechterhaltung des Trägergasstromes wird der Druck am Kolonnenanfang (p_1) gegenüber demjenigen am Kolonnenende (p_2) um $\Delta p = p_1 - p_2$ höher gehalten. Die stationäre Flüssigkeit ist in dünner Schicht auf einem Träger aufgezogen, der normalerweise aus porösen Partikeln (vgl. Anmerkung zu Tabelle 2) besteht. In neuerer Zeit finden als Träger auch Kapillaren mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,25 mm Verwendung¹⁸⁻²². Die stationäre Phase wird in diesen Fällen als Film auf die innere Wandung der Kapillaren aufgebracht. Als inertes Trägergas finden vorwiegend Helium, Stickstoff, Wasserstoff, Argon und Kohlendioxid Verwendung. In Tabelle 2 sind einige Daten von zwei typischen Kolonnen, wie sie üblicherweise für analytische Zwecke eingesetzt werden, zusammengestellt.

¹⁸ M. J. E. GOLAY, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 36.

¹⁹ M. J. E. GOLAY, *Anal. Chem.* 29 (1957) 928.

²⁰ M. J. GOLAY, *Nature* 180 (1957) 435.

²¹ M. J. GOLAY, in V. J. COATES, H. J. NOBELS und I. S. FAGERSON, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York 1958, S. 1.

²² R. P. W. SCOTT, *Nature* 183 (1959) 1753.

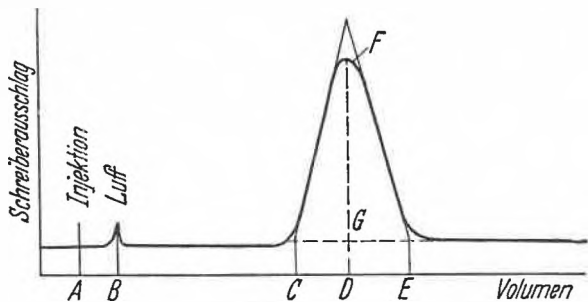


Abb. 2. Chromatogramm. AB Gasraumvolumen der Kolonne, BD Retentionsvolumen, CE Peak-Breite, GF Peak-Höhe (aus E. BAYER, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

Abb. 2 zeigt ein einfaches Chromatogramm in schematischer Darstellung. Da Luft von der stationären Phase praktisch nicht zurückgehalten wird, stellt im Chromatogramm die Strecke AB das Gasraumvolumen der Kolonne dar. Die Strecke BD entspricht dem sogenannten Retentionsvolumen der untersuchten Verbindung, das bei konstanten experimentellen Bedingungen ein Charakteristikum der analysierten Verbindung ist. Die Peak-Fläche ist ihrerseits proportional der eluierten Substanzmenge. Die Strecken CE bzw. GF werden mit Peak-Breite bzw. Peak-Höhe bezeichnet.

Je nach dem Typus der Isotherme der Verteilung einer Verbindung zwischen der stationären und mobilen Phase werden sich bei der Elution, abgesehen von apparativ bedingten Verzerrungen der Peaks, auch charakteristische Typen von Peak-Formen ergeben. Für drei solche Typen von Verteilungsisothermen sind diese Chromatogramme in Abb. 3 dargestellt. Ein symmetrischer Peak entsprechend Abb. 3A ist wünschenswert, da bei gegebenem Abstand zwischen zwei Peaks und bei konstanter Fläche derselben eine geringere Überlappung der Peak-Flächen eintritt, als dies bei den Typen B und C mit der breiten Peak-Basis der Fall ist. Des weiteren sind bei asymmetrischen Peaks die auf das Peak-Maximum bezogenen Retentionsvolumina deutlich von der Substanzmenge abhängig. Normalerweise treten unter den Arbeitsbedingungen der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie mehr oder weniger lineare Verteilungsisothermen und somit praktisch symmetrische Peaks auf. Kurven vom Typus B, d. h. Chromatogramme mit Schwanzbildung, findet man in der Gas-Adsorptions-Chromatographie, und sie werden in Analogie auch dann in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie beobachtet, wenn Verbindungen vom Träger zusätzlich zurückgehalten werden. Dies kann be-

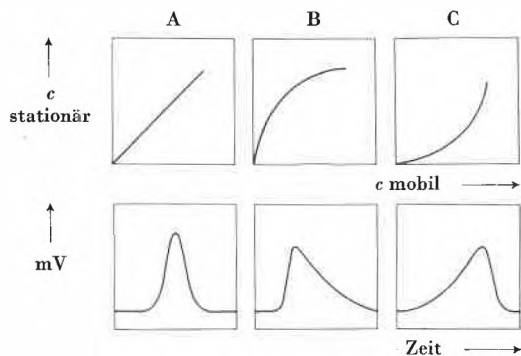


Abb. 3. Verteilungsisothermen und zugehörige Typen von Chromatogrammen (aus R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York 1959)

sonders für stark polare Verbindungen, wie z. B. Carbonsäuren, der Fall sein²³.

Tabelle 2: Daten für typische Kolonnen zur Gas-Flüssigkeits-Chromatographie*

	Konventionelle (gepackte) Kolonne	Kapillarkolonne
Kolonnen-Länge . . .	2 m	30 m
Kolonnen-durchmesser (lichte Weite)	6 mm	0,25 mm
Stationäre Flüssigkeit .	Squalan	Squalan
Träger	Kieselgur mit Partikeldurchmesser von etwa 0,2 mm	Kapillarwandung
Flüssigkeit/Träger . .	30/70 (Gewichtsverhältnis)	Schicht von etwa 3500 bis 5000 Å Dicke
Strömungsgeschwindigkeit von Trägergas . .	50 cm ³ /min	0,5 cm ³ /min
Probemenge	2 mm ³	0,001 mm ³
Anzahl theoretische Böden	1500	50 000

Eine für die Wirksamkeit von gas-chromatographischen Kolonnen charakteristische Größe ist die ihr zukommende Anzahl der theoretischen Böden n . Ein theoretischer Boden ist jene Zone einer Kolonne der Länge L , innerhalb welcher sich das Gleichgewicht zwischen der mittleren Konzentration der Verbindung in der Gasphase und ihrer mittleren Konzentration in der flüssigen Phase eingestellt hat. Die Größe HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*)¹, d. h. die Länge dieser Zone, ist definiert als

$$HETP = \frac{L}{n}$$

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{\Delta t} \right)^2$$

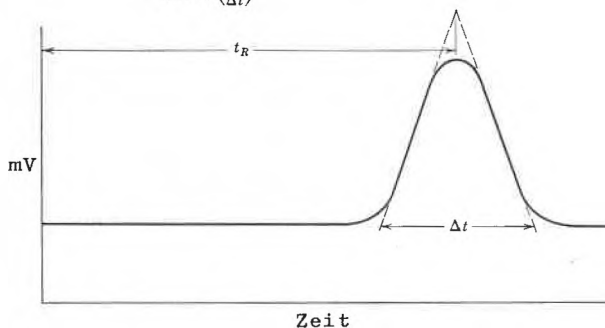


Abb. 4. Berechnung der Anzahl theoretischer Böden n (aus R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York 1959)

* Als poröse Träger für gepackte Kolonnen finden normalerweise Kieselgur (Celite 545²⁴) oder Schamottmehl (Sterchamol²⁵, C₂₂-fire brick²⁴) Verwendung.

²³ H. S. KNIGHT, in R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959, S. 63.

²⁴ Johns-Manville Corporation, New York.

²⁵ Sterchamol-Werke, Dortmund.

Je trennwirksamer die Kolonne ist, um so kleiner wird HETP und um so größer wird n sein. Basierend auf dem Kolonnenmodell von A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE¹, läßt sich n in der in Abb. 4 angegebenen Weise berechnen⁷. Es ist ersichtlich, daß n im wesentlichen ein Maß für Ausprägtheit (Schärfe) eines Peaks darstellt.

Die Zahl der theoretischen Böden nimmt mit steigender Kolonnenlänge zu, fällt jedoch mit zunehmendem Kolonnen-durchmesser leicht ab^{2,26,27}. Bei konstanter Kolonnendimension ist die Größe HETP und somit auch n eine Funktion einer größeren Anzahl von Parametern, wie z. B. der Strömungsgeschwindigkeit, der Art und des Drucks des Trägergases, der Partikelgröße des Trägers, der Menge Lösungsmittel auf dem Träger und der Kolonnentemperatur. Die Abhängigkeit der Größe HETP von diesen Parametern ist in der VAN-DEEMTER-Gleichung²⁸ zusammengefaßt und verschiedentlich ausführlich diskutiert worden^{4,5,16,28-31}.

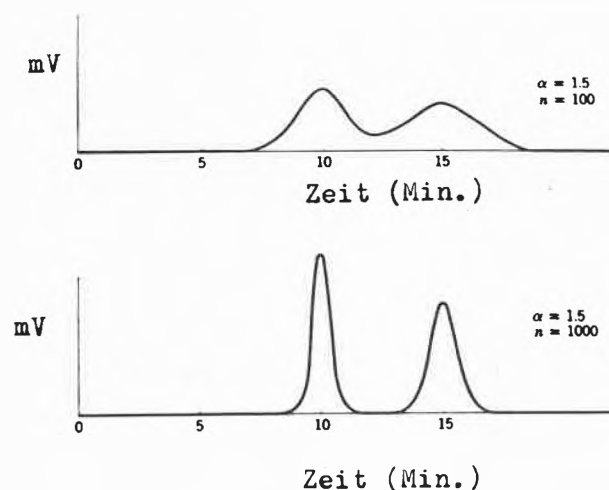


Abb. 5. Einfluß von relativer Retention und Anzahl theoretischer Böden auf die Trennung zweier Komponenten (aus R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York 1959)

Die Trennung zweier Komponenten durch Gas-Chromatographie hängt im wesentlichen von den folgenden beiden Faktoren ab:

- Anzahl der theoretischen Böden n ,
- Trennung pro theoretischen Boden (relative Flüchtigkeit, relative Retention α)

²⁶ H. W. PATTON, in R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959, S. 9.

²⁷ Vgl. dazu D. E. M. EVANS, W. F. MASSINGHAM, M. STACEY und J. C. TATLOW, *Nature* 182 (1958) 591.

²⁸ J. J. VAN DEEMTER, F. J. ZUIDERWEG und A. KLINKENBERG, *Chem. Eng. Sci.* 5 (1956) 271.

²⁹ A. I. M. KEULEMANS und A. KWANTES, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 15.

³⁰ J. J. VAN DEEMTER, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 3.

³¹ A. B. LITTLEWOOD, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 23.

$$\alpha = \frac{\text{Retentionszeit Verbindung 1}}{\text{Retentionszeit Verbindung 2}}$$

Die Retentionszeit einer Verbindung ist jene Zeit, welche bei der Aufnahme des Chromatogrammes zwischen dem Auftreten des Maximums des Peaks von Luft und dem Peak-Maximum der zu untersuchenden Komponente verstreicht. In Abb. 5 wird an einem schematischen Chromatogramm gezeigt, daß die Trennung zweier Verbindungen mit gleichem Wert von α durch die Erhöhung der theoretischen Bodenzahl n deutlich verbessert wird. Die relative Retention ist vor allem von der Temperatur, der Art der stationären Phase sowie von der Art der untersuchten Komponenten abhängig. Als Regel gilt, daß bei tieferen Temperaturen günstigere Trennungen erzielt werden als bei höheren Temperaturen (vgl.¹⁶).

Zwei Substanzen, die zu verschiedenen homologen Reihen gehören, lassen sich in der Regel durch entsprechende Wahl der stationären Phase voneinander trennen. Diese kann auf Grund der ungefähren Kenntnis intermolekularer Wechselwirkungen getroffen werden. So wird z. B. Benzol an einer stationären Phase von Paraffinöl schneller als Cyclohexan eluiert. Bei der Verwendung von Benzylbiphenyl als stationäre Phase erfolgt jedoch unter den gleichen Bedingungen die Elution von Cyclohexan schneller als jene von Benzol³². Von besonderer Wirksamkeit ist die Ausnutzung spezifischer Wechselwirkungen, wie z. B. der Wasserstoffbrückenbildung^{3,33,34}, der Komplexbildung ungesättigter Verbindungen mit Silbernitrat^{35,36} usw. Für Trennungen innerhalb einer homologen Reihe, d. h. bei Abwesenheit spezifischer von Verbindung zu Verbindung verschiedener Wechselwirkungen, ist die Anzahl der theoretischen Böden der Kolonne von ausschlaggebender Wichtigkeit. Für besonders schwierige Trennungen stehen heute hochwirksame Kolonnen mit Werten von n bis zu 750 000 und mehr zur Verfügung^{22,37}.

3. Aufbau eines Gas-Chromatographen

Der prinzipielle Aufbau eines Gas-Chromatographen ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die Abb. 6 soll die wesentlichen Einheiten einer derartigen Anlage darstellen:

Trägergasversorgung: Das Trägergas wird meistens einer Druckflasche entnommen, auf einen möglichst konstanten Druck entspannt und über ein Feinregulierventil der Kolonne zugeführt. Normalerweise wird entweder der Kolonnenausgang oder der Kolonneneingang auf Atmosphärendruck gehalten. Die Strömungsmessung erfolgt je nach Apparat vor oder hinter der Kolonne.

³² H. W. PATTON, vgl.²⁶, S. 10.

³³ A. T. JAMES, *Biochem. J.* 52 (1952) 242.

³⁴ A. T. JAMES, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1564.

³⁵ B. W. BRADFORD, D. HARVEY und D. E. CHALKLEY, *J. Inst. Petrol.* 41 (1955) 80.

³⁶ M. E. BEDNAS und D. S. RUSSEL, *Canad. J. Chem.* 36 (1958) 1272. E. GIL-AY, J. HERLING und J. SHABTAI, *Chem. & Ind.* 1957, 1483.

³⁷ Vgl. dazu auch R. P. W. SCOTT und J. D. CHESHIRE, *Nature* 180 (1957) 702. R. P. W. SCOTT, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 189.

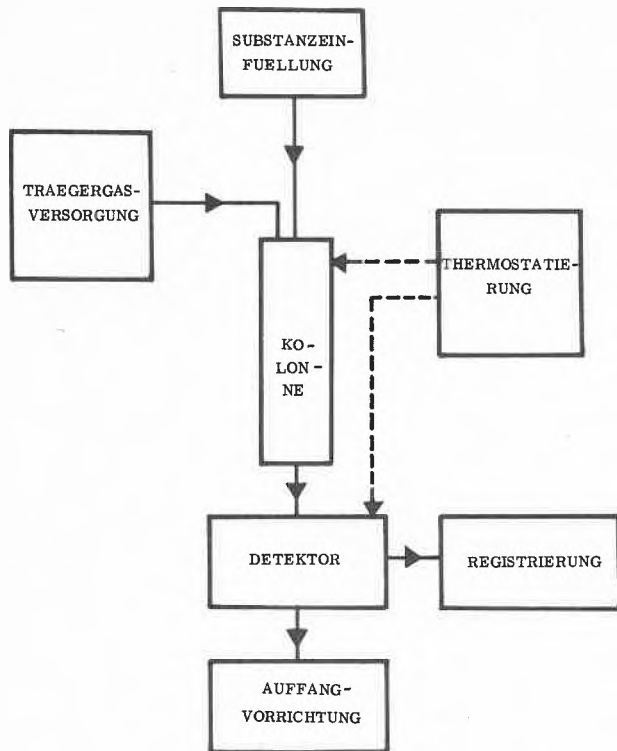


Abb. 6. Schema eines Gas-Chromatographen

Substanzeinfüllung: Flüssige Proben: In den meisten Fällen wird die Probe mit Hilfe einer Injektionspritze (Abb. 7) in die Kolonne gebracht. Mit besonderen Mikroinjektionsspritzen sollen sich auf diese Weise Mengen von 15 mm^3 auf $\pm 0,2\%$ genau dosieren lassen³⁸. Die Anwendung dieser Einfüllmethode hat vor allem den Nachteil, daß die zur Füllung der Spritze erforderliche

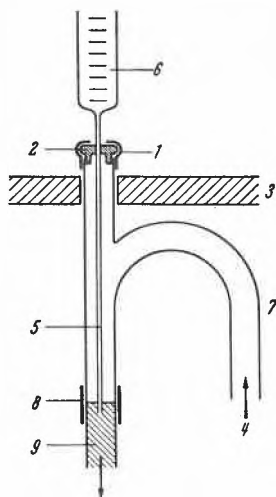


Abb. 7. Substanzeinfüllung mittels Mikrometerspritze. 1 Halterung der Serumkappe, 2 Serumkappe, 3 Thermostatenwand, 4 Trägergas-zufluß, 5 Kanüle der Mikrometerspritze, 6 Mikrometerspritze, 7 Zuleitung für Trägergas, 8 Verbindung mit Kolonne, 9 Stationäre Phase (aus E. BAYER, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

³⁸ D. W. CARLE, in V. J. COATES, H. J. NOBELS und I. S. FAGERSON, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York 1958, S. 59.

Probemenge oft größer ist als die zu analysierende Substanzmenge, was sich vor allem bei Arbeiten in der organischen Naturstoffchemie mit ihrem oft akuten Substanzmangel störend auswirkt. Ein von H. M. TENNEY und R. J. HARRIS³⁹ beschriebenes Probeneinlaßsystem, das diesen Nachteil vermeidet, ist in Abb. 8 dargestellt.

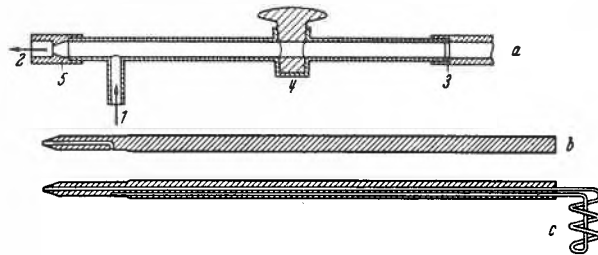


Abb. 8. Probeneinlaßsystem nach H. M. TENNEY und R. J. HARRIS. a) Hahnsystem, 1 Trägergasstrom, 2 Kolonne bzw. Verdampfer, 3 Dichtungsring, 4 Hahn, 5 Sitz für b bzw. c; b) Flüssigkeitspipette; c) Gaspipette (aus E. BAYER, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

Diese Einfüllvorrichtung wird folgendermaßen gehandhabt: Durch Öffnen des Hahns 4 wird die Luft aus dem rechten Teil des Hahnsystems a durch das bei 1 einströmende Trägergas verdrängt. Die mit Flüssigkeit (bzw. Gas) gefüllte Pipette b (bzw. c) wird zunächst auf den Dichtungsring 3 gesetzt, um nach erreichtem Druckausgleich bis zur Dichtung bei 5 durchgeschoben zu werden. Durch den Trägergasstrom wird so die Probe bei 2 direkt in die Kolonne oder zunächst in einen Verdampfer gespült. Die Dosiergenauigkeit soll bei einem Pipettenvolumen von $0,002 \text{ cm}^3$ etwa 1% betragen (95% Sicherheitsschwelle)³⁹. Probe-Einlaßsysteme für spezielle Bedingungen sind verschiedentlich beschrieben worden (vgl. ^{4,5,16,40}).

Gasförmige Proben: Diese werden normalerweise in Systeme bekannten Volumens, die mit einem Hahn abgeschlossen sind, abgefüllt. Durch Verbinden dieser Systeme mit der Kolonne wird dann die Probe vom Trägergas in die Kolonne gespült⁴¹ (vgl. auch weiter oben).

Feste Proben: Diese werden entweder in geschmolzenem Zustande oder gelöst in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (z. B. Diäthyläther) analog den Flüssigkeiten eingeführt⁴²⁻⁴⁴.

Kolonnen: Die z. B. aus Glas, rostfreiem Stahl, Kupfer, Polyäthylen und Nylon bestehenden Kolonnen werden besonders bei größeren Längen vorteilhaft zu weiten Spiralen gewunden und so im Thermostaten untergebracht.

Thermostatierung: Eine genaue Thermostatierung der Kolonne ist eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Reproduzierbarkeit in den Retentionsvolumina und in den Ergebnissen der quantitativen Analysen. Die Temperaturkonstanz sollte allgemein in der Größenordnung

³⁹ H. M. TENNEY und R. J. HARRIS, *Anal. Chem.* 29 (1957) 317.

⁴⁰ M. DIMBAT, P. E. PORTER und F. H. STROSS, *Anal. Chem.* 28 (1956) 290.

⁴¹ W. C. PERCIVAL, *Anal. Chem.* 29 (1957) 20.

⁴² S. D. NOGARE und L. W. SAFRANSKI, *Anal. Chem.* 30 (1958) 895.

⁴³ L. D. QUIN und M. E. HOBBS, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1400.

⁴⁴ J. L. OGILVIE, M. C. SIMMONS und G. P. HINDS jr., *Anal. Chem.* 30 (1958) 25.

von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ liegen⁴⁵. Zur Erreichung guter Trennungen ist jedoch eine derartige Temperaturkonstanz nicht unbedingt erforderlich. Normalerweise wird der Detektor zusammen mit der Kolonne im gleichen Thermostaten untergebracht, doch ist die Verlegung des Detektors in einen separaten Thermostaten vorteilhaft. Allerdings sollte die Detektortemperatur nicht zu weit unterhalb der Kolonnentemperatur liegen, da sonst die Gefahr der Kondensation von Komponenten im Detektor besteht.

Registrierung: Normalerweise wird das Signal des Detektors mit Hilfe eines Kompensationsschreibers laufend registriert. Der Einsatz von Integratoren^{4, 45-47}, welche die vom Linienschreiber registrierte Peak-Fläche noch integrieren und das Ergebnis wenn möglich ebenfalls kontinuierlich registrieren, ist zur Erhöhung der Meßgenauigkeit und vor allem zur Zeitersparnis bei der Ausführung quantitativer Analysen sehr zu empfehlen. Es ist anzunehmen, daß derartige Integratoren in absehbarer Zeit zur Standardausrüstung eines Gas-Chromatographen gehören werden.

Detektoren: In Tabelle 3 sind einige Angaben über eine kleine Auswahl von in kommerziellen Gas-Chromatographen gebräuchlichen Detektoren zusammengestellt. Umfangreichere Angaben über Detektoren, die in der Gas-Chromatographie eingesetzt werden, sind an anderer Stelle zu finden^{4, 6, 16, 45}.

Auffangvorrichtung: Die aus dem Detektor austretenden Komponenten können, so weit sie bei der Detektion nicht zerstört werden, durch Ausfrieren zurückgewonnen werden⁴⁸⁻⁵¹. Wird auf möglichst quantitative Ausbeute Wert gelegt, so sollten die Kühlfallen zur Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit zwischen der zu gewinnenden Komponente und den kalten Flächen mit Füllkörpern gefüllt werden^{50, 52}. Diese Arbeitstechnik hat allerdings den Nachteil, daß die gereinigte Probe meistens mit Hilfe eines Lösungsmittels wieder aus der Kühlfalle entfernt werden muß. Ein Zentrifugalkühler, der sich besonders zur Rückgewinnung von Schnee oder Nebel bildenden Substanzen eignet und ohne Füllkörper arbeitet, ist kürzlich beschrieben worden⁵³.

Tabelle 3: Auswahl von Detektoren*

Typ	Prinzip	Empfindlichkeit	Bemerkungen	Literatur
Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (Katharometer)	Messung von Temperatur- und somit Widerstandsänderung von Heizdraht bzw. Thermistor beim Auftreten von Komponenten im Trägergas	10^{-7}		A. SCHLEIERMACHER ⁵⁴ G. A. SHAKESPEAR ⁵⁵ vgl. 4, 56-58
Argon-Detektor	Messung des Ionisationsstromes, hervorgerufen durch Kollision von metastabilem Ar mit Komponenten (Ar mittels β -Strahlen angeregt)	10^{-12}	Nur für Komponenten mit Ionisationspotential $< 11,7\text{ eV}$	J. E. LOVELOCK ⁵⁹⁻⁶²
Flammen-Ionisations-Detektor	Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer Flamme, in welcher die Komponenten verbrannt werden	10^{-13}	Nicht anwendbar für O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 , H_2O , Halogene und Edelgase	I. G. MCWILLIAM und R. A. DEWAR ^{65, 66} ; J. HARLEY, W. NEL u. V. PRETORIUS ⁶⁷ , vgl. ⁶⁸
Flammen-Detektor	Messung der Temperatur einer Flamme, in welcher die Komponenten verbrannt werden	10^{-8}	Nur für verbrennbare Komponenten	R. P. W. SCOTT ⁶⁴ , vgl. ⁶³

* Als Empfindlichkeit der Detektoren ist eine grobe Schätzung derjenigen Konzentration an Komponente angegeben (in Molenbruch), die im Trägergas noch deutlich nachgewiesen werden kann. Vgl. dazu⁶⁹.

⁴⁵ C. M. DREW, in R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959.

⁴⁶ S. D. NOGARE, C. E. BENNETT und J. C. HARDEN, *Gas Chromatography Symposium*, 28. bis 30. August 1957, Michigan University, Michigan (USA).

⁴⁷ A. STRICKLER und W. S. GALLAWAY, *Conference of Analytical Chemistry*, 3. März 1958, Pittsburgh (USA).

⁴⁸ D. E. M. EVANS und J. C. TATLOW, *J. Chem. Soc.* 1955, 1184.

⁴⁹ E. P. ATKINSON und G. A. P. TUEY, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 270.

⁵⁰ J. C. ROBB und D. VOFSI, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 429.

⁵¹ G. J. FRISONE, *Chemist-Analyst* 48 (1959) 47.

⁵² C. M. DREW und J. R. MCNESBY, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 213.

⁵³ A. WEHRLI und E. KOVÁTS, *J. Chromatogr.* 3 (1960) 313.

⁵⁴ A. SCHLEIERMACHER, *Wiedemanns Ann.* 34 (1888) 621, 36 (1889) 346.

⁵⁵ G. A. SHAKESPEAR, *Proc. Physic. Soc. London* 33 (1921) 163.

⁵⁶ H. A. DAYNES, *Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity*, Cambridge University Press, London 1933.

⁵⁷ E. R. WEAVER, in W. G. BERL, *Physical Methods in Chemical Analysis*, Vol. II, Academic Press, New York 1951, S. 387.

⁵⁸ A. L. LINDSAY und L. A. BROMLEY, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 1508.

⁵⁹ J. E. LOVELOCK, *Nature* 181 (1958) 1460.

⁶⁰ J. E. LOVELOCK, *J. Chromatogr.* 1 (1958) 35.

⁶¹ A. ZLATKIS und J. E. LOVELOCK, *Anal. Chem.* 31 (1959) 620.

⁶² J. E. LOVELOCK, *Nature* 182 (1958) 1663.

⁶³ M. M. WIRTH, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 154.

⁶⁴ R. P. W. SCOTT, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 131.

⁶⁵ I. G. MCWILLIAM und R. A. DEWAR, *Nature* 181 (1958) 760.

⁶⁶ I. G. MCWILLIAM und R. A. DEWAR, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 142.

⁶⁷ J. HARLEY, W. NEL und V. PRETORIUS, *Nature* 181 (1958) 177.

⁶⁸ A. E. THOMPSON, *J. Chromatogr.* 2 (1959) 148.

⁶⁹ H. W. JOHNSON jr. und F. H. STROSS, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1206.

4. Anwendungsmöglichkeiten der Methodik im organisch-chemischen Laboratorium

Die Überlegenheit der Gas-Chromatographie gegenüber anderen Trennverfahren liegt darin, daß hochwirksame Trennungen mit kleinem Zeit-, Substanz- und Arbeitsaufwand durchgeführt werden können und daß außerdem *gleichzeitig* eine *qualitative* und *quantitative Analyse* vorliegt. Zudem kann die Methodik auch für präparative Arbeiten Verwendung finden. Im Gegensatz zu dem in der organischen Chemie normalerweise beschrittenen Weg, nämlich zur Analyse bzw. Charakterisierung von flüssigen Verbindungen kristalline Derivate herzustellen, wird man heute oft umgekehrt aus festen Substanzen flüchtige Derivate bereiten, um sie dann einer gas-chromatographischen Trennung zu unterwerfen.

4.1. Qualitative Analyse

Bei der qualitativen Analyse treten im wesentlichen die Probleme der

- a) Identifizierung und der
- b) Reinheitsprüfung

auf. Zur *Identifizierung* von Verbindungen können z. B. die für den Druckabfall an der Kolonne, die Temperatur und das Gasraumvolumen korrigierten Retentionsvolumina, die sogenannten Netto-Retentionsvolumina, herangezogen werden (vgl. dazu⁷⁰). Für den Praktiker ist hingegen die Kenntnis der relativen, auf eine Standardsubstanz bezogenen Retention, die z. B. entsprechend Abb. 9 berechnet werden kann, in den meisten Fällen durchaus genügend⁷⁰⁻⁷². Diese Werte sind jedoch von der Temperatur, der stationären Phase und in geringerem Maße von weiteren experimentellen Einzel-

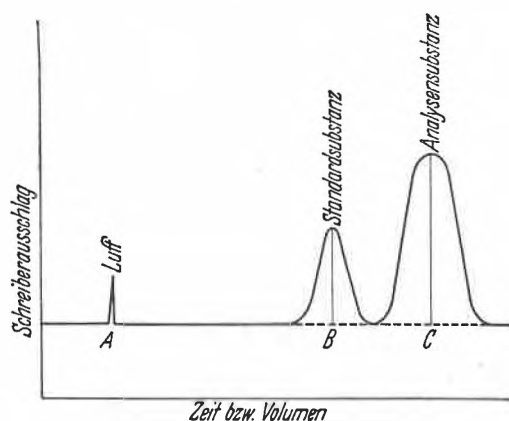


Abb. 9. Bestimmung der relativen Retention. Relative Retention = $\frac{AC}{AB}$ (aus E. BAYER, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

⁷⁰ D. H. DESTY, E. GLUECKAUF, A. T. JAMES, A. I. M. KEULEMANS, A. J. P. MARTIN und C. S. G. PHILLIPS, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. XI.

⁷¹ A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Analyst* 77 (1952) 915. A. T. JAMES, *Biochem. J.* 52 (1952) 242.

⁷² D. H. DESTY und B. H. F. WHYMAN, *Anal. Chem.* 29 (1957) 320.

heiten abhängig. Als Standardsubstanzen sind verschiedene Verbindungen vorgeschlagen worden, von denen vor allem *n*-Pentan verbreitet Eingang gefunden hat^{6, 70, 72}. Zur Charakterisierung von Verbindungen ist auch eine als Retentionsindex *I* bezeichnete Größe eingeführt worden^{73, 74}. Im wesentlichen stellt *I* den Logarithmus einer relativen Retention dar, wobei als Standardsubstanzen geradzahlige *n*-Kohlenwasserstoffe Verwendung finden. Die Berechnung von *I* einer Verbindung wird durch logarithmische Interpolation der relativen Retention vorgenommen.

Wertvolle Anhaltspunkte zur Charakterisierung von Verbindungen können auch aus der Abhängigkeit der relativen Retention vom Typus der stationären Phase abgeleitet werden (vgl.⁷³⁻⁷⁸).

Für die Identifizierung einer Verbindung wird zunächst z. B. die relative Retention oder der Retentionsindex bestimmt. Aus tabellierten Daten^{6, 72} lassen sich dann Schlüsse auf die mit den beobachteten Daten zu vereinbarenden Konstitutionen der Komponenten ziehen. Bei der Verwendung von mindestens zwei verschiedenen stationären Phasen läßt sich die Wahrscheinlichkeit eines Fehlschlusses beträchtlich verringern. Vorteilhafterweise wird schließlich wenn möglich eine authentische Probe der fraglichen Verbindung unter den gleichen Bedingungen entweder allein oder gemischt mit der zu untersuchenden Probe chromatographiert. Ein schlüssiger Beweis der Identität wird in vielen Fällen mit Hilfe einer unabhängigen Methodik durchgeführt werden müssen.

Die *Reinheitsprüfung* von Präparaten ist eine Aufgabe, die mit Hilfe der Gas-Chromatographie meistens sehr leicht gelöst werden kann.

Im Idealfall sind die in Frage kommenden Verunreinigungen bekannt, so daß die Versuchsbedingungen derart gewählt werden können, daß die Peaks der einzelnen Komponenten im Chromatogramm mit genügender Auflösung getrennt erscheinen. Die Aufnahme eines einzelnen Chromatogrammes wird in einem derartigen Fall oft genügend Information über die Reinheit des Produktes liefern.

Ist die Art der Verunreinigungen nicht bekannt, so ist eine zuverlässige Reinheitsprüfung wesentlich schwieriger durchzuführen. In diesem Falle ist das Auftreten eines einzelnen Peaks in einem Chromatogramm noch keinesfalls als Beweis für die Einheitlichkeit des Produktes zu betrachten. In derartigen Fällen ist die Probe unbedingt an mindestens zwei in ihrer Polarität unterschiedlichen stationären Phasen (z. B. an Squalan und Polyäthylenglykol) zu untersuchen.

⁷³ E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915.

⁷⁴ A. WEHRLI und E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2709.

⁷⁵ A. T. JAMES, *Research* 8 (1955) 8.

⁷⁶ J. S. LEWIS, H. W. PATTON und W. I. KAYE, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1370.

⁷⁷ G. J. PIEROTTI, C. H. DEAL, E. L. DERR und P. E. PORTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2989.

⁷⁸ A. T. JAMES, A. J. P. MARTIN und G. HOWARD-SMITH, *Biochem. J.* (London) 52 (1952) 238.

In Abb. 10 sind Chromatogramme wiedergegeben, die zur Erfassung von Verunreinigungen in Cyclohexan aufgenommen wurden. Die totale Menge der Verunreinigung betrug etwa 0,3%⁷⁹. Es sind auch Spuren von Komponenten in Konzentrationen von $1:10^8$ mit Hilfe der Gas-Chromatographie bestimmt worden⁷⁹⁻⁸¹.

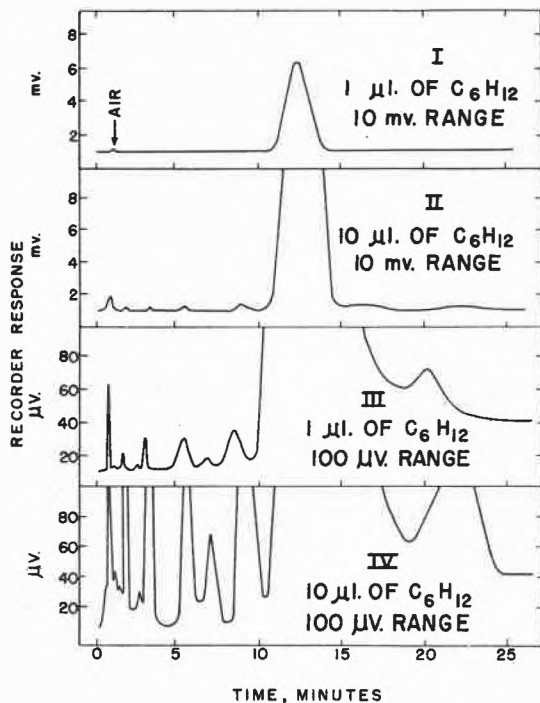


Abb. 10. Verunreinigungen in Cyclohexan. Totale Verunreinigung: etwa 0,3%. (C. E. BENNETT, S. D. NOGARE, L. W. SAFRANSKI und C. D. LEWIS, *Anal. Chem.* 30 [1958] 898)

Da die Möglichkeit des Auftretens von Sekundärreaktionen während des Chromatographierens gegeben ist, muß davor gewarnt werden, ein Produkt mit Sicherheit als uneinheitlich zu bezeichnen, wenn zwei oder mehrere Peaks im zugehörigen Chromatogramm auftreten. In Abb. 11 ist z. B. ein Chromatogramm einer einheitlichen Probe von Geraniol abgebildet⁸². Eine oberflächliche Betrachtung des Chromatogramms könnte zum Schluß verleiten, daß im Ausgangsmaterial mindestens zwei Komponenten vorhanden gewesen sind. Wird jedoch durch Ausfrieren der am Kolonnenende austretende und dem gestrichelt markierten Gebiet von Abb. 11 entsprechende Teil der reinen Hauptkomponente isoliert und wieder chromatographiert, so erhält man im wesentlichen wieder das in Abb. 11 dargestellte Chromatogramm⁸³. Es konnte gezeigt werden, daß ein Kurvenverlauf von dem in Abb. 11 dargestellten Typ auftritt, wenn angenommen wird, daß eine partielle Zersetzung der Substanz entsprechend einer Reaktion erster Ordnung stattfindet⁸⁴.

⁷⁹ C. E. BENNETT, S. D. NOGARE, L. W. SAFRANSKI und C. D. LEWIS, *Anal. Chem.* 30 (1958) 898.

⁸⁰ J. D. BOGGUS und N. G. ADAMS, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1471.

⁸¹ P. S. FARRINGTON, R. L. PECSOK, R. L. MEEKER und T. J. OLSON, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1512.

⁸² Herrn Dr. E. KOVÁTS sei für die Überlassung der Probe und für den Hinweis auf die Instabilität von Geraniol bestens gedankt.

⁸³ E. KOVÁTS, Privatmitteilung.

⁸⁴ J. KALLEN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 489.

Sekundärreaktionen, wie Wasserabspaltung, Zyklisation, Isomerisierung usw., werden durch die hohen Temperaturen in der Kolonne und oft auch infolge der Aktivität des Trägers besonders bei frisch hergestellten stationären Phasen begünstigt. Zur Verringerung des Einflusses des Trägers ist es vorteilhaft, mit einem relativ hohen Prozentsatz von flüssiger Phase auf dem Träger zu arbeiten.

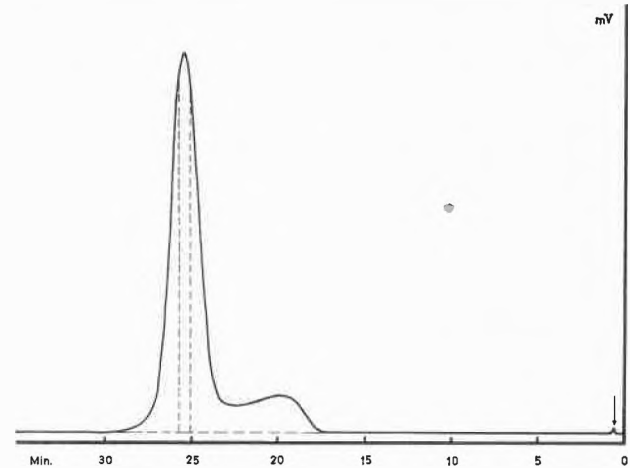


Abb. 11. Chromatogramm von Geraniol. Stationäre Phase: Apiezon-L/Celite = 40/60 (Gewichtsverhältnis), Kolonnenlänge: 2 m, Kolonnendurchmesser: 0,6 cm, Temperatur: 182°C, Trägergas: Helium, Strömungsgeschwindigkeit: 40 cm³/min, Probemenge: 2 mm³, Druckabfall: 307 Torr

4.2. Quantitative Analyse

Bei quantitativen Arbeiten mit Hilfe der Gas-Chromatographie werden meistens Proben in Mengen auf die Kolonne gegeben, die nicht genau bekannt sind. Die quantitative Erfassung der Komponenten kann dann im wesentlichen nach einer der beiden folgenden Methoden vorgenommen werden:

Methode der inneren Normalisierung: Zuerst wird die Summe aller Peak-Flächen bestimmt. Der Anteil an einer bestimmten Komponente ist dann dem Verhältnis der entsprechenden Peak-Fläche zur Gesamtfläche proportional. Die einzelnen Peak-Flächen sind dabei je nach

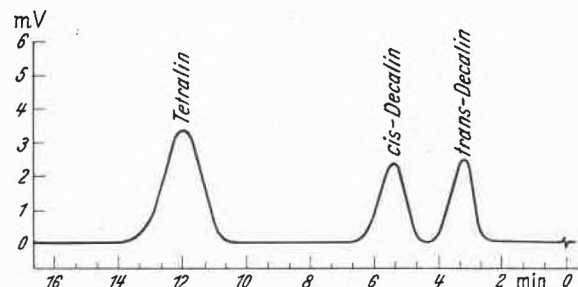


Abb. 12. Gas-Chromatogramm einer Tetralin-Decalin-Mischung

	berechnet	gefunden
Tetralin:	52,14 %	51,52 %
Decalin:	47,86 %	48,48 % (cis: 52,64 %, trans: 47,36 %)

(A. CASTIGLIONI, *Z. anal. Chem.* 161 [1958] 191, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg)

⁸⁵ A. E. MESSNER, D. M. ROSIE und P. A. ARCABRIGT, *Anal. Chem.* 31 (1959) 230.

dem Detektor, dem Typ der Komponente und dem Trägergas mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren^{40, 85, 86}. Für orientierende Analysen können diese Korrekturfaktoren gleich 1 gesetzt werden⁸⁶. Verwendet man ein Katharometer als Detektor und Helium als Trägergas, so ist mit Standardabweichungen bis zu 10% und mehr zu rechnen, wenn man den Korrekturfaktor vernachlässigt^{40, 85, 87}. Diese Fehler können jedoch beim Einsatz anderer Detektoren und Trägergase noch beträchtlich größer sein⁸⁶. Ein Beispiel zur Anwendung der Methodik der inneren Normalisierung – die Analyse eines Tetralin-Decalin-Gemisches – ist in Abb. 12 wiedergegeben.

Markierungsmethode: In diesem Verfahren wird der zu untersuchenden Probe eine genau bekannte Menge einer geeigneten reinen Substanz (Markierungssubstanz) beigegeben. Die Peak-Fläche der zu bestimmenden Komponente wird dann relativ zur Peak-Fläche der Markierungssubstanz gemessen und dieses Verhältnis der relativen Menge der Komponente und der Markierungssubstanz gleichgesetzt.

Zur Bestimmung der Peak-Flächen dienen automatische Integriervorrichtungen^{4, 45, 47}, Planimetrie, geometrische Näherungsmethoden und schließlich auch das Wägen der aus dem Registrierstreifen ausgeschnittenen Flächen. Die Analysengenauigkeit liegt in günstigen Fällen bei 1%^{40, 88}.

4.3. Anwendung zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen

Die Anwendung der GLC zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen weist im wesentlichen die folgenden Vorzüge auf:

- a) Hohe Trennwirksamkeit, die durch geeignete Wahl der stationären Phase dem jeweiligen Problem angepaßt werden kann.
- b) Eine mit der Destillation verglichen kurze Verweilzeit von empfindlichen Verbindungen bei hoher Temperatur.
- c) Minimaler Substanzverlust, verteilt über alle Komponenten.
- d) Kein Auftreten von Azeotropen.

Kolonnen der Größe, wie sie bei analytischen Arbeiten Verwendung finden, können ohne weiteres dazu dienen, Komponenten in so kleinen Mengen (einige mg) zu isolieren, wie man sie z. B. für die Kernresonanz, Elementaranalyse, Ultraviolet-, Infrarot- oder Massenspektroskopie benötigt.

Größere Gemischmengen lassen sich nur dann rationell verarbeiten, wenn entweder a) der Kolonnenquerschnitt entsprechend vergrößert oder b) die zu trennende Menge in zahlreichen einzelnen Portionen chromatographiert

wird. Die Methodik a) wurde z. B. von D. E. M. EVANS und J. C. TATLOW^{48, 89, 90} zur Trennung von Gemischmengen zwischen 10 und 70 g erfolgreich eingesetzt. Ein Nachteil liegt darin, daß die Füllungen derartig großer Kolonnen (Durchmesser 3 bis 7,5 cm, Länge 5 m) recht kostspielig sind, was sich vor allem dann auswirkt, wenn die stationäre Phase zur Anpassung an das jeweilige Problem oft ausgewechselt werden muß. Die Methodik b) führt selbstverständlich bei großen Probemengen und relativ kleinem Kolonnenquerschnitt zu einem beträchtlichen Arbeitsaufwand. Eine Reduktion des Arbeitsaufwandes kann dadurch erreicht werden, daß die sich stets wiederholenden Arbeitsvorgänge der einzelnen Zyklen des Trennvorganges automatisiert werden. Ein erster Vorschlag zum Aufbau einer derartigen Anlage stammt von D. AMBROSE und R. R. COLLERSON⁹¹. In der Folge sind Apparaturen beschrieben worden, die mit Hilfe von programmierbaren Steuerungen die Zuteilung der Fraktionen einer Probe in vorgewählte Kühltaschen sowie die Beschickung der Kolonne mit Substanz selbsttätig durchführen^{49, 92, 93}.

5. Heutiger Stand der Entwicklung, Möglichkeiten und Grenzen der Methodik

Durch die Anwendung der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium sind heute bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen nahezu alle auftretenden Trennprobleme lösbar, vorausgesetzt, daß die Komponenten des Gemisches genügend flüchtig und stabil sind. Zwei Beispiele von Trennungen komplexer Gemische sind in den Abb. 13 und 14 wiedergegeben. In neuerer Zeit sind auch optische Isomere mit Hilfe der Gas-Chromatographie aufgetrennt worden⁹⁴.

Die schwerstwiegende Begrenzung der Gas-Chromatographie liegt darin, daß nur relativ leicht flüchtige (Sdp. unter etwa 450°C) und genügend stabile Verbindungen untersucht werden können. Eine wesentliche Erhöhung der Kolonnentemperatur, wie sie für die Trennung von schwerflüchtigen Verbindungen notwendig wäre, ist aus Gründen der thermischen Instabilität der Komponenten und wegen der Flüchtigkeit und Instabilität der stationären Phase oft nicht möglich.

Es ist anzunehmen, daß die hochwirksamen von M. J. E. GOLAY¹⁸⁻²¹ eingeführten Kapillarkolonnen rasch allgemein Eingang finden werden. Der Vorteil derartiger Kolonnen gegenüber konventionellen gepackten Kolonnen liegt darin, daß die Trennungen mit wesentlich hö-

⁸⁹ D. E. M. EVANS und J. C. TATLOW, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 256.

⁹⁰ D. E. M. EVANS, W. E. MASSINGHAM, M. STACEY und J. C. TATLOW, *Nature* 182 (1958) 591.

⁹¹ D. AMBROSE und R. R. COLLERSON, *Nature* 177 (1956) 84.

⁹² E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2410.

⁹³ E. KOVÁTS, W. SIMON und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 275.

⁹⁴ G. KARAGOUNIS und G. LIPPOLD, *Naturwiss.* 46 (1959) 145. Vgl. hingegen N. A. GOECKNER, *Diss. Abstr.* 19 (1959) 3127.

⁸⁶ Vgl. R. L. PECSOK, vgl. ⁵, S. 135.

⁸⁷ E. BAYER, vgl. ⁸, S. 49.

⁸⁸ C. J. HARDY und F. H. POLLARD, vgl. ¹⁶, S. 30.

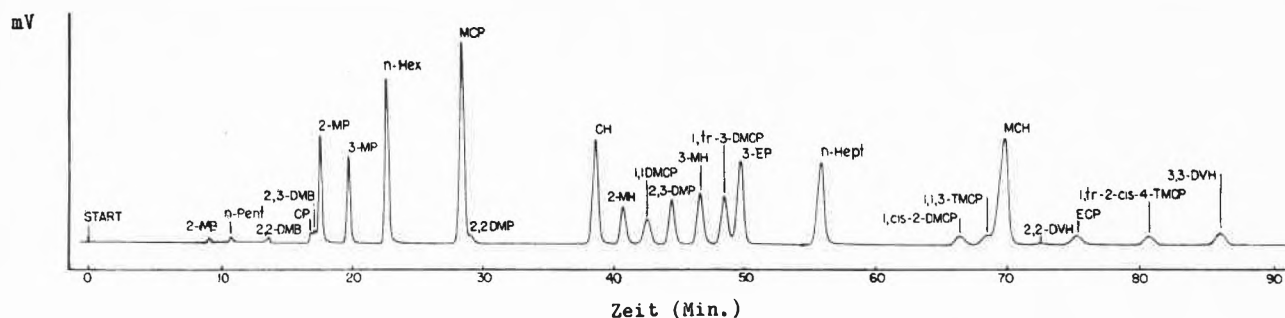


Abb. 13. Chromatogramm eines Gemisches von C_5 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffen (mittels Kapillarkolonne). Kolonne: Länge: 30,5 m, innerer Durchmesser: 0,25 mm. Stationäre Phase: Squalan. Trägergas: Argon. Temperatur: 100°C . Probemenge: 1 μl . Anzahl theoretische Böden: 50000 (A. ZLATKIS und J. E. LOVELOCK, *Anal. Chem.* 31 [1959] 620)

heren Bodenzahlen, in kürzerer Zeit und mit Probenmengen von nur rund 1 μl durchgeführt werden können.

Die Verwendung solch kleiner Probenmengen bietet jedoch erst dann einen Vorteil, wenn es gelingt, diese minimalen Mengen direkt in die Kolonne zu bringen. Bei den jetzt bestehenden Einfüllvorrichtungen werden Proben der Größenordnung von 1 mm^3 verdampft, mit Trägergas gemischt und von diesem Gemisch durch eine Teilung des Gasstromes nur etwa 0,1% in die Kolonne geleitet^{95,96}.

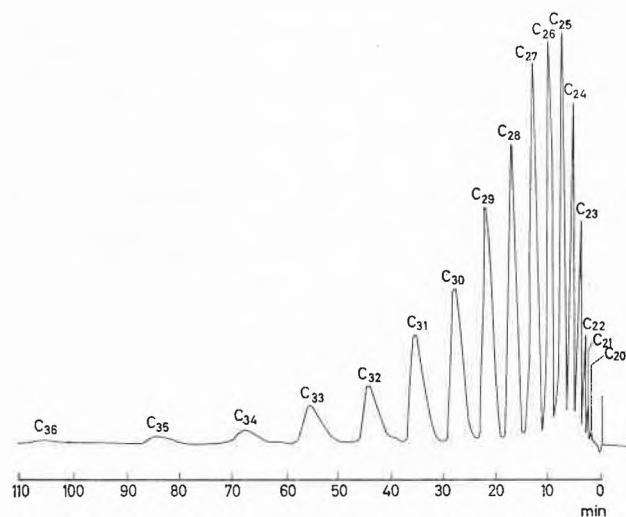


Abb. 14. Chromatogramm eines Wachses. Kolonne: Länge: 86 cm, innerer Durchmesser: 6 mm. Stationäre Phase: Siliconfett E 301 (auf Sterchamol²⁵). Trägergas: Stickstoff (1,3 l/h). Kolonnentemperatur: 270°C . Katharometertemperatur: 280°C . Probemenge: 25 μl . Einlaßdruck: 383 Torr. Ausgangsdruck: 63 Torr (E. R. ADLARD und B. T. WHITHAM, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 351)

Von besonderer Bedeutung dürfte die Anwendung von Kapillarkolonen bei der Analyse von Gemischproben mit großem Siedepunktsintervall sein.

Dadurch, daß die Proben in Kapillarkolonen allgemein in größerer Verdünnung analysiert werden, wird eine gewisse Ausdehnung der Gas-Chromatographie auch auf schwerer flüchtige Verbindungen möglich sein⁹⁶.

⁹⁵ D. H. DESTY, vgl. ⁴, S. 199.

⁹⁶ R. D. CONDON, *The Design Considerations of a Gas Chromatography System Employing High Efficiency Gelay Columns*, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA).

Analog können auch mit gepackten Kolonen bei Verwendung hochempfindlicher Detektoren Verbindungen noch bei Temperaturen, die 100 bis 150°C unterhalb des Siedepunktes liegen, chromatographiert werden⁹⁷. Eine völlige Verdrängung der üblichen gepackten Kolonen durch Kapillarkolonen ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil letztere kaum zu präparativen Arbeiten herangezogen werden können⁹⁸.

6. Kommerziell erhältliche Apparaturen

In Anbetracht der weiten Verbreitung, welche die Gas-Chromatographie allgemein gefunden hat, sind eine Reihe von Firmen (dem Autor sind 36 bekannt) mit der Herstellung von verschiedenen Typen von Gas-Chromatographen beschäftigt. Im Gegensatz zur Zeit vor 1958 ist heute für praktisch jedes spezielle Anwendungsgebiet der Gas-Chromatographie ein geeigneter Gas-Chromatograph erhältlich. Von mehreren Firmen sind Kapillarkolonen zum Teil als Zusatzgeräte zu bestehenden Typen und zum Teil in spezielle Chromatographen eingebaut auf den Markt gebracht worden. Eine Zusammenstellung einiger Daten von kommerziell erhältlichen Gas-Chromatographen ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Sämtlichen Firmen, die in großzügiger Weise technische Unterlagen über ihr Fabrikationsprogramm auf dem Gebiete der Gas-Chromatographie zur Verfügung stellten, sei bestens gedankt.

Frau CH. FRIEDLI-SPIEGELHALDER und Herrn P. F. SOMMER danke ich für ihre Hilfe bei der Zusammenstellung des in Tabelle 4 vereinigten Materials.

Den Autoren und Verlegern danke ich für die Abdruck-erlaubnis von Bildern: dem Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, für die Abbildungen 2, 7, 8, 9, 12; dem Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, für die Abbildungen 3, 4, 5; dem Verlag der *Analytical Chemistry* (The American Chemical Society, Washington), für die Abbildungen 10, 13; und dem Verlag Butterworths Scientific Publications, London, für die Abbildung 14.

⁹⁷ G. EGLINTON, R. J. HAMILTON, R. HODGES und R. A. RAPHAEL, *Chem. & Ind.* 1959, 955.

⁹⁸ Vgl. auch A. I. M. KEULEMANS⁴, S. 200. Anm. bei der Korrektur: Vgl. auch A. ZLATKIS und H. R. KAUFMAN, *Nature* 184 (1959) 2010.

Tabelle 4: Kommerziell erhältliche Gas-Chromatographen*

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
American Instrument Company, Silver Spring, (M., USA)	Aminco Chromatograph	bis 500	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), R. F. Helium-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen möglich
Barber-Coleman Company, Rockford (Ill., USA)	Modell 10	bis 300	Argon-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen möglich
	Modell 20	bis 250	Argon-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen
N. V. Julian H. Becker, Delft (Holland)	Typ 1455 A	30 bis 50	Katharometer	Wie Typ 1458 R, jedoch mit separatem Thermostat für Katharometer
	Typ 1452	bis 300	Katharometer	
	Typ 1458 R	bis 300	Katharometer	
	Typ 1458 RK	bis 300	Katharometer	
Beckman Instruments Inc., Fullerton (Calif., USA)	GC-1 (Modell 178)	40	Katharometer	Gerät zur automatischen Betriebsüberwachung
	GC-2	40 bis 225	Katharometer	
	Model 220 Controller	40 bis 110	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor)	
	Gas Chromatograph Analyzer «A» Series	40 bis 150	Katharometer	
Burrell Corporation, Pittsburgh (Pa., USA)	Kromo-Tog Modell K-1 sowie Modell K-2	bis 290	Katharometer	Verwendung von Ionisations-Detektoren bei allen Kromo-Tog-Modellen möglich. Temperaturanstieg programmierbar
	Kromo-Tog Modell K-3	Umgebungstemperatur, mit Zusatzgerät bis 290	Katharometer	
	Kromo-Tog Modell K-5	bis 350	Katharometer	
Carlo Erba, Milano (Italien)	Fractovap	bis 200, mit Zusatzgerät 0 bis 200	Katharometer	Zusatzgerät zu Fractovap
	Hi Temp. Mod. 600	bis 400	Katharometer (Probe vorher an CuO verbrannt)	
	Fractomatic Mod. 110	50, 130	Katharometer (Thermistor)	
Central Scientific Company, Chicago (Ill., USA)	No. 70130 Vapor Phase Analyzer	bis 200	Katharometer	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
Consolidated Electrodynamics Corporation, Pasadena (Calif., USA)	Typ 26-201	bis 250	Katharometer (Hitzdraht, eventuell Thermistor)	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Typ 26-202	bis 150	wie Typ 26-201	
	Typ 26-203	bis 500	Katharometer	
D. A. M., Lyon (Frankreich)	Ugine	bis 250	Katharometer (Thermistor)	
Davis Instrument Inc., Newark (N. J., USA)	Chroma-Matic Series	bis 200	Katharometer	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
bzw. Greenbrier Instruments, Inc., Ronceverte (W. V., USA)	Chroma-Cat Series	bis 200	Detektion durch katalytische Verbrennung	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Chroma-Lab	bis 150	Katharometer bzw. Detektion durch katalytische Verbrennung	

* Wenn nichts anderes vermerkt ist, so bedeutet die Bezeichnung Katharometer eine Wärmeleitfähigkeitszelle mit Hitzdraht. Die Zusammenstellung entspricht dem Entwicklungsstand vom Sommer 1959 und ist ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Fortsetzung von Tabelle 4

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
F & M Scientific Corporation, New Castle County Air Base, New Castle, (Del., USA)	Model 202	bis 300	Katharometer (Thermistor)	Temperaturerhöhung der Kolonne linear nach vorwählbarem Programm
	Linear Temperature Gas Chromatograph Series 119	bis 250	Katharometer (Thermistor)	
	Trace Analysis Gas Chromatographs	bis 500	Katharometer	
	Model 124 All Steel High Temperature Gas Chromatograph Series 21 Dual Heater High Temperature Gas Chromatograph	bis 500	Katharometer	
Gas Chromatography Ltd., London (England)		bis 300	Argon-Ionisations-Detektor, Katharometer	Hauptsächliche Verwendung von Elementen aus Glas zum Aufbau verschiedener Typen von Geräten
Griffin & George Ltd., Alperton, Wembley (Middlesex, England)	Mark 2 B	bis 250	Katharometer	Betrieb unter reduziertem Druck
E. Haage, Mülheim-Ruhr (Deutschland)	Vier-Säulen-Chromatograph für Gase Apparatur zur Gas-Chromatographie	21	Katharometer	Kohlendioxid als Trägergas
		Raumtemperatur?	Azotometer (gefüllt mit Kalilauge)	
Hallikainen Instruments, Berkeley (Calif., USA)	Chromagraph	0 bis 275	Katharometer	Standardausführung mit Kühlsystem, Vakuumpumpe und Integrator versehen
Hitachi Ltd. (Japan)	KGL-2	bis 250	Katharometer	Mit Zusatzgerät Betrieb unter reduziertem Druck möglich
Jobin & Yvon, Arcueil (Seine, Frankreich)		bis 300, mit Zusatzgerät bis 0	Katharometer	
		bis 250 ?	? ?	
Kotaki Co. Ltd. (Japan)	GDV-2 GV-21			
Loe Engineering Co., Pasadena (Calif., USA)	Chromat-O-Flex Modell 1-A und Modell 11 Chromat-O-Flex Modell 15	bis 225 (Zusatzgerät für Kühlung)	Katharometer (Hitdraht bzw. Thermistor)	
		bis 250 (mit Zusatzgerät bis 350)	Katharometer	
MECI S. A., Paris (Frankreich)	Typ 49	bis 300, mit Zusatzgerät bis -20	Katharometer	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Typ 68	55	Katharometer	
Dr. W. Neß, Zürich	Präzisions-Gas-Chromatograph PC 5	bis 350	Katharometer	
Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA)	Modell 154 C	bis 225, mit Zusatzgeräten bis 325	Katharometer (Hitdraht bzw. Thermistor), Ionisations-Detektoren als Zusatzgeräte wie Modell 154 C	Mit Zusatzgeräten auch Betrieb mit Kapillarkolonnen möglich
	Modell 188	wie Modell 154 C, dritte Stufe bis 100; Betrieb dieser Stufe unter Raumtemperatur mit Kühlvorrichtung möglich		Drei Einheiten des Modells 154 C in Serie geschaltet

Fortsetzung von Tabelle 4

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA)	Modell 116	Wie Modell 154 C	Wie Modell 154 C	Wie Modell 154 C. Herstellung des Gerätes im Bodenseewerk, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle Verwendung von Kapillar- kolonnen
	Modell 184	50, 75 oder 100	Katharometer (Thermistor)	
	Modell 208	bis 300	Argon- bzw. Flam- men-Ionisations- Detektor	
Podbielniak Inc., Chicago (Ill., USA)	Chromacon Series 9580	bis 300	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), Argon-Ionisations- Detektor	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Chromacon Series 9400	bis 160	Katharometer (Thermistor)	
Precision Scientific Development Company, Chicago (Ill., USA)	Precision Hycalog Chronofrac	40	Detektion durch katalytische Ver- brennung bzw. Katharometer	
W. G. Pye & Co. Ltd., Cambridge (England)	Argon Chromatograph	50, 75, 100, 150, 200, 225, 250	Argon-Ionisations- Detektor	Einfüllung flüssiger Proben mit Pipetten in Mengen von 0,1 bis 0,025 µl
		bis 300	Katharometer bzw. Argon-Ionisations- Detektor	
Research Specialties Co., Richmond (Calif., USA)		bis 300	Katharometer	
Rubarth & Co., Hannover (Deutschland)	Rumed	bis 300	Katharometer	
Sakashita Factory Ltd. (Japan)	VC-1	bis 260	Katharometer	
Shandon Scientific Comp. Ltd., London (England)	Universal Gas Chromatograph	bis 300	Flammen-Detek- tor bzw. Argon- bzw. Flammen- Ionisations- Detektor	
Shimadzu Seisakusho Ltd. (Japan)	GC-1 A	bis 250, Betrieb unterhalb Umgebungstem- peratur möglich		
	GC-2 A	bis 300	Katharometer	
Siemens & Halske AG, Karlsruhe (Deutschland)	Präzisions-Gas- Chromatograph	bis 50	Katharometer	Unter anderem Vakuumsystem zum Einlaß gasförmiger Proben
Dr. H. Stage KG, Köln-Niehl (Deutschland)	Chromatotest	bis 250	Katharometer	
Dr. Virus KG, Bonn (Deutschland)	Gasofract Modell B	25 bis 250 (in 10 Stufen)	Katharometer	
Well Logging Equipment Manufacturing Co., Houston (Tex. USA)	Modell 6-L	bis 160	Katharometer (Thermistor)	Gerät zur Sumpfgasanalyse Gerät zur automatischen Ana- lyse von Methan, Äthan und Propan in Luft
	Modell DC-6 Chromonitor	? ?	? Katharometer (Thermistor)	
	H-Fi Gas Monitor H-Fi Gas Analyzer	?	Flammen-Ionisa- tions-Detektor	
Wilkins Instrument & Research, Inc., Walnut Creek (Calif., USA)	Aerograph	bis 300	Katharometer	
Yanagimoto Co. Ltd. (Japan)	GCG-200	bis 200	Katharometer	Kontinuierliche Temperatur- steigerung (2°C/min) möglich
	GCG-10	80 bis 180	Katharometer	
	GCG-2	bis 250	Katharometer	