Die Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie, der Infrarotspektroskopie, radiochemischen Methoden und dem Kleinmassenspektrometer*

Von Rudolf Kaiser

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ammoniaklaboratorium, Ludwigshafen am Rhein

Summary

Qualitative and quantitative fullrange analysis always means analysis of a mixture, this includes also a so-called pure substance. The fullrange analysis is especially complicated in the case of trace analysis. Only a team of analytical instruments and methods is able to solve these problems fast, correct and with a minimum of costs. Analysis of mixtures needs separation methods. Direct coupling of a separation method with structure finding methods is a most successful team.

Limitations and possibilities are discussed on the basis of direct coupling of gas chromatography with

- thin layer chromatography,
- a low cost mass spectrometer,
- specific detectors measuring the elements, some functional groups, some special substances,
- radioactivation analysis,
- an infrared spectrophotometer.

Direct coupling of thin layer capillaries with a high resolution mass spectrometer is at present the most successful method to solve problems of fullrange analysis in organic chemistry. The analyst would like to couple capillary gas chromatography (open tubular columns) with a high speed micro infrared spectrometer. This should include data presentation and data finishing by a computer.

Im Bereich der modernen organischen Analyse stehen heute vier Aufgaben im Vordergrund:

1. die quantitative Schnellanalyse,
2. die quantitative Bestimmung von Spurenkonzentrationen bekannter Stoffe,
3. die Vollanalyse komplexer Stoffgemische,
4. die Vollanalyse im Spurenbereich.

Die erste und zweite Aufgabe läßt sich mit Hilfe leistungsfähiger Apparate auf Basis bekannter Methoden zumeist befriedigend lösen, wobei die noch immer steigenden Anforderungen die weitere Entwicklung in diesem Bereich bestimmen.

Die dritte und vierte Aufgabe ist dagegen so schwierig, daß man auch heute noch auf der Suche nach besseren Methoden ist. Die apparative Entwicklung ist damit vollkommen offen.

Meistens ist die Vollanalyse komplexer Stoffgemische zugleich eine qualitative und quantitative Spurenanalyse.

* Vorgetragen am 21. Oktober 1966 am 1. Schweizerischen Treffen für Chemie anläßlich der ILMAC in Basel.

Wir wissen heute, daß Stoffe noch im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-8}% für bestimmte Eigenschaften eines Chemieproduktes entscheidend sind. Die einen müssen in diesem Konzentrationsbereich garantiert abwesend sein, die anderen müssen unbedingt anwesend sein. Für viele Zwecke sind ultrareine Stoffe ebenso unbrauchbar wie zu stark verunreinigte Stoffe. Zahlreiche chemische Vorgänge funktionieren in beiden Fällen nicht mehr.

Mit Hilfe der inzwischen existierenden modernen Verfahren der Spurenanalyse hat man den schon lange geäußerten Verdacht bestätigen können, daß es die in Spurenkonzentrationen anwesenden Stoffe sind, welche bei der chemischen Produktion die Art und Gleichmäßigkeit bestimmter Qualitätsmerkmale, die Widerstandsfähigkeit gegen bestimmte Umweltseinflüsse und die Schädlichkeit gegenüber bestimmten Lebensvorgängen entscheidend beeinflussen.

Hinzu kommt noch eine recht junge Erkenntnis. Zwar sind viele technische Produkte, auch solche von höchster Reinheit, mit oft mehr als zwanzig bis fünfzig verschiedenen Stoffen im p.p.m.-Bereich verunreinigt, deren chemische Struktur schließlich erkannt werden kann, aber nicht selten ist gerade eine solche Eigenschaft, die die Brauchbarkeit entscheidend bestimmt, von Stoffen abhängig, die nur im Schoße des Hauptprodukts beständig sind, deren Isolierung also nicht oder nur unter günstigen Bedingungen gelingt und deren direkte Synthese bisweilen hartnäckig mißlingt. Es sind dies die sogenannten instabilen Strukturen. Sie können oftmals nur indirekt analytisch erfaßt werden. Sie sind nicht im «Beilstein» beschrieben.

Die Erfahrung beim Umgang mit den modernen Analysenmethoden, speziell mit den heute verbreiteten instrumentellen Verfahren, hat gelehrt, daß eine solche Art Analytik nur dann erfolgreich und ökonomisch betrieben werden kann, wenn man ein ganzes Team von Methoden zugleich einsetzt. Es geht dabei nicht darum, die gleiche analytische Aufgabe zugleich mit Hilfe der Elementaranalyse, des Infrarotspektrometers, durch Dünnschicht-Chromatographie, durch präparative Anreicherungen und Abtrennungen mit Hilfe stofftrennender Verfahren, durch chemische Vor- und Nachbehandlung und beispielsweise anschließende spezifische Titration zu lösen. Ein solches Vorgehen ist sowieso oftmals notwendig. Es geht darum, einzelne Methoden in direkter Kopplung anzuwenden.

Besonders leistungsfähig ist dabei die direkte Kopplung stofftrennender und strukturerkennender Methoden.

Im folgenden wird das Problem der Vollanalyse und die Vielfalt der Stoffgemische diskutiert.

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Kohlenwasserstoffe, welche in Intervallen von je 10 °C Siedepunktsdifferenz sieden und in Nachschlagewerken in Tabellenform zusammengestellt sind.

Wenn die in logarithmischem Maßstab aufgetragene offenbar lineare Funktion extrapoliert wird, kann man

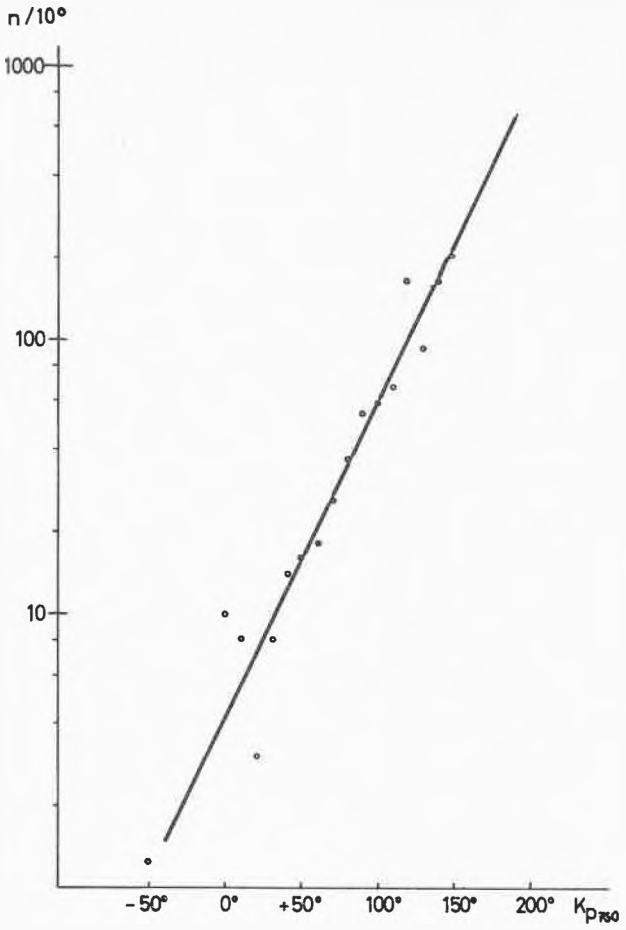


Abb. 1. Zahl isomerer Kohlenwasserstoffe. Zusammenhang zwischen der in Tabellen zusammengefaßten Zahl von Kohlenwasserstoffen ($=n$) und dem Siedebereich von 10 zu 10 °C ansteigend ($=Kp_{760}$)

zwischen 450 und 460 °C siedend allein über zwei Millionen Isomere erwarten. Von den Kohlenwasserstoffen leitet sich die Gesamtheit der organischen Verbindungen ab, indem rund hundert unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie die Hydroxylgruppe, die Carbonylgruppe oder die Aminogruppe, an das C-Gerüst oder in das C-Gerüst eingebaut sind. Am häufigsten sind Verbindungen mit drei unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die statistische Mathematik ist nicht in der Lage, eine Aussage über die Zahl der möglichen organischen Verbindungen zu machen. Die bis heute beschriebenen eine Million bekannten Strukturen sind davon ein sehr kleiner Anteil. Die vorhin erwähnten instabilen Strukturen sind nicht dabei.

Wird ein komplexes Stoffgemisch mit Hilfe des Massenspektrometers, des Raman-, UV-, NMR- oder Infrarotspektrometers, mit Hilfe von Titrationsmethoden usw. direkt analysiert, dann ist sofort klar, daß alle genannten Methoden überfordert sind, wenn Stoff*gemische* zur Untersuchung kommen. Das Stoffgemisch muß zuerst in Individuen oder wenigstens in Stoffgruppen gleicher chemischer Eigenschaften zerlegt werden. Erst dann ist die Anwendung von strukturbestimmenden Methoden

sinnvoll und erfolgreich. Bei der Gemischzerlegung darf keine Überlappung auftreten. Es darf nichts verschwinden oder entstehen, und es darf sich nichts umlagern, oder man muß solche Erscheinungen erkennen, damit man sie bei der Auswertung der analytischen Informationen berücksichtigen kann. Zur Gemischzerlegung flüchtiger bzw. zersetzbarer Stoffe ist wie kein anderes Verfahren die Gas-Chromatographie geeignet. Sie ist nicht selten in der Lage, auch die sogenannten instabilen Strukturen zu erfassen, weil dabei in höchster Verdünnung in Anwesenheit von inerten Gasen bei relativ niederen Temperaturen mit äußerst kurzem Zeitaufwand gearbeitet werden kann. Diesem Vorteil in der Gas-Chromatographie stehen Nachteile gegenüber. Soll nämlich die Gemischzerlegung quantitativ ausgewertet werden, dann muß man einen Detektor an die gas-chromatographische Trennsäule anschließen, der vollkommen blind gegenüber der chemischen Struktur eines Bestandteiles ist, der also nur dessen Masse bestimmt. Man erkennt, daß damit nur eine Quantisierung des Stoffgemisches gelingt, also nur die halbe analytische Aufgabe gelöst wird. Der Informationsgehalt von Retentionszeitangaben ist für den Fall von Vielstoffgemischen mit Stoffen unbekannter Art nur sehr bedingt verwertbar. Um die chemische Struktur jedes Einzelbestandteiles bestimmen zu können, muß zusätzlich ein strukturspezifisches Verfahren angewendet werden, das zweckmäßig direkt an den Ausgang der Trennsäule gekoppelt wird, wie *Abb. 2* zeigt.

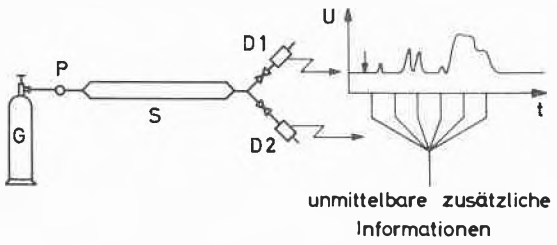


Abb. 2. Prinzip der direkten Kopplung eines Stofftrenn- und Analysenverfahrens mit strukturerkennenden Detektoren. G = Gas bzw. Dampf oder Flüssigkeit, P = Probeneingabestelle, S = Trennsystem, $D1$ = unspezifischer Detektor, der nur das jeweilige Gewicht der getrennten Komponenten anzeigt, $D2$ = strukturerkennender Detektor, z.B. UV-, MS-, IR-, NMR-Spektrometer usw.

Die Gewinnung von vollständigen Informationen über die Struktur eines Stoffes kostet Zeit. Ein hochmodernes Massenspektrometer benötigt dafür Millisekunden bis Sekunden, ein Infrarotspektrometer benötigt wenige Sekunden bis Minuten. Läuft der Gemischtrennprozeß kontinuierlich ab, dann kann es passieren, daß die Strukturerkennung zu langsam und die Zufuhr neuer Gemischbestandteile zu schnell erfolgt. Entweder müssen dann die abgetrennten Gemischbestandteile bis auf Abruf gespeichert werden, oder der Trennvorgang muß solange angehalten werden, bis die strukturbestimmenden Instrumente frei zur Aufnahme des nächsten Gemischbestandteiles sind. Stofflich speichern kann man, indem die abgetrennten Gemischbestandteile in inerten Lösungsmitteln gelöst werden. Liefert der Trennprozeß genügend Produkt, dann kann auch einfach aus oder mit dem Trägergas des Gas-Chromatographen ausgefroren werden. Instabile Strukturen können allerdings mit keinem der bisher genannten Verfahren gespeichert werden. Sie werden dabei verändert, aber gerade dadurch erkannt, z.B. indem man die gas-chromatographischen Retentionswerte der Spaltprodukte ermittelt und eine Diskrepanz der Retentionswerte von Spaltprodukt und instabiler Struktur feststellt. Stofflich speichern kann man auch, indem die den Trennprozeß verlassenden Stoffe durch Adsorption aus dem Trägergasstrom herausgeholt werden. Das hat u.a. den Vorteil, daß man unvorstellbar geringe Stoffmengen anschließend manipulieren kann. Auf diese Weise können z.B. noch 10^{-10} g Produkt, welche auf einem Körnchen Kieselgel niedergeschlagen sind, angefaßt, transportiert, chemisch behandelt, physikalisch untersucht werden.

Sehr elegant ist es, diese Adsorption auf einer Dünnschichtplatte vorzunehmen. Das hat den Vorteil, daß anschließend an die stoffliche Speicherung der getrennten Bestandteile eines Gemisches ein weiterer chromatographischer Trennprozeß angeschlossen werden kann, der wiederum zu stofflich gespeicherten Individuen führen kann, die schließlich mit Hilfe physikalischer oder chemischer Methoden auf der Dünnschichtplatte erfaßt werden und erkannt werden können.

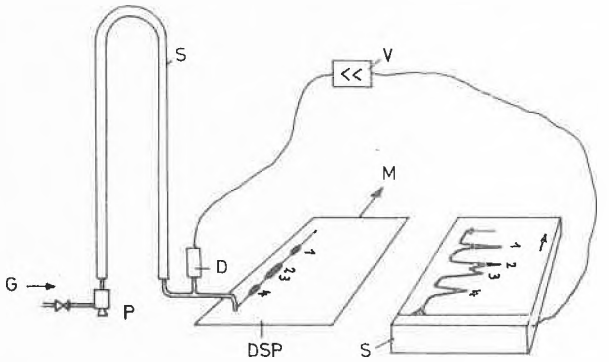


Abb. 3. Prinzip der direkten Kopplung Gas-Chromatographie/Dünnschicht-Chromatographie. G = Trägergas, S = Trennsäule, P = Probengeber, D = Flammenionisationsdetektor, DSP = Dünnschichtplatte, M = die Platte ziehender Motor, S = GC-Schreiber

Abb. 3 zeigt, wie in diesem Falle ein Gas-Chromatograph, eine gas-chromatographische Trennsäule mit einer Dünnschichtplatte gekoppelt werden kann, und die anschließenden Bilder zeigen, was man mit dieser Art sehr einfacher direkter Kopplung von stofftrennenden und zum Teil strukturerkennenden Verfahren erreichen kann.

Abb. 4 gibt zunächst apparative Einzelheiten an, wie der Ausgang der gas-chromatographischen Trennsäule mit der Dünnschichtplatte über einen 0,5 mm starken Luftspalt indirekt zum Kontakt gebracht werden muß.

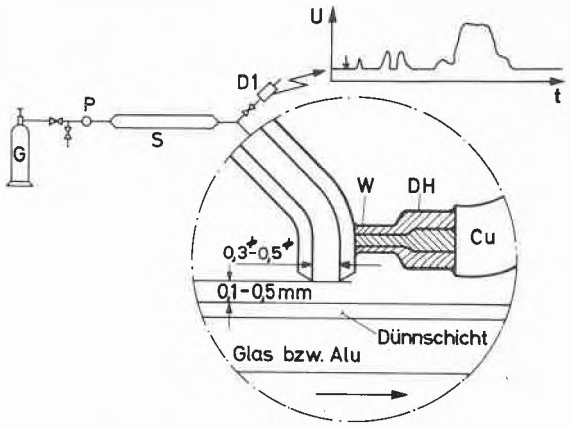


Abb. 4. Einzelheiten der Kopplungsstelle Gas-Chromatograph/Dünnschichtplatte. *G*, *P* und *S* siehe Abb. 3, *D1* = Detektor, *W* = «Wurzelheizung» (verengter Abschnitt der Direktstromzuleitung aus dem gleichen Rohrmaterial, aus dem die Gas- und Komponentenzuleitung zur Dünnschichtplatte besteht), *DH* = Direktheizung, *Cu* = Kupferzuleitung

Die aus der gas-chromatographischen Säule mit dem Trägergas austretenden Substanzen strömen auf diese Weise direkt auf die adsorptionsaktive Dünnschicht und werden dort in einer Ausbeute von 50 bis bestenfalls 80% niedergeschlagen, wenn die herrschenden Temperaturen an das Adsorptionsverhalten der Platte und des Stoffes entsprechend angepaßt sind.

Abb. 5 erläutert nun die weiteren Schritte. Das in Form eines ungleichförmigen Striches niedergeschlagene

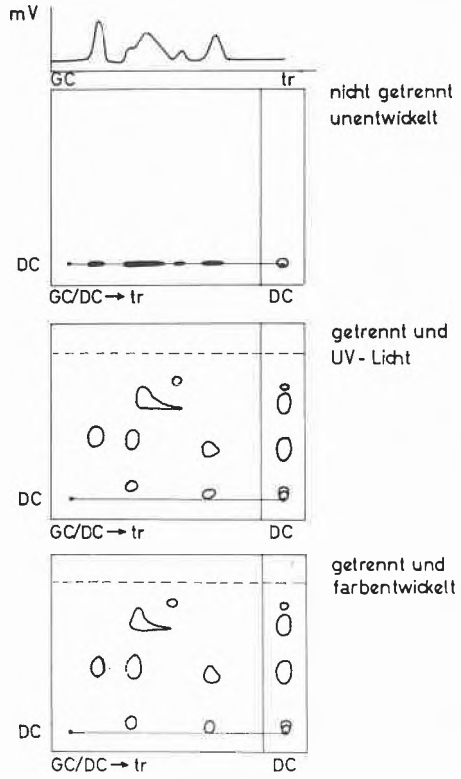
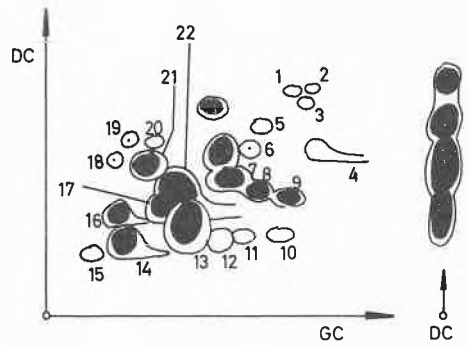


Abb. 5. Arbeitsschritte bei der Direktkopplung Gas-Chromatograph (GC)/Dünnschichtplatte (DC)

und somit stofflich gespeicherte Gas-Chromatogramm wird in der Dünnschicht nach den üblichen Methoden der Dünnschicht-Chromatographie entwickelt, d.h. mit Laufmitteln chromatographisch aufgetrennt. Danach wird unter Einsatz von UV-Licht oder mit Hilfe von spezifisch reagierenden Nachweissubstanzen sichtbar gemacht. An Informationen besitzen wir jetzt den primär erhaltenen gas-chromatographischen Retentionswert, den sekundär erhaltenen dünnschicht-chromatographischen R_f-Wert und die durch spezifische Farbreaktion oder auf andere Weise erhaltene chemische Information über die stofflich gespeicherten Substanzen. Zweckmäßig läuft neben den gas-chromatographisch aufgetragenen Substanzen ein Dünnschicht-Chromatogramm der zu untersuchenden Ausgangssubstanz. Eine solche Doppelanalyse liefert weitere Informationen durch Vergleich.



	a)	b)
1	graublau	grau
2	graublau	grau
3	graublau	grau
4	grau	blaugrau
5	rotviolett	rotviolett
6	unsichtbar	gelb
7	eisblau	blau
8	eisblau	rosa, 2 Flecken erkennbar
9	eisblau	blau
10	himmelblau	violett
11	himmelblau	blaugrau
12	gelborange	gelborange
13	himmelblau	himmelblau
14	eisblau	rotviolett
15	blaugrau	rotviolett
16	violett	rotviolett
17	violett	rotviolett
18	unsichtbar	gelb
19	unsichtbar	gelb
20	rotviolett	violett
21	violett	dunkelblaugrau
22	violett	violett

Abb. 6

Abb. 6 zeigt einen etwas schwierigen Anwendungsfall. Analysiert wurde ein enger Destillatschnitt hochsiedender Phenole. Die Gas-Chromatographie/Dünnschicht-Chromatographie-Kopplungsaufnahme zeigt eine Ansammlung von in der Hauptsache blau bis violett anfärbbaren Flecken. Dazwischen sind einige weniger gelbe Flecken zu erkennen. Um nun den Informationsgehalt

einer solchen analytischen Aussage weiter zu erhöhen, wird mit der Methode des Farbumschlags auf dem gleichen Dünnschicht-Chromatogramm eine veränderte Färbung erzeugt. Die entstehenden Farbänderungen sind in der Bildunterschrift angegeben. Man kann sich gut vorstellen, daß in diesem komplizierten Stoffgemisch eine interessierende Komponente, z. B. eine schwefelhaltige Verbindung, hochselektiv nachgewiesen werden kann, indem mit einem schwefelselektiven Reagens auf der Dünnschichtplatte eine gewünschte Farbreaktion erzeugt wird.

Das Verfahren der direkt gekoppelten Anwendung von Gas-Chromatographie und Dünnschicht-Chromatographie ist aber auch ein ganz ausgezeichnetes Kontrollverfahren für die Richtigkeit der analytischen Aussagen beider Methoden. *Abb. 7* z. B. zeigt, welche Informationen erhalten werden, wenn eine gewünschte Trennung

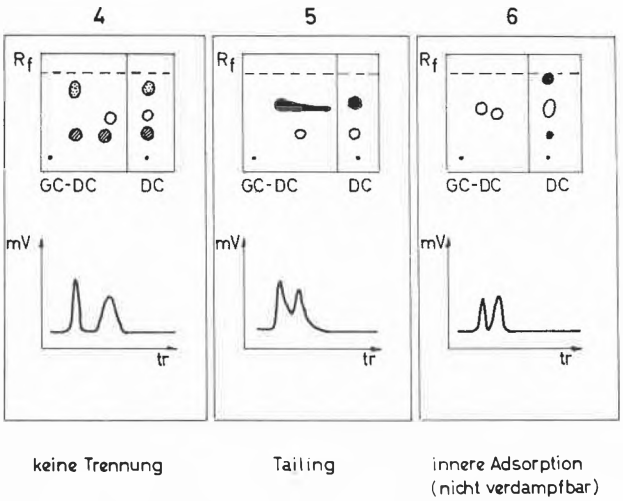


Abb. 7. Aussagen der Direktkopplung GC/DC. Man erkennt mangelnde Trennung des einen oder des anderen Verfahrens und Ursachen von Störungen

mit Hilfe der Gas-Chromatographie nicht vollständig gelungen ist. Wenn im Dünnschicht-Chromatogramm mehr Substanzflecken auftauchen, als im Gas-Chromatogramm Peaks aufgezeichnet worden sind, dann können entweder einzelne Stoffe im Gas-Chromatogramm ungetrennt geblieben sein, oder aber sie waren nicht verdampfbar und sind so analytisch nicht erfaßt worden. Zeigt die Kopplungsanalyse GC/DC insgesamt mehr Flecken als die reine dünnschicht-chromatographische Analyse, dann bedeutet dies, daß auch die Trennkraft der reinen dünnschicht-chromatographischen Analyse durch Kopplung übertroffen worden ist. Aus der Form der Flecken auf der Kopplungsplatte erkennt man auch genau, welcher Stoff ein ideales und welcher Stoff ein nichtideales Verhalten bei der gas-chromatographischen Eluierung zeigte.

Abb. 8 verdeutlicht Kontrollmöglichkeiten über stoffliche Veränderungen, die bei der Analyse auftreten kön-

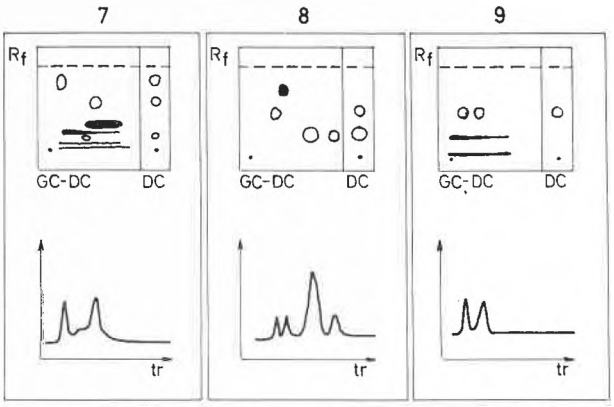


Abb. 8. Aussagen der Direktkopplung GC/DC (siehe Abb. 7)

nen, z. B. Zersetzungsreaktionen in der Trennsäule oder im Probengeber oder in den Kopplungsteilen zwischen der gas-chromatographischen Säule und der dünnschicht-chromatographischen Platte. Diese Möglichkeiten der Selbstkontrolle eines analytischen Verfahrens sind außerordentlich wertvoll. Sie liefern die Informationen, um systematische Fehler bei der Analyse ausschalten zu können. Bekanntlich kann man systematische Fehler nur außerordentlich schwer bei der analytischen Tätigkeit feststellen, wenn sie kompliziertere Gründe haben als nur eine fehlerhafte Eichung.

Die stoffliche Speicherung, die bei diesem Verfahren der GC/DC-Kopplung angewendet wird, hat natürlich auch Nachteile. Unter anderen jenen, daß dabei instabile Strukturen zerstört oder verändert werden. Daher ist es oftmals von Vorteil, den Trennprozeß mit solchen Verfahren direkt zu koppeln, bei denen unmittelbar und ohne störenden Zeitverlust die Strukturinformation geliefert wird.

Dies gelingt durch Kopplung eines Gas-Chromatographen mit einem schnellen Massenspektrometer[1].

Zum 6. Internationalen Symposium über Gas-Chromatographie, Rom 1966, hat S. R. Lipsky[2] über die direkte Kopplung Gas-Chromatograph/hochauflösendes Massenspektrometer vorgetragen.

Das gleiche Thema wird von einem Arbeitskreis in der Fachgruppe für Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker intensiv in regelmäßigen Treffen behandelt. Zweifellos ist diese Kombination von Analysenverfahren die im Augenblick fruchtbarste. Sie bietet die zur Zeit höchstmögliche Informationsleistung oder anders ausgedrückt: Wenn eine Hochleistungstrennkapillare temperaturprogrammiert ein Vielstoffgemisch in Individuen trennt und direkt an ein erstklassiges Massen-

[1] L. Romander, Vortrag zum 1. Treffen der Schweizerischen Vereinigung für Klinische Chemie, ILMAC, Basel, 20. Oktober 1966.
[2] S. R. Lipsky, W. J. McMurray und C. G. Horvath, *Gas Chromatography 1966*, ed. A. B. Littlewood, Institute of Petroleum, London 1967, S. 299–317.

spektrometer mit hoher Auflösung gekoppelt ist, welches zu jedem gas-chromatographischen Peak ein Massenspektrum liefert, dann braucht das gekoppelte System lediglich eine Stunde zu laufen, um ein bis zwei Fachleute zwei bis drei Wochen lang mit Auswertearbeit zu versorgen.

Im folgenden soll über die Anwendung eines Kleinmassenspektrometers, das als gas-chromatographischer Detektor eingesetzt wurde, berichtet werden. Weiter oben wurde festgestellt, daß man bei der Kopplung einer stofftrennenden Methode mit strukturbestimmenden Verfahren zu berücksichtigen hat, daß die Ermittlung der Struktur Zeit kosten kann. Neben Methoden, welche die gewünschte Strukturinformation unmittelbar liefern, die aber deswegen meistens nur wenig Gehalt hat, unterscheiden wir Methoden, die soviel Zeit zur Ermittlung der Strukturinformationen benötigen, daß man den Trennprozeß anhalten muß. Die Anwendung eines Kleinmassenspektrometers als gas-chromatographischer Detektor kann in zwei Varianten erfolgen: durch Registrierung der Ionenstromstärke auf konstanter Masse, wobei die Strukturinformation sofort anfällt, und durch Registrierung des gesamten Massenspektrums, was mehrere Minuten Zeit erfordert.

Als Detektor wurde das Kleinmassenspektrometer Typ GD150D der Krupp Meß- und Analysentechnik, Bremen, eingesetzt, ein Gerät, das usprünglich für klinische Untersuchungen entwickelt wurde und zugleich vier Ionenströme unterschiedlicher Massen registrieren kann. Bei der Anpassung als Detektor für gas-chromatographische Zwecke ergab sich, daß die vier Ionenströme auf unterschiedliche Massenzahlen eingestellt werden können, z.B. auf die Massen 45, 40, 31 und 26. Enthält das zu untersuchende Produkt z.B. Alkohole, dann wird der massenspektrometrische Vierfachdetektor auf der Massenzahl 31 besonders intensive Signale liefern, weil bei der Ionisation der in die massenspektrometrische Ionenquelle eintretenden Alkohole die Struktur CH_2OH mit der Masse $14+17=31$ als charakteristisches Bruchstück auftreten wird. Das Massenspektrometer ist im übrigen der einzige gas-chromatographische Detektor, dessen Selektivität gezielt eingestellt werden kann. *Abb. 9*

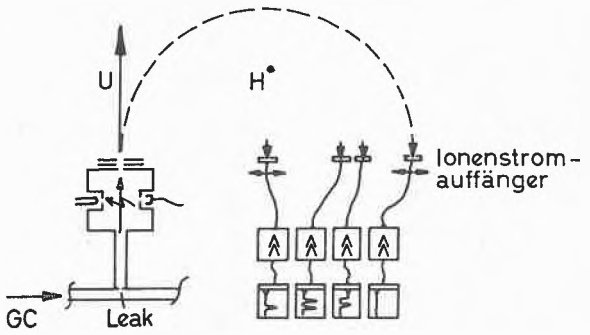


Abb. 9. Prinzipieller Aufbau des 4fach messenden Kleinmassenspektrometers GD150D (Krupp-MAT). GC = ankommender Peak aus der Trennsäule des Gas-Chromatographen, U = Beschleunigungsspannungsfeld, H = Magnetfeld quer zum Feld U

soll das instrumentelle Prinzip des Kleinmassenspektrometers mit vier Ionenstromauffängern darstellen. Auf die Möglichkeiten und die Vorteile, die die Anwendung eines solchen Ionenstrommassendetektors in der Gas-Chromatographie bietet, hat HENNEBERG[3] schon 1959 hingewiesen. *Abb. 10* soll einen einfachen Anwendungsfall wiedergeben. Man weiß, daß das Herz einer gaschromatographischen Apparatur die Trennsäule ist und daß das Trennsäulenmaterial entscheidend bestimmt, ob eine analytische Trennung vollständig gelingt und ob sie ohne Veränderung der analysierten Stoffe möglich ist. Inzwischen hat sich Porapak, ein sehr poröses, aus hochvernetztem Polystyrol bestehendes Trennmaterial, in der Praxis der Gas-Chromatographie mit überraschendem Erfolg eingeführt. Jede neue Trennsäule erfordert aber die Aufnahme zahlreicher Eichmessungen, damit man bei weiterer Anwendung voraussagen kann, an welcher Stelle im Chromatogramm welche Arten und welche Molekülgrößen von Verbindungen liegen.

Wir koppelten eine solche Porapak-Trennsäule mit dem Kleinmassenspektrometer GD150D, dessen Ionenstromauffänger auf die Massenzahlen 40, 30, 27 und 26 eingestellt wurden. Zur Untersuchung kam ein Kohlenwasserstoffgasgemisch, von dem wir lediglich wußten, daß es außer Methan alle C_2-, C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe enthalten sollte. Immerhin sind das wenigstens 27 unterschiedliche Komponenten, die *cis-*, *trans*-Isomeren nicht mitgerechnet. Da Porapak nach einem völlig anderen Mechanismus die Stoffe trennt, als das sonst bei der Gasverteilungs- oder Gasadsorptions-Chromatographie üblich ist, und wir über diesen Trennmechanismus noch viel zu wenig wissen, ist es zur Zeit nicht möglich, sichere Voraussagen zu machen. Es ist also erforderlich, die Lage jeder einzelnen Komponente im Chromatogramm bei unterschiedlichen Temperaturen sorgfältig aufzunehmen. Dazu müßte man 27 Eichgase oder aber eine ganze Reihe sorgfältig quantitativ zusammengesetzter Testgasgemische besitzen und dann mit den Testmessungen beginnen. *Abb. 10* zeigt, welche Information zugleich an fünf Kompensationsschreibern gewonnen werden kann, wenn man auf einen Schreiber das Signal eines Flammenionisationsdetektors, der an das Ende der gas-chromatographischen Trennsäule angeschlossen ist, und auf vier andere Schreiber die Signale des Vierfachmassenspektrometers aufschaltet.

Bekanntlich gibt es eine schon recht umfangreiche Sammlung von Massenspektren. Diese Spektrensammlung hilft bei der qualitativen Analytik. Ein solches Massenspektrum gibt an, mit welcher Häufigkeit die verschieden schweren Bruchstücke eines Moleküls im Spektrometer entstehen, wenn das betreffende Molekül mit einer bestimmten Energie, z.B. mit 70 meV, in einer bestimmten Art Ionenquelle ionisiert wird. Wir haben für unsere Zwecke des Massenstromdetektors die

[3] D. HENNEBERG, *Gas Chromatography 1960*, ed. R.P.W. SCOTT, Butterworths, London 1960, S. 129–30.

i_M abs					
$M = 26$	2,64	2,74	1,50	1,15	3,60
$M = 27$	12,11	10,00	0,23	0,25	9,29
$M = 30$	0,68	–	–	–	–
$M = 40$	0,77	7,54	31,44	33,51	7,79

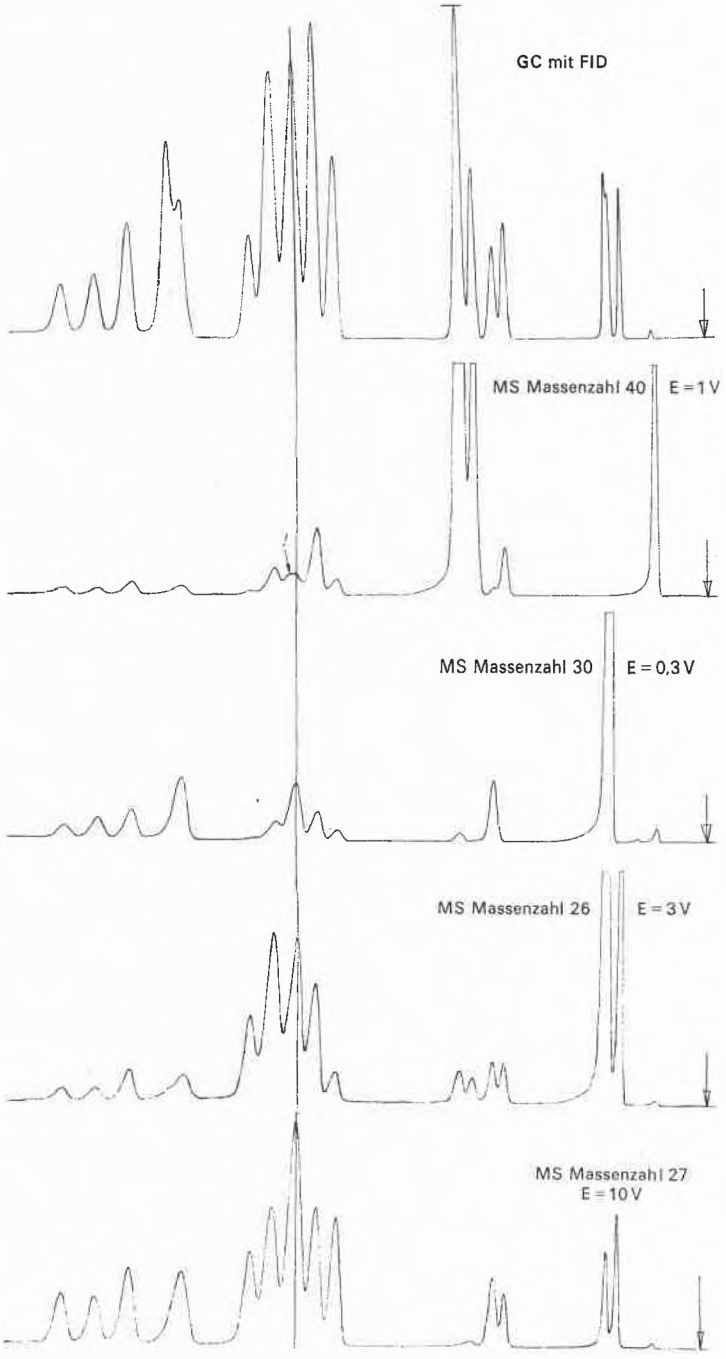


Abb. 10. Gas-Chromatogramm und Konstantmassenchromatogramm, zum Teil zeitlich parallel aufgenommen, zum Teil bei einem zweiten Analysengang registriert. Oberster Kurvenzug: Gas-Chromatogramm, FID-Signal eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 C-Atomen, zweiter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 40, dritter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 30, vierter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 26, fünfter Kurvenzug: Konstantmassenchromatogramm auf Masse 27 aufgenommen. Diese Aufstellung gibt für die C_3-Kohlenwasserstoffe, welche im Gas-Chromatogramm (oberster Kurvenzug) von rechts gezählt den 5. bis 8. Peak ausmachen, die «absolute» Ionenstromintensität (i_M abs) auf Masse 26, 27, 30 und 40 wieder. Diese Werte werden aus veröffentlichten Massenspektren gewonnen, wenn man auf die Summe der Ionenstromintensitäten als 100 bezieht. Der Wert wird nur deswegen als «absolut» bezeichnet, damit eine Unterscheidung zu den sonst üblicherweise auf den intensivsten Massenpeak = 100 bezogenen Werten möglich ist

Massenspektren so umgerechnet, daß die Summe aller Bruchstückhäufigkeiten 100% beträgt. Dann liefert das Massenspektrum z. B. für Äthan, Äthen und Äthin folgende Werte:

Tabelle A

Bruchstückmasse m/e	Relative Häufigkeit in % der Summe für Äthan	Äthen	Äthin
1	1,2	1,6	
2	0,1	0,2	
12	0,2	0,8	1,8
13	0,5	1,3	4,1
14	1,5	2,4	0,2
15	2,0	0,2	
16			
17			
18			
19			
20			
21			
24	0,3	1,4	4,1
25	1,9	4,5	14,7
26	10,3	23,7	73,0*
27	14,9	24,7	2,0
28	44,7	38,1*	0,2
29	9,7	0,9	
30	11,7*		
31	0,3		
32			

* = Molgewicht

Der Massenstromdetektor war, wie vorhin ausgeführt, auf die Massen 26, 27, 30 und 40 eingestellt. Setzen wir voraus, daß in dem Gasgemisch, das auf die Porapak-Trennsäule aufgegeben wurde, Äthan, Äthen und Äthin in jeweils gleichen Konzentrationen vorkommt, dann wird der Massenstromdetektor auf der Masse 26 ein besonders starkes Signal für Äthin, ein beachtliches Signal für Äthen und ein relativ schwaches Signal für Äthan liefern. Auf der Masse 27 wird das Signal für Äthin nur außerordentlich schwach, das für Äthen dagegen relativ stark und das für Äthan wiederum relativ schwach sein. Somit ist allein durch Vergleich der Informationen, die der gas-chromatographische Detektor liefert, mit den Informationen, die auf der Massenlinie 26 und 27 geliefert werden, vollkommen eindeutig die Lage von Äthan, Äthen und Äthin zu bestimmen. Zweifellos wird diese Art qualitativer Auswertung schon bei den Propan-, Propen-, Propin-, Propadien-, Cyclopropan- und Cyclopropen-Verbindungen größere Schwierigkeiten machen.

Es sei jedoch das Beispiel auch für die C_3-Kohlenwasserstoffe fortgeführt. In *Abb. 10* sind die interessierenden Massenstromintensitäten für die Massen 26, 27, 30 und 40 für Propan, Propen, Propadien, Propin und Cyclopropan angegeben. Bei quantitativem Vergleich der Informationen, die der Flammenionisationsdetektor und die die Massenstromdetektoren auf den angegebenen Massen lieferten, ist auch die Identifikation von Propan, Propen, Propadien und Propin problemlos und rasch zu beendigen. Eine gewisse Schwierigkeit macht die Einordnung der Lage des Cyclopropans. Wir haben mit anderen Methoden festgestellt, daß Cyclopropan in dieser Probe nicht anwesend war. Zweifellos erkennt man aber schon, daß jede Art Kopplungsanalyse um so erfolgreicher ist und um so eindeutiger Endergebnisse liefert, je vollständiger die analytische Trennung mit Hilfe der Trennsäule gelungen ist. Es bedarf daher keiner Diskussion, daß man ein besonders leistungsstarkes identifizierendes Verfahren mit der bestmöglichen Trennsäule koppeln muß oder, richtiger gesagt, mit der bestmöglichen Trennkapillare. Die Kapillar-Gas-Chromatographie ist daher in allen Fällen der Vielkomponentenanalyse als Trennverfahren der klassischen Gas-Chromatographie unbedingt vorzuziehen. Glücklicherweise ist das Massenspektrometer in der Lage, auch bei Kopplung mit einer Trennkapillare die notwendigen qualitativen Informationen zu liefern. Wenn wir nun unser in *Abb. 10* dargestelltes Beispiel weiterverfolgen und versuchen wollten, die Identifikation der weiteren Peaks durch quantitativen Vergleich der einzelnen Detektorinformationen zu beenden, werden wir feststellen, daß die Schwierigkeiten zunehmen. Wir erkennen, daß man eine höhere Informationsdichte benötigt, um nun weitere Aussagen machen zu können. Bis jetzt standen fünf qualitative und quantitative Informationen zur Identifizierung eines jeden Peaks zur Verfügung. Wenn es nun möglich wäre, das Gesamtmassenspektrum der jetzt zu erwartenden C_4-Kohlenwasserstoffe aufzunehmen, dann könnten bis zu fünfzig qualitative und quantitative Informationen je Peak erhalten werden, denn die C_4-Kohlenwasserstoffe haben Molekulargewichte, die bis 58 heranreichen. Ganz zweifellos würden die gewünschten Informationen zu erhalten sein, wenn man nun den Vierfachmassendetektor in die Massenbereiche um 50, 52, 54, 56 und 58 einstellen würde, aber dem sind schließlich technische Grenzen gesetzt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, wenn die Informationserzeugung zur Bestimmung der Struktur einer Verbindung Zeit kostet, den Trennprozeß anzuhalten. Dies geschieht, indem man einfach schlagartig den Eingang der gas-chromatographischen Trennsäule, der ja unter einem bestimmten Trägergasdruck steht, entspannt, den weiteren Zufluß von Trägergas unterbindet und den Ausgang der gas-chromatographischen Trennsäule abschließt. Auf diese Art und Weise werden die in Wanderung befindlichen gas-chromatographischen Peaks in der Trennsäule angehalten. Sie diffundieren überraschenderweise nicht sonderlich stark auseinander und ineinander.

Welche Verhältnisse bei dieser Art der unterbrochenen gas-chromatographischen Analyse, der sogenannten Intervalltechnik, herrschen, zeigen die Bilder 11 bis 13. *Abb. 11* erläutert das Prinzip der Intervallkopplung. Man verwendet drei Magnetventile, die elektrisch so geschaltet werden, daß die notwendige schlagartige Abstoppung der Gaszuführung, die Entspannung der Trennsäule in Richtung Eingang und das schlagartige Ab-

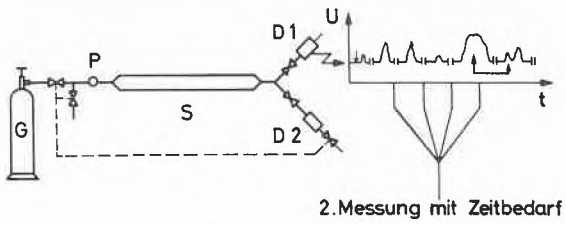


Abb. 11. Prinzip der Intervallkopplung. *G*, *P*, *S* und *D* siehe Abb. 3. Das Detektionssystem *D2* enthält nach der Gesamtretentionszeit t_{dr} *i* den Peak *i*. In diesem Augenblick wird der Trägergasfluß durch Schließen des Ventiles an der Gasbombe *G* gestoppt, der Gasdruck im Trennsystem *S* durch Öffnen des zweiten Ventiles in *T*-Stellung zum ersten Ventil entspannt und somit die Wanderung weiterer Peaks im Trennsystem unterbunden. Das am Gasausgang des Detektionssystem *D2* befindliche dritte Ventil wird zur gleichen Zeit so lange geschlossen gehalten, bis der Meßvorgang (IR-Spektrum, MS-Spektrum usw.) in *D2* beendet ist. Alle drei Ventile werden momentan elektrisch betätigt

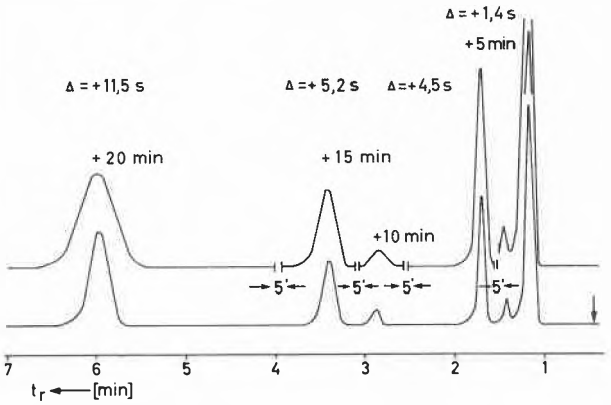


Abb. 12. Peakverbreiterung bei Anwendung der Intervalltechnik. Die Zahlenangaben in Minuten mit positivem Vorzeichen geben an, wie lange Zeit der Trägergasstrom gestoppt wurde

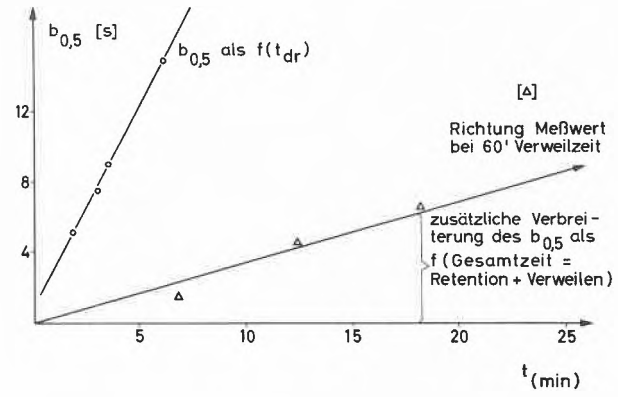


Abb. 13. Peakverbreiterung in Abhängigkeit von der Retentionszeit [als $b_{0,5} = f(t_{dr})$ angegeben; $b_{0,5}$ = Peakbreite in halber Höhe, t_{dr} = Gesamtretentionszeit] = oberer Kurvenzug. Der untere Kurvenzug gibt die zusätzliche Peakverbreiterung in Abhängigkeit von der gesamten Verweilzeit in der Trennsäule wieder. Der Vergleich beider Kurvenzüge lehrt: Die relative zusätzliche Peakverbreiterung durch Verweilen in der Trennsäule bei ruhendem Trägergas, hervorgerufen durch reine Diffusion in der Gasphase, beträgt hier etwa + 15% rel.

sperren des Trennsäulenausgangs möglich ist. *Abb. 12* vergleicht ein Gas-Chromatogramm, das ohne jede Unterbrechung durchgefahren wurde, mit dem gleichen Gas-Chromatogramm, das insgesamt viermal mit Intervallen von 4 bis 11 min angehalten worden ist. Man erkennt, daß die zu erwartende Peakverbreiterung gering ist. In *Abb. 13* schließlich wird dieser Vorgang der zusätzlichen Verbreiterung durch Verweilen quantitativ verglichen mit der Peakverbreiterung, die sowieso bei der isothermen Gas-Chromatographie als Folge der Retention in der Trennsäule auftritt. Bei der isothermen Intervalltechnik beträgt die zusätzliche Verbreiterung durch Verweilen lediglich etwa 15 bis 20% der ursprünglichen Peakbreite. Das bedeutet: Mit einer 20- bis 30prozentig längeren oder besser trennenden Trennsäule läßt sich ein gleich gutes Chromatogramm bei der Intervalltechnik erzielen, das sonst bei der ununterbrochenen isothermen normalen gas-chromatographischen Analyse entsteht. Auf diese Weise gewinnen wir die notwendige Zeit zur Erzeugung der Strukturinformationen.

Abb. 14 zeigt nun, wie man in fünf Fällen die Intervalltechnik bei der direkten Kopplung einer gepackten Trennsäule mit einem Kleinmassenspektrometer anwenden kann, um nun die notwendige Informationsdichte zu erreichen, die vorher ohne Anwendung der Intervalltechnik nicht erzielt werden konnte.

Das Kleinmassenspektrometer liefert demnach mit einer geringen Informationsdichte Strukturinformationen, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht, indem die Intervalltechnik angewendet wird.

Ebenfalls unmittelbar können Strukturinformationen geliefert werden, wenn nur nach der Anwesenheit von Elementen oder funktionellen Gruppen oder summarischen spezifischen Atom- oder Moleküleigenschaften gefragt wird. Solche Eigenschaften werden mit Hilfe spezifischer Detektoren erfaßt, deren Zahl ständig im Anwachsen begriffen ist. Es gibt elementspezifische Detektoren, welche z.B. nur auf Halogene, auf Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Silicium ansprechen. Es gibt funktionsspezifische Detektoren, welche nur basische, saure, reduzierende oder oxydierende Eigenschaften anzeigen. Schließlich gibt es spezielle Detektoren, welche den Grad des Elektroneneinfangs, die Verbrennungswärme, das Molekulargewicht oder den Sauerstoffbedarf bei der totalen Verbrennung ermitteln. Ferner gibt es stoffliche Individualdetektoren; sie zeigen die Anwesenheit einer ganz bestimmten Verbindung hochspezifisch an.

In diesem Zusammenhang sei der Nachweis der Radioaktivität genannt. Besteht der Detektor z.B. aus einer Meßanordnung, die spezifisch auf z.B. β-Strahlen anspricht, dann ist eine in dieser Weise hochspezifische Detektion möglich. Es sei aber betont, daß die spezifischen Detektoren nur Teilinformationen liefern, die höchstens durch zusätzliche volle Ausnuztung gas-chromatographischer Retentionswerte und mit Hilfe von Relativauswertung und viel Erfahrungsmaterial schließ-

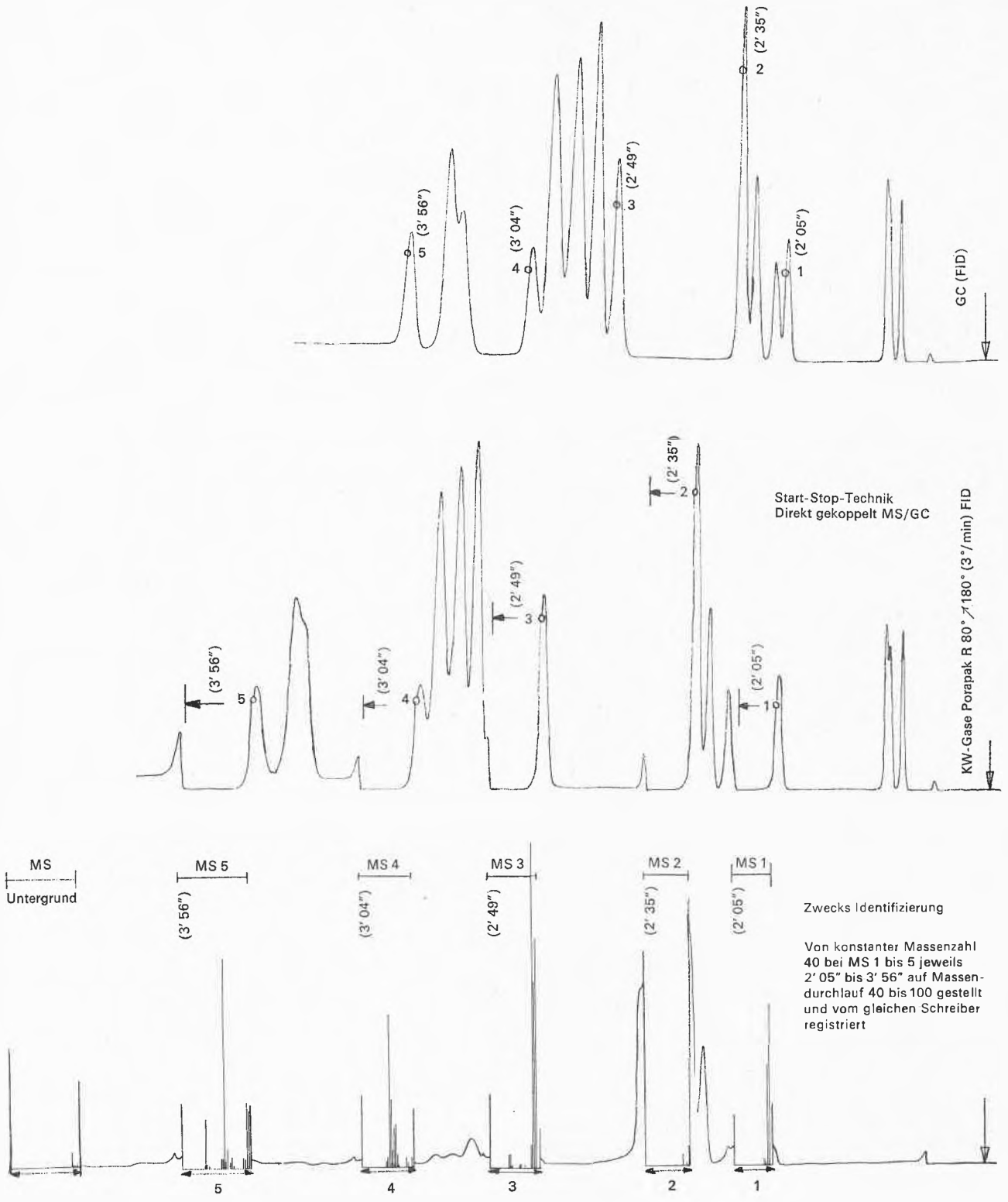


Abb. 14. Gas-Chromatogramm und Massenspektren an Peaks, welche durch die Intervalltechnik ausreichend lang einem langsam arbeitenden, direkt gekoppelten Kleinmassenspektrometer angeboten werden können. Stoffbeispiel wie in Abb. 10

lich zu einer Struktureinkreisung bei unbekannten Stoffen führen. Natürlich ist auf diese Weise die Strukturwiedererkennung, also die Identifikation bekannter Stoffe, möglich. Zur totalen Strukturaufklärung reicht eine solche Methodik aber nicht aus. Die Informationsdichte ist normalerweise zu gering. Dennoch ist die Kopplung strahlungsmessender Methoden mit der Gas-Chromatographie ein außerordentlich nützliches Verfahren, auf dessen Leistungsfähigkeit vor allem F. DRAWERT und Mitarbeiter[4] hinweisen. DRAWERT nennt dieses Methodenteam Radio-Gas-Chromatographie. Mit seiner Hilfe lassen sich durch Einsatz radioaktiver Leitisotope (z.B. ^{14}C, ein niederenergetischer Betastrahler mit 0,155 meV Energie und 5568 Jahren Halbwertszeit oder ^{3}H, ein niederenergetischer Betastrahler mit 0,018 meV Energie und 12,3 Jahren Halbwertszeit) Stoffumwandlungen, Stofftrennungen, Stoffanreicherungen, Reaktionswege, Umsatz, Stoffwechselvorgänge und Stoffwechselleistungen mit hoher Zuverlässigkeit erfassen. Bezüglich der Zuverlässigkeit stellten JORDAN und LYKOUREZOS[5] fest, daß ^{14}C und ^{3}H im Proportionalzählrohr in der Gasphase im Bereich der in der Gas-Chromatographie üblichen Menge mit einer Standardabweichung von $\pm 1\%$ rel. erfaßt werden können. Zwar sind Tracermethoden längst ein Mittel zur analytischen Aufklärung, aber ganz zweifellos ist die direkte Kopplung mit einem Stofftrennverfahren, wie es bei der Radio-Gas-Chromatographie vorliegt, eine neue analytische Qualität, die insbesondere bei der Untersuchung komplizierter Stoffwechselvorgänge brauchbare Informationen liefert. Wie bei der direkten Kopplung der Gas-Chromatographie mit der Dünnschicht-Chromatographie ist auch hier das Methodenteam besonders zur Selbstüberwachung, d.h. zur Auffindung systematischer Analysenfehler und damit zur Sicherung des analytischen Ergebnisses, geeignet. Sonst nicht erkennbare systematische Fehler der gas-chromatographischen Trennsäule, so z.B. das gefürchtete stoffliche «Gedächtnis», sind quantitativ meßbar. Es kann festgestellt werden, unter welchen Bedingungen und bei welchem Material Trennsäulen Stoffe irreversibel zurückhalten. Ist vor oder hinter die gaschromatographische Trennsäule eine chemische Reaktionseinheit geschaltet, so ist die Vollständigkeit des Reaktionsablaufes mit Hilfe der Strahlungsbilanz exakt zu ermitteln. In vielen Fällen liefert das Kernresonanzspektrometer Strukturinformationen, die auf andere Weise nicht gewonnen werden können. Um die direkte Kopplung der Gas-Chromatographie mit dem Kernresonanzspektrometer bemüht man sich intensiv. Ein entscheidender Erfolg ist noch nicht bekanntgeworden. Bislang wird nur die indirekte Kopplung angewendet, bei der Stoffe, die gas-chromatographisch oder auf andere Weise chromatographisch getrennt wurden, zunächst einmal präparativ gewonnen werden müssen.

Für die Erfassung vieler funktioneller Gruppen ist das Infrarotspektrometer zweifellos am leistungsfähigsten, jedoch kostet die Aufnahme des Infrarotspektrums um so mehr Zeit, je höher der Informationsgehalt sein soll. Klassische IR-Spektrometer erfordern zudem Meßküvetten, deren Volumen meist erheblich größer ist, als es für eine trennstarke gas-chromatographische Säule zuträglich ist. Ein großes Meßvolumen in der IR-Meßküvette kann z.B. einen gas-chromatographisch getrennten Peak mit einem anderen in der gleichen Gasphase wieder vereinigen, so daß der gesamte Trennaufwand zwischen diesen beiden Peaks umsonst war. Daher bemüht man sich intensiv, Küvetten mit einem möglichst großen Verhältnis von Lichtweg zu Volumen zu entwickeln, welche bis oberhalb 300 °C beheizbar sind, welche ferner totvolumenfreie Anschlüsse besitzen und ein minimales Gesamtvolumen aufweisen. Die zur Zeit offenbar leistungsfähigste Ultramikrogaszelle von Beckman hat ein Lichtweg/Volumen-Verhältnis von 20. Trotz allen Erfolgen der GC/IR-Direktkopplung, auf die kürzlich R.P.W. SCOTT[6] zum 6. Internationalen Symposium in Rom 1966 verwies, muß hervorgehoben werden, daß das klassische Infrarotspektrometer eine vergleichsweise zu geringe Empfindlichkeit und eine relativ lange Aufnahmezeit besitzt und daß die bei der Direktkopplung anfallenden IR-Spektren von Gasen bzw. Dämpfen nicht in den üblichen Spektrensammlungen zu finden sind.

Abb. 15 zeigt Einzelheiten, wie sie bei der Kopplung Gas-Chromatograph/Infrarotspektrometer auf Basis der

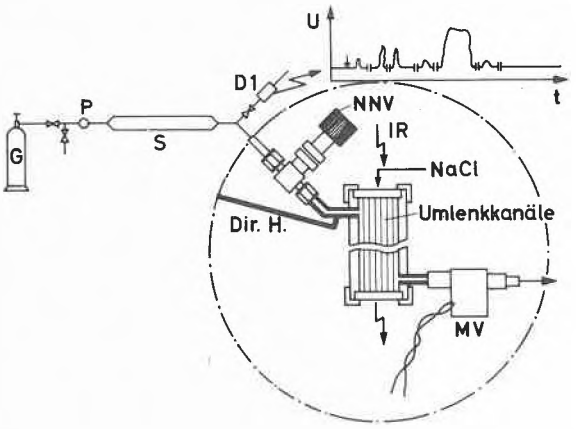


Abb. 15. Einzelheiten der Kopplungsstelle Gas-Chromatograph/Infrarotspektrometer. *G*, *P*, *S*, *D1* wie in Abb. 3, *NNV* = Nupro-Nadelventil mit kleinstem Totvolumen, beheizbar, *MV* = Auf/Zu-Magnetventil, *IR/NaCl* = beheizte IR-Küvette mit Umlenkkanälen

[4] F. DRAWERT, *Chemie-Ing.-Techn. 35* (1963) 853–5; F. DRAWERT, *Archiv für technisches Messen*, Januar 1966, Lieferung 360, R 8 bis R 10; F. DRAWERT, A. RAPP und H. ULLEMEYER, *Chemiker-Ztg./Chem. App. 88* (1964) 379–84; s. a. F. CACACE, *Nucleonics 19* (1961) Nr. 5, 45–50; F. CACACE, R. CIPOLLINI und G. PEREZ, *Anal. Chem. 35* (1963) 1348–52.

[5] P. JORDAN und P.A.P. LYKOUREZOS, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes 16* (1965) 631–44.

[6] R.P.W. SCOTT, I.A. FOWLIS, D. WELTI und T. WILKINS, *Gas Chromatography 1966*, ed. A.B. LITTLEWOOD, Institute of Petroleum, London 1967, S. 318–336.

klassischen Arbeitsweise beachtet werden sollten. Die Intervalltechnik anzuwenden, ist unumgänglich notwendig. Auch die sogenannten ganz schnellen Infrarotspektrometer verlieren viel an Informationsrichtigkeit, wenn nicht genügend Zeit zur Aufnahme des Infrarotspektrums zur Verfügung steht. Zweifellos sind in der letzten Zeit in Entwicklungslaboratorien und von Geräteherstellern sowohl verbesserte Küvetten als auch immer schnellere Infrarotspektrometer mit immer besserer Auflösung geschaffen worden. Aber dennoch bleibt die klassische IR-Technik an die Kopplung mit gepackten Trennsäulen gebunden. Wir wissen, daß gerade diese Begrenzung eine besondere Schwäche ist.

S. BEHRENDT[7] verwies vor zwei Jahren auf die theoretische Möglichkeit, mit Hilfe eines Infrarotmikrospektrometers an einem aus einer gas-chromatographischen Trennkapillare austretenden Molekularstrahl das Infrarotspektrum mit hoher Geschwindigkeit zu vermessen. Man kann mit großem Interesse die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet verfolgen. Vielleicht gelingt es in der Praxis, diese theoretisch vorausgesagte Möglichkeit zu verwirklichen. Dann allerdings würden wir eine Kombination mit optimalen Eigenschaften besitzen, nämlich die in der Trennschärfe nicht zu schlagende gas-chromatographische Kapillare in direkter Kombination mit einem hochauflösenden Massenspektrometer und einem ultraschnellen Mikroinfrarotspektrometer. Die dann gelieferte Informationsdichte wird wohl in nahezu allen Fällen ausreichen, qualitative und quantitative Vollanalysen durchzuführen. Wir hätten dann eine der beiden schwierigen Aufgaben gelöst, die eingangs genannt wurden.

Die Vollanalyse im Spurenbereich ideal zu verwirklichen, bleibt wohl den nächsten Jahren oder Jahrzehnten vorbehalten.

Zur wirtschaftlichen Erledigung einer Vollanalyse ist in der nächsten Zukunft zweifellos der Einsatz von Computern unumgänglich. Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen dazu, über die K. JONES[8] anläßlich des 6. Symposiums über Gas-Chromatographie in Rom berichtete, haben gezeigt, daß allein schon am Ende einer gas-chromatographischen Analyse Computer die analytische Auswertearbeit überraschend stark verbilligen können. Um so mehr gilt dies für die Kombination von stofftrennenden und strukturaufklärenden Verfahren.

Die Möglichkeiten, die in der direkten Kopplungsanalytik insgesamt liegen, sollen durch die Blockschaltbilder (Abb. 16 und 17) zusammengefaßt dargestellt werden.

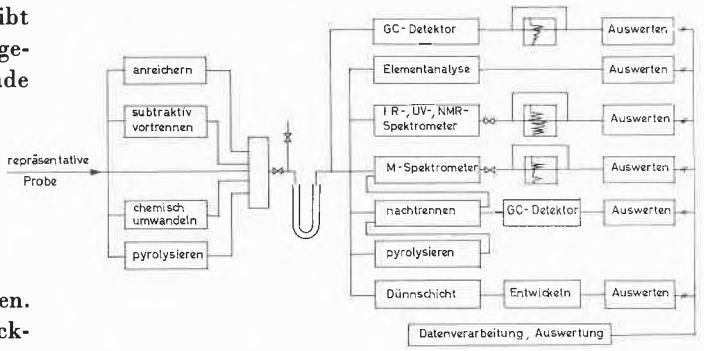


Abb. 16. Arbeits-, Kopplungs- und Auswertemöglichkeiten bei vorheriger Stofftrennung in gepackten gas-chromatographischen Säulen; Spurenanalytik

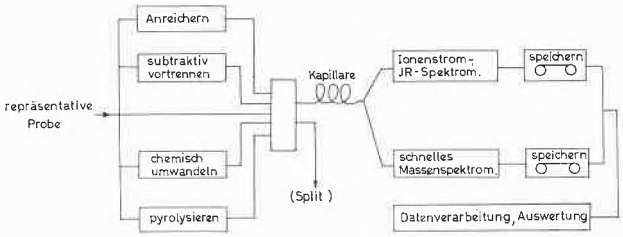


Abb. 17. Arbeits-, Kopplungs- und Auswertemöglichkeiten bei vorheriger Stofftrennung in Trennkapillaren (Dünnfilm- und Dünnschichtkapillaren); Analyse von Vielkomponentengemischen

Abschließend sei der Wunsch an die Gerätehersteller gerichtet, bei der Konzeption analytischer Instrumente an die Möglichkeiten und Vorteile der direkten Kopplungsanalyse zu denken und demzufolge Ein- und Ausgänge der Instrumente sowie die äußere Form entsprechend zu gestalten. Es sei betont, daß in sich gekoppelte Geräte, z. B. GC- in MS-Geräten, nicht die ideale apparative Endstufe darstellen, da dann schon wieder die Kopplung, z. B. mit einem Säulenchromatographen oder einem UV-Spektrometer, nicht mehr (ohne Schwierigkeiten) gelingt.

[7] S. BEHRENDT, *Nature 201* (1964) 70.

[8] K. JONES, A. O. MCDOUGALL und R. C. MARSHALL, *Gas Chromatography 1966*, ed. A. B. LITTLEWOOD, Institute of Petroleum, London 1967, S. 376–392.