

Physikalisch-Chemisches Praktikum für Anfänger

Versuch A14: Grundlagen der Gaschromatographie

Wichtig: Zu diesem Versuch bitte einen USB-Stick mitbringen

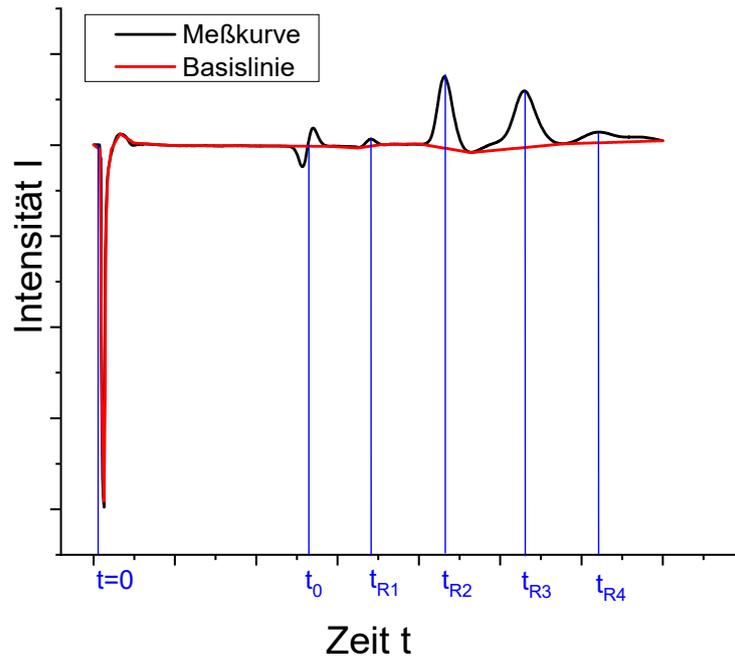
1. Einleitung

Die Gaschromatographie ist neben Destillation und Extraktion eines der wichtigsten thermischen Trennverfahren und stellt eine empfindliche Methode zur Identifizierung und Analyse der Komponenten von Stoffgemischen dar. Anwendung findet die Gaschromatographie unter anderem in der Analytik von Agrar- und Fleischprodukten, in der Untersuchung von Arzneimitteln, Erdölkomponenten wie auch in der Umweltanalytik. Die enorme Bedeutung der Chromatographie in der Chemie wurde durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1952 an zwei Pioniere der Verteilungs-Chromatographie Archer J. P. Martin und Richard L.M. Synge, deutlich gemacht.

2. Theoretische Grundlagen

Die Trennung einzelner Komponenten eines Gemisches erfolgt in einer Trennstrecke (Säule), die aus einer stationären Phase besteht. Das Gemisch als Bestandteil einer mobilen Phase (Gemisch im Trägergas) durchströmt die stationäre Phase. Die Wechselwirkung der Moleküle der mobilen Phase mit den Bestandteilen der Säule ist molekulspezifisch und führt zu unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten der transportierten Komponenten. Die Moleküle des Gemisches pendeln zwischen den Phasen hin und her und weisen damit unterschiedliche Verweilzeiten in der stationären Phase auf. Die verlängerten Verweilzeiten sind durch thermodynamische Gleichgewichte zwischen den Gas- und Festphasen geprägt (Adsorption/Desorption) und damit von der Temperatur der Gas/Fest-Grenzfläche abhängig. Diese Tatsache drückt sich durch messbar unterschiedliche Verzögerungen im Transport der einzelnen Komponenten des Gemisches aus. Diese Verzögerung bezeichnet man als chromatographische Retention. Die unterschiedlichen Retentionszeiten in der stationären Phase sind durch die freie Gibbssche Enthalpie des Verzögerungsvorganges (Adsorption/Desorption) bestimmt. Die Zeit, die die Moleküle brauchen, um die Trennstrecke zu durchqueren, nennt man Bruttoretentionszeit. Zwei Komponenten eines Gemisches sind also trennbar, wenn sie sich unterschiedliche Bruttoretentionszeiten haben, was im Umkehrschluss bedeutet, dass sie sich in den Wechselwirkungen mit der stationären Phase unterscheiden. Ihre Trennbarkeit wird durch den sog. Trennfaktor Δ beschrieben ($\Delta = t_1/t_2$, das Verhältnis der Nettoretentionszeiten der beiden Komponenten). Dieser Faktor spiegelt die Verhältnisse aller abgeleiteten Größen wider, z. B. Mengenverhältnisse, Verteilungskoeffizienten, etc.

Die Retentionszeit einer Komponente wird mittels eines Detektors gemessen, der am Ausgang der Säule positioniert ist. Das vorbeiströmende Gas ändert die Temperatur des Detektors, was über die Änderung des Widerstands detektiert werden kann. Wegen der statistischen Natur des molekularen Transports (Diffusionsvorgänge führen zu unterschiedlichen Wegstrecken der Moleküle) zeigt das Messsignal einer transportierten Komponente annähernd Gauß-Form. Die Retentionszeit t_R , die Zeit, zwischen dem Einspritzen der Komponente bis zum Erscheinen des Gauß-Peaks (Maximum) am Detektor, bleibt bei gleichen chromatographischen Bedingungen konstant und ist daher charakteristisch für die untersuchte Komponente. Die Identifizierung einer unbekannt Komponente kann deshalb durch Vergleich der Retentionszeiten mit einem Standard erfolgen.



Das Retentionsvolumen V_R (die Menge der mobilen Phase, die durch das Trennsystem in der Zeit t_R geflossen ist) kann aus der folgenden Relation berechnet werden:

$$1) \quad V_R = t_R F, \text{ wobei } F - \text{konstante Flussgeschwindigkeit (mL/min).}$$

Ein Vergleich der absoluten Retentionszeiten ist erschwert, weil t_R sowohl von der Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase wie auch von der Länge L der Trennstrecke abhängt. Der sog. Kapazitätsfaktor (k^* -Wert) stellt eine von F und L unabhängige Größe dar. Diese Größe bezieht die Netto-Retentionszeit t_R^* auf die Totzeit t_0 :

$$2) \quad k^* = t_R^*/t_0 = (t_R - t_0)/t_0 = (t_R/t_0) - 1$$

Damit stellt der k^* -Wert das Molverhältnis einer Komponente in stationärer und mobiler Phase dar. Der k^* -Wert ist mit dem Verteilungskoeffizienten K verknüpft:

$$3) \quad k^* = (V_s/V_g)K$$

wobei V_s das Volumen der stationären Phase und V_g das Volumen der mobilen Phase ist. Der Kapazitätsfaktor k^* ist demnach proportional zu dem Volumen der stationären Phase (bzw. der spezifischen Oberfläche der Adsorbate, in m^2/g).

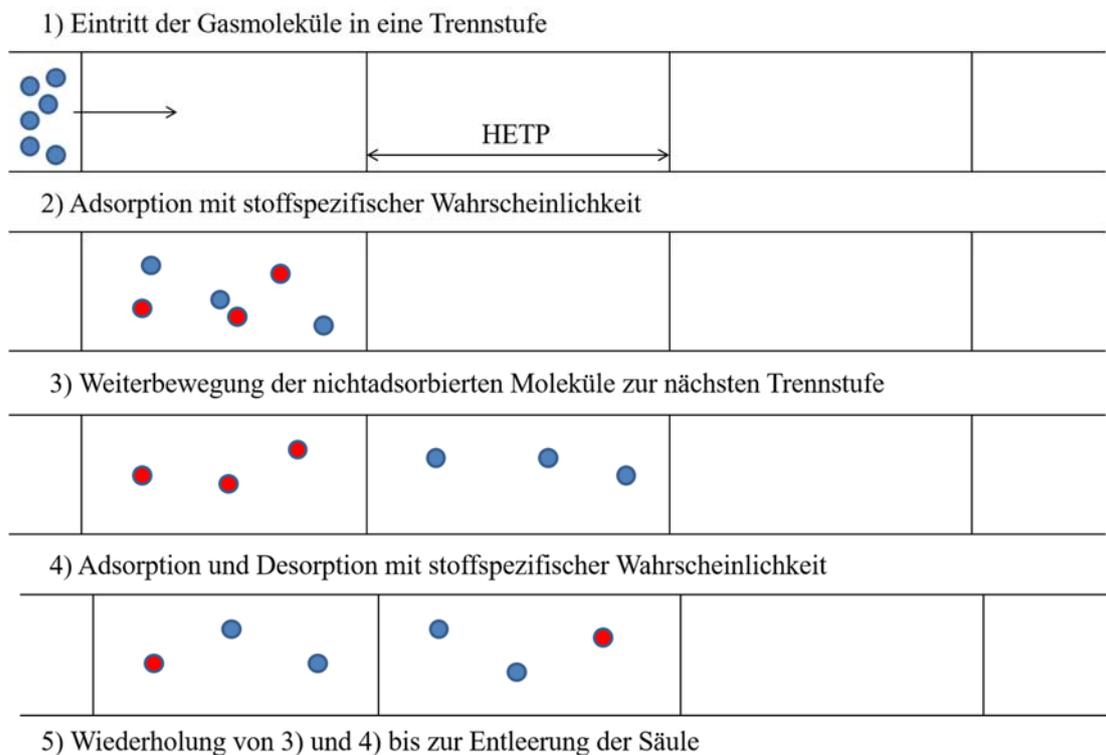
Die relative Retention α für zwei Komponenten 1 und 2 kann somit wie folgt dargestellt werden:

$$4) \quad \alpha = k_2^*/k_1^* = K_2/K_1,$$

d.h. zwei Komponenten mit gleichen k^* -Werten bleiben untrennbar.

Im Gegensatz zu Destillation und Extraktion existieren bei der Chromatographie keine physischen Trennstufen; vereinfacht wird der Vorgang folgendermaßen modelliert: eine

gewisse Menge des Gasgemischs gelange zu einem bestimmten Zeitpunkt in einen Abschnitt der Säule, der als theoretische Trennstufe betrachtet werde. In diesem Abschnitt wird jedes Gasmolekül mit einer stoffspezifischen Wahrscheinlichkeit adsorbiert (rot). Alle nichtadsorbierten Moleküle (blau) bewegen sich im nächsten Zeitschritt in die nächste Trennstufe, alle adsorbierten Moleküle verbleiben. Nun können wieder alle Gasmoleküle mit einer stoffspezifischen Wahrscheinlichkeit adsorbiert werden, während alle Adsorbatmoleküle mit einer ebenfalls stoffspezifischen Wahrscheinlichkeit desorbieren. Es bewegen sich erneut alle nichtadsorbierten Moleküle eine Trennstufe weiter, während alle adsorbierten Moleküle in ihrer jeweiligen Stufe verbleiben. Dies wiederholt sich so lange, bis alle Moleküle sämtliche Trennstufen durchlaufen haben. Sofern die Säule nicht durch zu große Probenvolumina, falsch gewählte Temperatur oder Flussgeschwindigkeit überlastet wird, ist die Trennung statistisch und die einzelnen Komponenten verlassen die Säule Gauß-verteilt. Ansonsten kommt es zu einer Deformation des gemessenen Peaks.



Nach der Theorie von Martin und Synge aus dem Jahre 1941 kann das Auflösungsvermögen einer Säule der Länge L mit dem Parameter HETP beschrieben werden (HETP- height equivalent to a theoretical plate, *theoretische Trennstufenhöhe*):

$$5) \quad \mathbf{HETP = L / N} \quad (\text{in mm})$$

wobei N , die Anzahl der Trennstufen in der Säule (Bodenzahl), für Gaußförmige Peaks wie folgt berechnet werden kann:

$$6) \quad \mathbf{N = 16 (t_R / W)^2}$$

wobei t_R die Bruttoretentionszeit am Peakmaximum und W die Peak-Basisbreite (Abstand der Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Basislinie) ist. Bei Peaks, die von der Gauß-Form abweichen, wird die Basisbreite W durch die Halbwertsbreite $W_{1/2}$ ersetzt:

$$7) \quad \mathbf{N = 8 \ln 2 (t_R / W_{1/2})^2} \quad \text{somit} \quad \mathbf{HETP = L / [8 \ln 2 (t_R / W_{1/2})^2]}$$

Die Auflösung **R** einer GC-Trennstrecke wird durch das Verhältnis der Retentionszeitdifferenz der benachbarten Peaks Δt_r , und dem arithmetischen Mittel aus den entsprechenden Basisbreiten **W** definiert:

$$8) \quad \mathbf{R} = (\mathbf{t}_{R2} - \mathbf{t}_{R1}) / (\mathbf{W}(1) + \mathbf{W}(2))/2 = 1,198 (\mathbf{t}_{R2} - \mathbf{t}_{R1}) / [\mathbf{W}_{1/2}(1) + \mathbf{W}_{1/2}(2)]$$

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit **u** der mobilen Phase wird aus dem Chromatogramm wie folgt berechnet:

$$9) \quad \mathbf{u} = \mathbf{L}_g / \mathbf{t}_0$$

L_g Länge der Trennsäule inkl. Zu- und Ableitung in cm

t_0 Totzeit der Säule in s bei dieser Flussgeschwindigkeit

Falls das Totzeitsignal im Chromatogramm nicht zu erkennen ist, kann t_0 näherungsweise so berechnet werden:

$$10) \quad \mathbf{t}_0 = \mathbf{A} * \mathbf{L}_g / \mathbf{F} \quad (\rightarrow \mathbf{u} = \mathbf{F} / \mathbf{A})$$

A =Querschnittsfläche des Säulenrohrs

F =Durchfluss gemäß Flussmeter

Nach Van Deemter hängt der HETP-Parameter von der Strömung der mobilen Phase **u** ab. Diese Gleichung beschreibt die chromatographische Trennung als dynamischen Prozess und berücksichtigt die Rolle der Diffusion und des Massentransfers:

$$11) \quad \mathbf{HETP} = \mathbf{A} + \mathbf{B}/\mathbf{u} + \mathbf{C} \mathbf{u}.$$

A - Beitrag der Eddy-Diffusion (Diff. Durch turbulente Verwirbelungen)

B - Beitrag der Longitudinaldiffusion

$C = [K_1 d_f^2 / D_S + K_2 d_p^2 / D_M]$ Massentransfer von und zu stationärer Phase.

u - die lineare Strömungsgeschwindigkeit

λ - Konstante, die Partikelform und Homogenität der Packung wiedergibt.

d_p - Partikeldurchmesser

D_M - Diffusionskoeffizient der mobilen Phase

Ψ - Korrekturfaktor für die Freiräume zwischen den Partikeln

d_f - Dicke des Flüssigkeitsfilmes

K_1, K_2 : Korrekturfaktoren für die spezifische Geometrie der Säule und die Säulenkapazität.

Die Eddy-Diffusion A ist nur abhängig von der Packung der stationären Phase und dem damit verbundenen Weg, den die mobile Phase darin zurückführen muss. Je kleiner und homogener die Säule gepackt ist, desto kleiner ist die Eddy-Diffusion. Sie ist unabhängig von der Flussgeschwindigkeit u . $A = 2 * \lambda * d_p$

Die Longitudinaldiffusion B ist nur von der mobilen Phase abhängig. Sie tritt sowohl bei gepackter, als auch bei ungepackter Säule auf und beschreibt die Verbreiterung der Phase aufgrund von Diffusion weg vom Zentrum. Je größer u desto geringer ist der Beitrag von B . $B = 2 * \lambda * D_M$.

C ist der Stoffaustausch zwischen stationärer und mobiler Phase und beschreibt damit den eigentlichen chromatographischen Prozess. C ist von Partikel zu Partikel unterschiedlich und ermöglicht so die Trennung verschiedener Komponenten der mobilen Phase. Je langsamer die Flussgeschwindigkeit ist, desto effektiver ist auch die Trennung der einzelnen Komponenten.

$$C = [K_1 d_f^2 / D_S + K_2 d_p^2 / D_M]$$

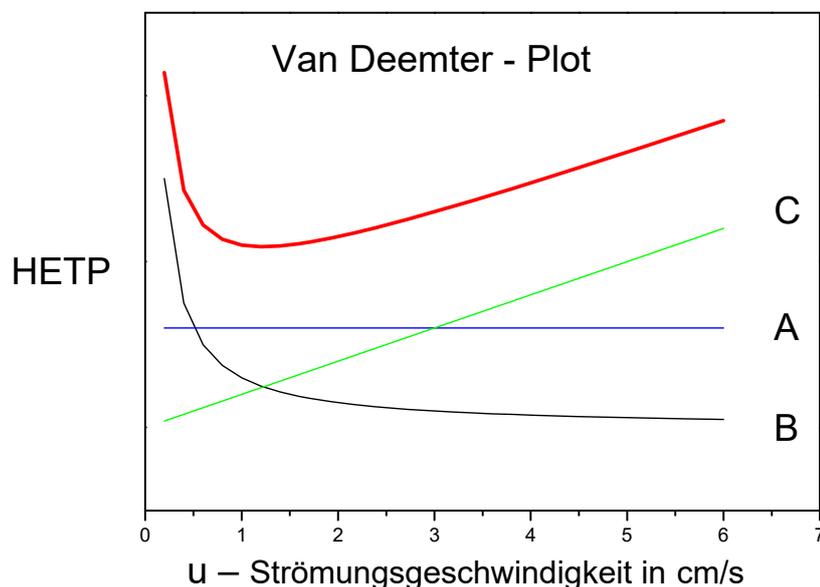
Diese Gleichung zeigt, wie man die optimale Trennleistung der Säule finden kann (Optimum: möglichst kurze Analysenzeit und gute Trennleistung). Über die Analyse der spezifischen Parameter (λ , d_p , d_M ...) kann man Aussagen zur optimalen Säulenbeschaffenheit treffen: Säulen mit geringem Säulendurchmesser, die eng und homogen mit feinkörnigem Material bepackt sind, zeigen die besten Trennleistungen.

Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten u kann die Rolle der A- und C-Terme vernachlässigt werden und Gl. 9 erlaubt, den effektiven Koeffizienten der longitudinalen Diffusion zu bestimmen (Gl.11):

$$12) \quad \text{HETP} = 2 \Psi D_M / u ,$$

wobei in der Praxis der Parameter $\Psi \approx 1$ gesetzt wird,

$$13) \quad D_{\text{eff}} = \text{HETP} u / 2.$$



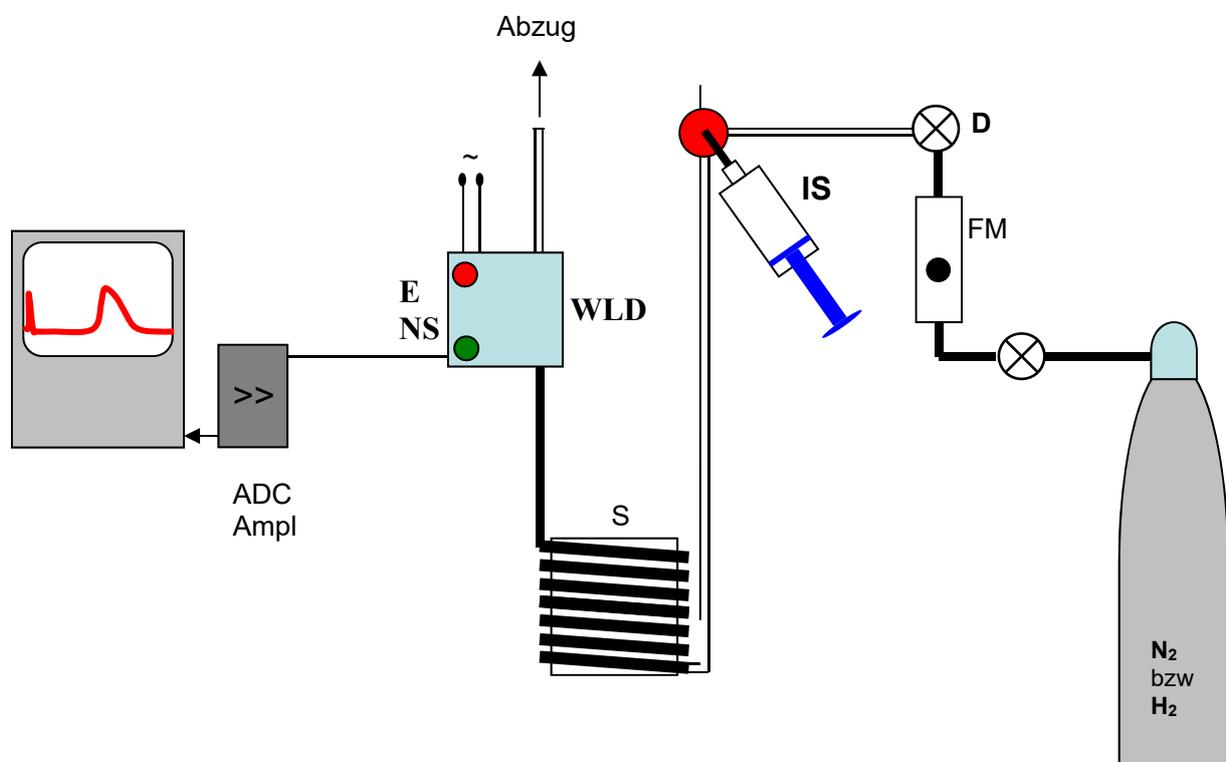
3. Ziele des Experiments

Die Analyse der Chromatogramme von reinen Substanzen soll zunächst die wichtigsten grundlegenden Relationen der Gaschromatographie verdeutlichen. Die charakteristischen Größen der Gaschromatographie, HETP, N und D_{eff} , sollen mit Stickstoff als Trägergas als Funktionen der Versuchsparameter bestimmt werden (Stoffmenge M , Strömungsgeschwindigkeit u). Im zweiten Teil sollen die wichtigsten Komponenten eines *unbekannten* käuflichen Gasgemisches durch Vergleiche der Retentionszeiten von reinen Referenzsubstanzen identifiziert werden.

4. Experimenteller Aufbau

Das Kernmodul der Apparatur stellt eine lange spiralförmige Säule (S) dar, die mit porösem oxidischen Material gefüllt ist ($L=2$ m, Innendurchmesser des Glassrohrs $\phi=5$ mm, Länge inkl. Zu- und Ableitung $L_g=2,7$ m). Das Material der Säule wird vom analysierten Gas durchströmt (Leitung von der N_2 -Gasflasche durch die Säule bis zum Abzug). Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases bzw. des Gemisches wird mit einem Flussmeter (FM) gemessen. Die Anzeige des Flussmeters ist in ml/min .

Der Nachweis der transportierten Komponenten des Gemisches wird mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (**WLD**), der am Ausgang der Säule positioniert ist, realisiert. Das vorbeiströmende Trägergas kühlt den Heizdraht des WLD-Detektors ab. Das Gemisch im Trägergas weist eine geringere Wärmeleitfähigkeit als das reine Trägergas auf, wodurch der Heizdraht weniger gekühlt wird. Die dadurch entstandene Temperaturerhöhung wird als Widerstandsänderung des Heizdrahtes gegenüber einem Referenzelement in einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. Solche Gase wie H_2 , N_2 und He garantieren das Erreichen der höchsten Temperaturdifferenzen, weil sie auch die höchsten Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. Das Signal, die Kompensationsspannung aus der Wheatstone'schen Brücke, ist proportional zur erzeugten Temperaturdifferenz und diese ist proportional zur Zahl der Gasmoleküle, die die Fläche des Heizdrahtes erreichen (zum Partialdruck des Gemisches). Als optimal hat sich eine Empfindlichkeit des WLD-Detektors von 235 erwiesen. Vor jeder Messung soll der Nullpunkt durch Variationen des Widerstandes Z neu festgesetzt werden.



D – Drosselventil

FM – Flussmeter

S – Säule der Länge 2m

WB – Wasserbad

WLD – Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD, thermal conductivity detector)

ADC+Ampl – Verstärker mit AD-Konverter

DA – Datenerfassung und Analyse

IS – Injektionsspritze

E – Empfindlichkeit (voroptimiert, nicht verstellen)

NS – Nullstellung (Kompensierung des Referenzsignals)

Das Signal aus der Wheatstone'schen Brücke als Funktion der Zeit, $U(t)$, gibt die vorbeiströmenden Moleküle des Gemisches wieder. Im Idealfall hat das Signal Gauß-Form. Das analoge Signal (einige mV) wird verstärkt, digitalisiert und über eine Schnittstelle in den Rechner übertragen. Die Aufnahme der Signale erfolgt mittels eines Labview-Programms

(GC), zu dem Sie vor Ort eine Einweisung erhalten. Die Zeit zwischen der Injektion des Gemisches (IS) und dem Erscheinen des Maximums des Gauß –Peaks entspricht der Brutto-Retentionszeit, t_R . Hat der Peak eine andere Form als die einer Gaußkurve, entspricht t_R dem Schwerpunkt.

In allen Experimenten wird der Druck des Trägergases mittels des Reduzierventils an der Gasflasche auf **0.5** bar festgesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit u wird mittels eines Drosselventils (**D**) am Ausgang des Flussmeters festgelegt.

Die Aufnahme einer GC Kurve wird erst nach dem Erreichen einer stabilen Flussgeschwindigkeit vorgenommen. Im nächsten Schritt soll das Signal mit dem Regelknopf **NS** als Referenz auf 0 mV eingestellt werden. Anschließend wird die Aufnahme gestartet und die Injektion des Probegases kann vorgenommen werden.

5. Durchführung des Experiments

A. HETP (V)

Am Beispiel von iso-Butan (N_2 -Trägergas, $F = 0,037$ NI/min \rightarrow NI/min=Nettoliter/min) sollen 4 Messungen mit unterschiedlichen Stoffmengen des Gases durchgeführt werden ($V = 1, 2, 3$ und 4 cm^3). Die Abnahme der bestimmten Gasmenge erfolgt mittels einer Injektionsspritze. Für jedes Experiment soll der HETP-Wert berechnet und die berechneten HETP-Werte als Funktion von V dargestellt werden. Die Berechnung der Retentionszeiten und der Halbwertsbreiten aus den Chromatogrammen werden mit der Origin-Funktion *Basislinie und Peaks* durchgeführt (Siehe Pkt. 7).

B. HETP (u): Van Deemter - Plot

Die Abhängigkeit des HETP-Parameters von der linearen Strömungsgeschwindigkeit u soll für n-Butan im N_2 -Trägergas aufgenommen werden. Nehmen Sie Chromatogramme von n-Butan (1ml) bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten im Bereich von $0,07 - 0,015$ NI/min auf. Im oberen Bereich sollen die Messungen im Abstand von ca. 5 Skt(Skalenteile), abwärts von $0,025$ NI/min in kleineren Schritten durchgeführt werden (3 Skt.). Berechnen Sie HETP, N und D_{eff} bei der optimalen Strömungsgeschwindigkeit u^* . Durch Anpassung der gemessenen Kurve HETP(u) an die van Deemter-Funktion sollen die Parameter A und C bestimmt werden. Der Parameter B kann mit dem hier verwendeten Aufbau nicht bestimmt werden, da sich die dafür nötigen niedrigen Flussgeschwindigkeiten nicht stabil einstellen lassen. Die optimale Strömungsgeschwindigkeit u^* (cm/s) ist in daher diesem Fall die minimale erreichbare stabile Strömungsgeschwindigkeit.

C. Identifizierung eines unbekanntes Gasgemisches

Bei der niedrigsten erreichbaren stabilen Flussgeschwindigkeit (ca. $0,015$ NI/min) erfolgt die Bestimmung der Bestandteile des unbekanntes Gasgemisches. Hierfür benötigen Sie Chromatogramme von je 1 ml Propan, iso-Butan und n-Butan sowie von 2 ml des Gasgemisches. Die Zuordnung der Komponenten des Gemisches erfolgt durch den Vergleich der Retentionszeiten zu den gemessenen für die reinen Substanzen. Es sollen die Volumenanteile der jeweiligen Komponenten bestimmt werden.

Am Beispiel der benachbarten Peaks von iso- und n-Butan des Chromatogrammes des Gasgemisches soll die Auflösung R der Trennstrecke nach der Formel (8) berechnet werden.

6. Auswertung und Datenanalyse

A) Volumenabhängigkeit: $HETP(V)$

Bestimmen Sie aus den Chromatogrammen iso-Butan $HETP$ und D_{eff} . Tragen Sie die erhaltenen Werte gegen V auf. Die gemessenen Abhängigkeiten $HETP(V)$ und $D_{eff}(V)$ sowie die Veränderung der Peakform sollen erklärt werden.

Führen Sie für die hier bestimmten Werte eine Größtfehlerabschätzung durch:

$$\Delta HETP = \left| \frac{\partial HETP}{\partial L} \right| \Delta L + \left| \frac{\partial HETP}{\partial t_r} \right| \Delta t_r + \left| \frac{\partial HETP}{\partial W_{1/2}} \right| \Delta W_{1/2}$$

Für den Fehler der Säulenlänge können Sie aufgrund möglicher Packungsfehler 2cm annehmen; machen Sie für Retentionszeit und Halbwertsbreite selbst Annahmen, die zu begründen sind.

B) Geschwindigkeitsabhängigkeit: $HETP(u)$

Bestimmen Sie aus den Chromatogrammen von n-Butan $HETP$, N und D_{eff} . Tragen Sie $HETP$ gegen u auf und bestimmen Sie die van-Deemter-Parameter A und C . Interpretieren Sie die berechneten Parameter der van Deemter-Gleichung, A und C .

C) Komponentenbestimmung des Gasgemisches

Integrieren Sie die Peaks der Einzelmessungen und bestimmen Sie das Verhältnis Peakintegral/Volumen (Origin). Aus diesem können Sie durch Vergleich mit den Integralen der Peaks des Gemisches die Zusammensetzung desselben berechnen:

$$V_{Probe} = \frac{V_{Referenz}}{I_{Referenz}} * I_{Probe}$$

Wie gut ist die hier erreichte Identifizierung der Komponenten des unbekanntes Gasgemisches (Berechnung der Auflösung R)?

7. Auswertung der Chromatogramme mit Origin 2016 und neueren Versionen

1. Importieren Sie die Excel-Datei in Origin mit *Datei/Import/Excel(xls)*
2. Tragen Sie die Meßdaten in einem Diagramm auf. Skalieren Sie das Diagramm so, dass alle Messereignisse deutlich erkennbar sind. Der Injektionsausschlag ist zur Auswertung nicht erforderlich und muss daher in Spannungsrichtung nicht im gezeigten Ausschnitt enthalten sein.
3. Wählen Sie unter *Analyse* die Funktion *Peaks und Basislinie* → *Peaks analysieren* → *Dialog öffnen*
4. Wählen Sie als Ziel *Peaks integrieren* → nächstes
5. Wählen Sie „benutzerdefiniert“ als Basislinien-Modus → nächstes
6. Wählen Sie unter „Verbinden mit“ die Variante „Interpolation“ und setzen Sie die Ankerpunkte so (*ändern*), dass die Basislinie vollständig erfasst wird, aber kein Peak in seiner Form verändert wird → nächstes
7. Basislinie automatisch subtrahieren auswählen → nächstes
8. Automatische Peaksuche deaktivieren, Peaks hinzufügen auswählen und diese mit Doppelklick markieren → nächstes

9. Wählen Sie bei der Integration die Option „Anpassen auf Vorschaudiagramm“ und wählen Sie als Integrationsbereich immer den vollständigen Peak
10. Schließen Sie den Vorgang ab. Die Brutto-Retentionszeit finden Sie nun unter „Center“, die Halbwertsbreite unter „FWHM“ und das Peakintegral unter „Area“.

Was man wissen soll:

- 1) Chromatographie als Verfahren zur Stofftrennung
- 2) Der idealisierte chromatographische Prozess
- 3) Kenngrößen der Gaschromatographie
- 4) Peakformen in der Gaschromatographie (Gauß und leading)
- 5) Die Theorie der Trennstufen
- 6) Gas-fest Chromatographie
- 7) van Deemter-Analyse der HETP-Werte

Literatur

1. E. Leibniz, H.-G. Struppe: *Handbuch der Gaschromatographie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1984
2. L.S. Ettre, J.V. Hinshaw, L. Rohrschneider, Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie, Hüthig Verlag, Heidelberg
3. Peter J. Baugh: *Gaschromatographie. Eine anwenderorientierte Darstellung*. Springer, Berlin 1997.
4. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 5, S. 118 ff.
5. J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg: *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*. Chemical Engineering Science, 1956, Band 5, Heft 6, S. 271-289
6. J. Calvis Giddings, Spencer L. Seager, Larry R. Stucki and George H. Stewart: *Plate Height in Gas Chromatography*. Analytical Chemistry, 1960, Band 32, Heft 7, S. 867-870