

Soluções de EDTA 0,05 M e 0,005 M dão recuperação praticamente total de cádmio, chumbo, cobre e zinco adsorvidos em ácidos húmicos. Portanto, sugere-se o uso de EDTA como prática eficiente e adequada.

## AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece a concessão de uma bolsa de estudos da CAPES/PICD que possibilitou a realização do presente trabalho.

## ARTIGO

### CGAR.8 – SELEÇÃO DA TÉCNICA DE INJEÇÃO DE AMOSTRA EM CGAR

J.N. Cardoso e F.R. Aquino Neto

*Instituto de Química – UFRJ; Ilha do Fundão – C. Universitária  
CT – Bloco A – Sala 607; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)*

(Recebido em 25/8/88)

## ABSTRACT

Selection of the most suitable injection technique for work with capillary columns (high resolution gas chromatography-HRGC) is solely a function of the sample's nature and concentration. Thus, whereas injection into a hot vaporizer may prove adequate for thermostable substrates, direct introduction of the sample into the column should be employed for labile compounds. For thermostable substances, concentrated or impure samples are most conveniently analyzed by vaporizing split injections, whereas splitless injections are recommended for dilute samples. There are, consequently, three main sample introduction techniques for capillary columns: hot vaporizing (split or splitless) and cold on-column injections.

## RESUMO

A seleção da técnica de injeção mais adequada para trabalho com colunas capilares (*cromatografia gasosa de alta resolução-CGAR*) é função exclusivamente da amostra: sua natureza e concentração. Assim, enquanto a injeção a quente em vaporizadores se mostra adequada para substratos termo-estáveis, a introdução direta da amostra no interior da coluna deve ser empregada na análise de compostos termo-lábeis. Cumprido o critério de termo-estabilidade, amostras concentradas ou sem purificação prévia são mais

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Shuman, L.M.; *Soil Sci.* (1979) 127, 10.
- <sup>2</sup> Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* (1979) 51, 844.
- <sup>3</sup> Guy, R.D.; Chakrabarti, C.L.; McBain, D.C.; *Water Res.* (1978) 12, 21.
- <sup>4</sup> Slavek, J.; Wold, J.; Pickering, W.F.; *Talanta* (1982) 29, 743.
- <sup>5</sup> Thorne, L.; Tese de doutorado, University of Bristol (1978).
- <sup>6</sup> Rashid, M.A.; *Soil Sci.* (1971) 111, 298.
- <sup>7</sup> Guy, R.D.; Chakrabarti, C.L.; *Can. J. Chem.* (1976) 54, 2600.
- <sup>8</sup> Anderson, A.; *Swedish J. Agr. Res.* (1975) 5, 125.

convenientemente analisadas pela injeção em vaporizadores com divisão de fluxo, enquanto a técnica de injeção sem divisão mostra-se aconselhável para soluções diluídas. São, assim, três as principais técnicas de introdução de amostras em colunas capilares: injeção a quente em vaporizadores (com ou sem divisão de fluxo) e injeção da amostra "a frio" diretamente no interior da coluna.

## 1. INTRODUÇÃO

Durante um longo tempo, desde o aparecimento da cromatografia gasosa como técnica analítica de uso generalizado, a introdução de amostras líquidas (ou soluções) foi aceita como operação relativamente simples e se dava geralmente por meio de uma injeção convencional através de septos de borracha localizados em blocos de injeção aquecidos (vaporizadores), conectados à coluna cromatográfica<sup>1,2</sup>.

Por muito tempo, esta também foi a atitude com relação às colunas capilares, embora fossem estas raramente empregadas, à exceção talvez de grupos ligados à indústria do petróleo, onde a complexidade das misturas a analisar exigia sistemas de alta resolução e a natureza hidrocarbônica da maioria das amostras dispensava cuidados especiais quanto à inércia química das superfícies cromatográficas (geralmente de metal). Foi a "época de ouro" da injeção com divisor de fluxo<sup>3</sup> que não exigia quaisquer conhecimentos de cro-

matografia pelo operador, a exceção (ocasional) de saber operar a válvula que regulava a razão de divisão (quando esta já não vinha pré-fixada de fábrica por intermédio de "restritores").

À euforia inicial<sup>4</sup> decorrente da introdução do vidro como matéria-prima para confecção dos tubos capilares, seguiu-se um período de descrédito devido aos inúmeros problemas de estabilidade térmica das colunas produzidas. Apenas após a introdução nos anos 70 de colunas capilares de vidro de alto desempenho e inércia<sup>5</sup> e, em 1978, da sílica fundida como material para confecção dos capilares<sup>6</sup>, revolucionou-se a cromatografia gasosa, do que resultou o virtual abandono por muitos da utilização de colunas tradicionais de recheio.

Com esta popularização do uso de colunas capilares apercebeu-se o usuário da maior diversificação e, portanto, flexibilidade do processo de seleção de variáveis na injeção de amostras<sup>7</sup>. Isto gerou, em nossa experiência, um inexplicável grau de perplexidade quanto à técnica de injeção mais adequada para a análise de um determinado tipo de amostra. Difundiu-se, assim, lamentavelmente, uma impressão deformada de que colunas capilares são de uso complexo, exigindo operadores altamente especializados e instrumentação cara e sofisticada. Como consequência, observou-se um despertar de interesse, infelizmente alimentado por alguns grupos comerciais, na utilização de outro tipo de colunas, também tubulares abertas, mas de grande diâmetro (0,5–0,7 mm d.i.), cognominadas frequentemente de "wide bore" ou outras rotulações<sup>8</sup>. Como esperado, uma das principais "vantagens" atribuídas a estas colunas é precisamente a "simplificação" do processo de injeção (o usuário fica restrito a apenas uma modalidade, perdendo a opção de escolha), idêntico ao das "familiares colunas de recheio". Acresce a isto, um desempenho cromatográfico bastante inferior ao das colunas capilares e uma forte dependência da resolução com a vazão<sup>8</sup>.

O presente trabalho não pretende fazer uma revisão de técnicas de injeção, campo bastante extenso<sup>9,10</sup>, mas, apenas desmistificar o tema, constituindo-se num guia prático, de fácil assimilação, que oriente o usuário não especializado em seus problemas diários de introdução eficiente de amostras em colunas capilares.

### Técnicas de injeção "a quente"

Derivam diretamente das técnicas de injeção tradicional (através de septos) em blocos de injeção aquecidos (vaporizadores; Fig. 1). Envolve duas etapas distintas, a saber:

- Injeção da amostra na câmara de vaporização por meio de uma seringa, seguida de
- Transferência da amostra vaporizada para o interior da coluna pelo fluxo de gás carreador.

Trazem, portanto, o requisito de que as amostras a serem analisadas sejam estáveis na temperatura de vaporização.

Compreendem, no caso de colunas capilares, duas alternativas:

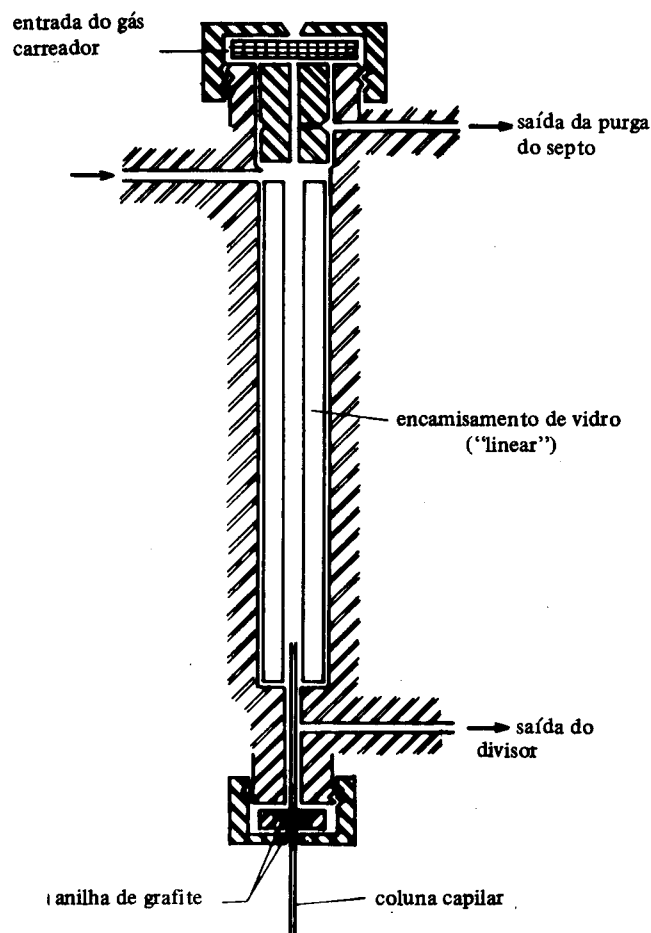


Figura 1. Esquema de um vaporizador (injetor) típico para injeções com divisão ("split") ou sem divisão de fluxo ("splitless"), conforme Grob & Grob<sup>13</sup>.

- injeção com divisão de fluxo ("split")
- injeção sem divisão de fluxo ("splitless")

A técnica de *injeção com divisão de fluxo* ("split") é a mais antiga forma de introdução de amostras em colunas capilares<sup>11</sup>. Sua concepção deriva da crença de que, possuindo uma quantidade de fase estacionária 100-1000 vezes menor do que as colunas de recheio tradicionais, as colunas capilares se tornariam rapidamente sobrecarregadas com amostra, com severo comprometimento de formato dos picos e da resolução cromatográfica, na ausência de um processo de diluição. Isto levou ao desenvolvimento de um sistema, reprodutível e regulável, de descarte da maior parte da amostra injetada após vaporização (divisor de fluxo), antes de sua penetração na coluna. Faculta-se assim aos usuários, trabalharem com soluções de mesma concentração das empregadas tradicionalmente com colunas de recheio, sendo esta, portanto, a *técnica de escolha para a análise de soluções concentradas* (ou dos componentes principais em soluções mais diluídas). Não acarreta, também, qualquer necessidade de intervenção operacional (ou conhecimento adicional) quanto ao processo de injeção e suas variáveis (temperatura do injetor e da coluna, volume injetado, velocidade de injeção, natureza do solvente).

te, etc.) em relação à experiência já acumulada no trabalho com colunas de recheio, sendo, neste sentido, a mais "simples" das técnicas de injeção a quente. A variação nominal da taxa de divisão de fluxo (i.e. quantidade efetiva de amostra introduzida na coluna), fica assim como a única variável de injeção a ser ajustada periodicamente por parte do operador, quando da otimização de uma análise cromatográfica.

A injeção de amostras em vaporizadores com a saída do divisor de fluxo temporariamente fechada se constitui na chamada técnica de *injeção sem divisão de fluxo* ("splitless") e resulta, obviamente, na transferência da maior parte da amostra vaporizada contida no injetor, para o interior da coluna<sup>9,12,13</sup>. É, portanto, a *técnica de escolha para a análise de amostras diluídas*. Infelizmente, com a saída do divisor fechada, o fluxo de gás dentro do injetor é acentuadamente diminuído devido a resistência (perda de carga) oferecida pela coluna capilar. Com volumes internos do injetor da ordem de 0,5–1 cm<sup>3</sup> e fluxos na coluna de 1–2 cm<sup>3</sup>/min, os tempos de transferência (i.e., de "injeção") do vapor das amostras para o interior da coluna se tomam demasiadamente longos (30–80 s)<sup>14</sup>, o que obriga a utilização de mecanismos de reconcentração ("focalização"), sob pena de se alargarem demasiadamente as bandas (picos) do cromatograma (largura típica 0,1–6 s), com severo comprometimento da resolução.

Os *mecanismos de reconcentração* consistem na condensação ("focalização") da amostra (e, em certos casos também do solvente) num pequeno segmento na entrada da coluna. Para serem efetivos, notadamente na análise de misturas de larga faixa de ebulição, é necessário que a coluna capilar possua um trecho inicial desprovido de fase estacionária. Esse trecho é comumente chamado de *lacuna de retenção*<sup>15,10,9</sup>. O subsequente aquecimento do forno cromatográfico causa a volatilização deste material condensado que inicia, assim, o seu trânsito (sob fluxo do gás carregador) pela coluna capilar da forma convencional, isto é, ordem de eluição de acordo com a afinidade individual de cada soluto pela fase estacionária. Há necessidade neste tipo de técnica de injeção de assegurar, durante a injeção (ou, mais exatamente, durante a transferência de amostra do injetor para a coluna) condições de condensação do material a ser analisado, o que é feito geralmente de dois modos distintos: pelo "efeito de solvente" e pela "captura a frio".

– *Efeito de solvente (substratos voláteis)*: Neste caso, trabalha-se com o forno cromatográfico em temperaturas baixas que permitam a condensação do solvente utilizado (e, em consequência, retenção da amostra). Normalmente, temperaturas de 10–40°C abaixo do ponto de ebulição do solvente mostram-se adequadas<sup>9</sup>, o que pode, contudo, ser modificado em função do volume injetado e, também, na natureza do solvente. Tais efeitos foram estudados extensivamente por Grob e colaboradores<sup>9,10</sup>.

– *Efeito de captura a frio (substratos de pequena volatilidade)*: Neste caso não se promove a condensação do solvente, mas apenas da amostra. Isto requer uma grande dife-

rença de volatilidade entre solvente e soluto(s) para efetivo funcionamento (ca. 80° a 100°C), mas permite, em muitos casos, economizar tempo, evitando resfriar o forno cromatográfico a temperaturas próximas a ambiente a cada análise (condição necessária para um efeito de solvente, ver item anterior). O efeito está normalmente atuante (frequentemente sem consciência do operador), na focalização dos componentes pesados durante uma análise de misturas com largo espectro de pontos de ebulição, em que a temperatura inicial e final do forno diferem de mais de 100°C.

– *Revestimento interno da câmara de vaporização*: qualquer que seja o efeito de focalização em questão utiliza-se, em injeções sem divisão de fluxo, tubos de vidro lisos como revestimento interno do injetor ("liner"), geralmente sem qualquer recheio<sup>16,9</sup>. A ausência de recheio evita mistura excessiva do vapor de amostra com gás carreador (deletério para obtenção de um efeito de solvente), além de diminuir a superfície do contato aquecida do injetor ("linear") com a amostra, o que limita reações potenciais de decomposição térmica ou termo-catalítica, notadamente quando se considera que o tempo de residência da amostra no injetor se eleva aqui (injeções sem divisão) para 30–60s. É claro que nas injeções com divisão de fluxo, a aplicação de lógica semelhante nos aponta os "liners" recheados com mais convenientes, assegurando adequada vaporização de toda a amostra no curto espaço de tempo de residência no injetor, antes da sua "amostragem" pela coluna<sup>17,18,19</sup>. Permanecem, contudo, as mesmas considerações quanto à degradação potencial de amostras termo-lábeis.

*Purga de septo*: A finalidade de um pequeno fluxo de gás (valores típicos 1–2 ml/min) no topo do injetor, logo abaixo do septo (Fig. 1), é a de eliminar ("purgar") vapores de impurezas (p.ex. plastificantes, resíduos de amostras ou solventes) dessorvidas continuamente pelo septo pela ação da alta temperatura presente no vaporizador. Tais vapores dariam origem (caso não fossem eliminados) a picos espúrios no cromatograma, em alguns casos facilmente reconhecíveis pelo seu formato largo (o processo de dessorção, devido a espessura do septo, é geralmente lento). Obviamente, o mesmo fenômeno ocorre em vaporizadores convencionais (colunas de recheio), só que as quantidades de amostra injetadas neste caso são 100–1000 vezes superiores o que torna negligenciável a contribuição de componentes dessorvidos pelo septo para os cromatogramas.

#### *Técnicas de injeção "a frio"*

Estão incluídas aqui apenas as modalidades de introdução de amostra a frio, com seringas, num vaporizador (de temperatura programável, "PTV"<sup>9</sup>) ou no interior da própria coluna capilar (injeção na coluna<sup>10</sup>). Nos dois casos, o que se pretende evitar é a segregação de componentes pesados observada durante uma injeção com agulha quente, o que leva a uma transferência incompleta (e, geralmente, irreprodutiva) dos vários componentes da amostra para o interior da coluna. Além disso, o choque térmico produzido por vaporizadores convencionais (quentes) causa fácil

degradação de substratos termo-lábeis, o que só pode ser evitado pela deposição da amostra dentro de superfícies frias, especialmente desativadas (como o interior das próprias colunas capilares).

A utilização de vaporizadores com temperatura programável foi inicialmente descrita por Poy e colaboradores<sup>19,9</sup>, como tentativa de conciliar as vantagens de uma injeção a frio com a manutenção do uso de câmaras de vaporização (injetores) na entrada das colunas. O injetor cumpre em larga escala as suas finalidades, sendo aplicável à maioria dos casos onde se faz necessária uma injeção a frio. Suas principais desvantagens são o custo elevado, a (inevitável) complexidade de um sistema de precisão para variação de temperatura (e a conseqüente probabilidade de panes), e a manutenção da necessidade de injeção através de septos, com suas inevitáveis seqüelas (contaminação, vazamentos, etc.). Além disto, trata-se de modalidade de injeção ainda em avaliação quanto aos seus aspectos quantitativos<sup>9</sup>.

O sistema de injeção na coluna (injetores "on-column"; Fig. 2) atende plenamente aos requisitos de um sistema

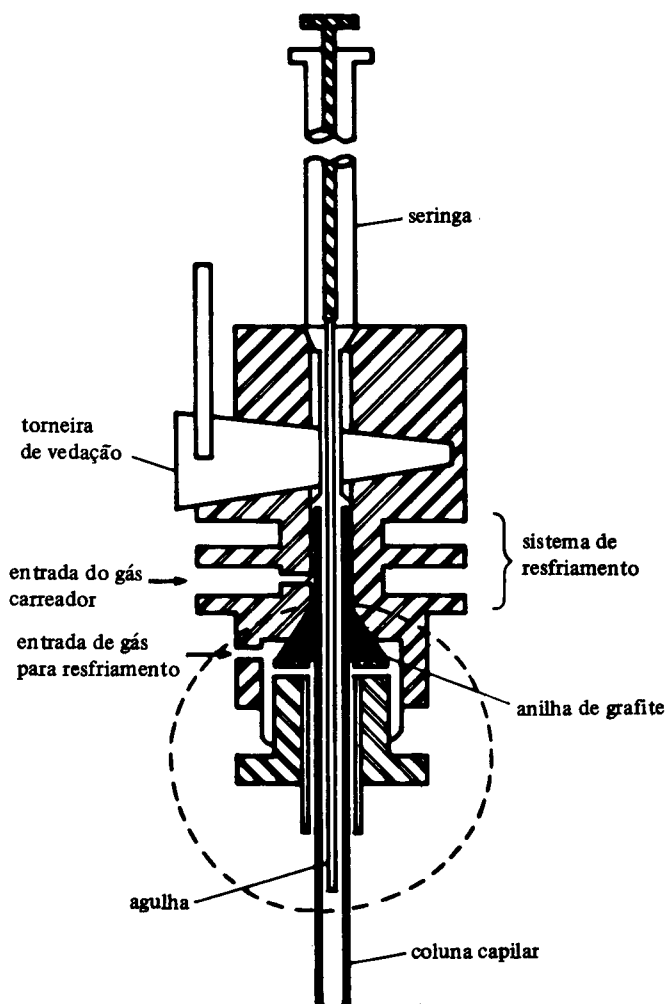


Figura 2. Esquema de um injetor para introdução de amostra (a frio) no interior de colunas capilares (injeção na coluna, a frio; "cold on-column"). Adaptado de Grob & Grob<sup>20</sup>.

reprodutivo de injeção a frio; simples (não tem controlador de temperatura), sem componentes elétricos ou eletrônicos, sem septo e de alta inércia química, pois a amostra é depositada diretamente na própria coluna capilar<sup>20,10</sup>, em seu segmento inicial, já dentro do forno cromatográfico (que passa, assim, a comandar também a temperatura da injeção). Exige, portanto, o resfriamento do forno

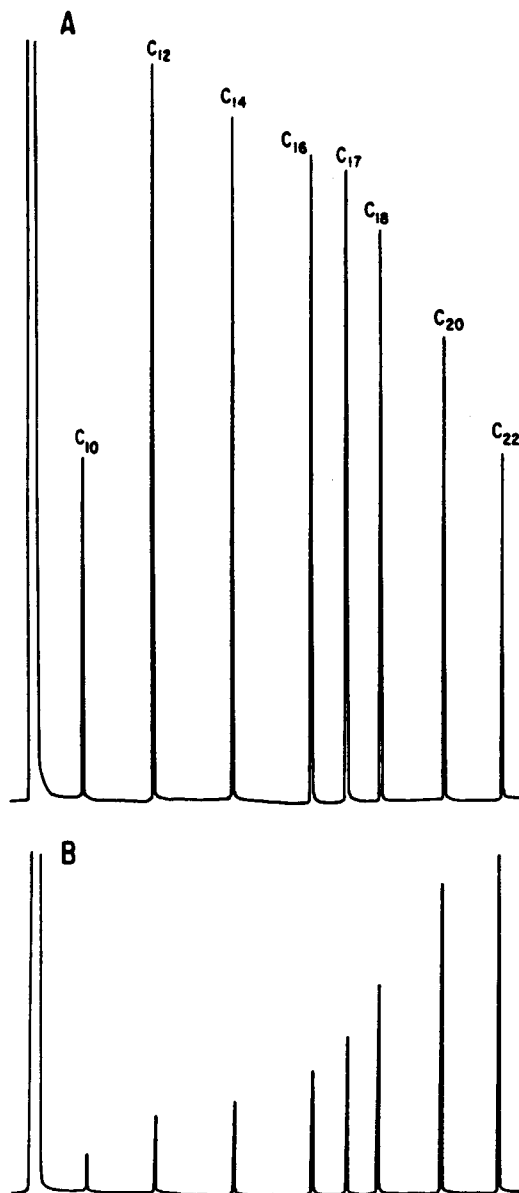


Figura 3. Ilustração da discriminação de solutos de baixa volatilidade em injeções com vaporizador.

A - Injeção de 1  $\mu$ l de solução de n-alcânos.

B - Após a injeção A, aspira-se 1  $\mu$ l de solvente puro para a seringa, injetando-se nas mesmas condições. Observa-se claramente que o resíduo de amostra que permanece depositado na agulha é mais rico nos componentes menos voláteis. Condições de cromatografia: coluna capilar de vidro (0,3 mm x 13 m), recoberta com filme de PS 255, utilizando hidrogênio como gás carreador (60 cm/s). Programação de temperatura: 80-280°C (16°C/min). Injetor: 170°C. Razão de divisão 30/1.

TABELA I. Características das técnicas de injeção de amostra em cromatografia gasosa com colunas capilares

Técnica de Injeção <sup>1</sup>	Amostra Típica	Reprodutibilidade	Substratos Pouco Voláteis	Efeito de Matriz	Uso de Septo	Substratos Termo-Lábeis
Com divisão de fluxo	Soluções concentradas, <sup>2</sup> termo-estáveis	Muito boa (<< 5%) para taxas altas de divisão (> 1:100)	Discriminados	Pequeno	Sim	Não Recomendado
Sem divisão de fluxo	Soluções diluídas, <sup>3</sup> termo-estáveis	Razoável (≤ 5%)	Discriminados	Deterioração progressiva <sup>4</sup>	Sim	Não Recomendado
A frio, na coluna	Soluções diluídas, termo-sensíveis	Muito boa (<< 5%)	Não Discriminados	Deterioração rápida	Não	Recomendado

<sup>1</sup> Não foi incluído aqui o injetor de temperatura programável ("PTV") por ser de uso extremamente restrito e de desempenho (notadamente quantitativo) bem menos estudado que os demais<sup>9</sup>.

<sup>2</sup> Faixa típica de concentração 0,5–1 µg/µl, por componente, dependendo da razão de divisão de fluxo.

<sup>3</sup> Faixa típica de concentração (por componente) 1–50 ng/µl.

<sup>4</sup> Uso de lacuna de retenção protege a coluna<sup>9,10</sup>.

TABELA II. Condições típicas de utilização dos diversos injetores capilares da Tabela I

Técnica de Injeção	Fluxo no Divisor	Purga de Septo	Temperatura do Injetor <sup>1</sup>	Manuseio da Seringa	Fluxo na Coluna <sup>2</sup>	Efeitos de Focalização		Tipos de	
						Solvente	Captura a frio	"Liner"	Seringa
Com divisão de fluxo	Variável <sup>3</sup> (20-400/ml/min)	ca. 1ml/min <sup>4</sup>	150-300 (°C)	Agulha quente, amostra na parte graduada da seringa. Injeção rápida	2 a 4 ml/min	Desnecessário <sup>5</sup>	Desnecessário <sup>5</sup>	Recheado <sup>6</sup>	Convencional <sup>7</sup> (1-10µl)
Sem divisão de fluxo	Zero <sup>8</sup> ; após injeção (20-60/ml/min)	ca. 2ml/min	100-250 (°C)	Agulha fria. Injeção rápida	2 a 4 ml/min	Necessário. Forno 100 a 300°C abaixo do p.e. do solvente.	Necessário. Forno 80°C abaixo da temperatura inicial de eluição.	Vazio	Convencional <sup>7</sup> (1-10µl)
A frio, na coluna	n.a.	n.a.	Ambiente	Agulha fria. Injeção rápida	2 a 4 ml/min	Lacuna de retenção obrigatória	Lacuna de retenção recomendável	Inexistente	Especial <sup>9</sup> (1-10µl)

n.a. – não aplicável

<sup>1</sup> Valores típicos, podendo variar para problemas específicos. Em geral mais baixa em injeções s/ divisão de fluxo.

<sup>2</sup> Fluxo ótimo depende do diâmetro da coluna. Os valores dados são típicos para uma coluna de 0,3 mm d.i. x 20 m, temperatura ambiente e hidrogênio como carreador.

<sup>3</sup> Depende da razão de divisão desejada (1/20, 1/100, etc.).

<sup>4</sup> A presença de purga de septo não é crítica em injeções com divisão.

<sup>5</sup> Aconselhável quando a razão de divisão for < 1/20 e a resolução for crítica.

<sup>6</sup> Veja, porém, o texto.

<sup>7</sup> Recomendada 10µl; D.E. agulha ≈ 0,28 mm; volume usual injetado 1-2 µl.

<sup>8</sup> Tempo de fechamento da saída do divisor ≈ 1,25s (volume do injetor/(vazão na coluna); usualmente de ≈ 20 a 40s.

<sup>9</sup> Recomendada 10µl; D.E. agulha ≈ 0,18 mm; volume usual injetado 1-2 µl.

D.E. = diâmetro externo

cromatográfico à temperaturas relativamente baixas, não apenas para evitar efeitos de discriminação na agulha (Fig. 3), mas também devido a necessidade de se evitar uma súbita vaporização e consequente ejeção de amostra para fora da coluna. Torna-se necessário aqui, o uso de seringas especiais, providas de agulhas extremamente finas, capazes de penetrar no interior das colunas capilares (disponíveis nos fabricantes tradicionais de seringas cromatográficas). À necessidade de resfriamento do forno atende, também, a amostras que requerem um efeito de solvente para sua análise, notando-se que, aqui, a menor diluição do vapor de amostra com gás carreador (pequeno volume interno do capilar), torna possível o efeito de focalização a temperaturas bastante próximas e em certos casos mesmo superiores ao ponto de ebulição do solvente<sup>21</sup>. Existem também no mercado injetores "on-column" providos de resfriamento secundário que atenuam em boa parte as exigências de resfriamento do forno cromatográfico durante a introdução de amostras<sup>22</sup>. Ao garantirem um segmento resfriado no início da coluna, com uns 20 cm de comprimento, permitem a deposição da amostra no estado líquido, seguida de vaporização progressiva do solvente. Isso impede a projeção (e perda) de amostra para o injetor, o que ocorreria caso a vaporização fosse instantânea<sup>21</sup>.

## REFERÊNCIAS

- 1 Ciola, R.; "Fundamentos da cromatografia a gás"; Editora Edgar Blücher Ltda.; São Paulo (1985).
- 2 Collins, C.H.; Braga, G.L.; "Introdução a métodos cromatográficos"; Editora da Unicamp; Campinas (1987).
- 3 Destry, D.H.; Goldup, A.; Whyman, B.H.F.; "Potentialities of coated capillary columns for gas chromatography in the petroleum industry"; *J. Inst. Petrol.* (1959), 45, 287.
- 4 Grob, K.; "Um pouco de história..."; *Rev. Quím. Ind.* (1986) 55, 25.
- 5 Grob, K.; "The glass capillary column in gas chromatography. A tool and a technique"; *Chromatographia* (1975) 8, 423.
- 6 Dandeneau, R.D.; Zerenner, E.H.; "An investigation of glasses for capillary chromatography"; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1979) 2, 351.
- 7 Grob, K.; Grob, G.; "Practical capillary gas-chromatography-a systematic approach"; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1979) 2, 109.
- 8 Mehran, M.F.; "Large diameter open tubular columns in gas chromatographic analysis"; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1986) 9, 272.
- 9 Grob Jr., K.; "Classical split and splitless injection in capillary GC"; Huethig; Heidelberg (1986).
- 10 Grob, Jr., K.; "On-column injection in capillary gas chromatography"; Huethig; Heidelberg (1987).
- 11 Condon, R.D.; "Design considerations for a GC system employing high efficiency Golay columns"; *Anal. Chem.* (1959) 33, 1717.
- 12 Grob, K.; Grob, G.; "Splitless injection on capillary columns"; *J. Chromatogr. Sci.* (1969) 7, 584, 587.
- 13 Grob, K.; Grob, G.; "Splitless injection and the solvent effect"; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1978) 1, 57.
- 14 Grob Jr., K.; Romann, A.; "Sample transfer in splitless injections in capillary gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1981) 214, 118.
- 15 Grob Jr., K.; "Band broadening in space and the "retention gap" in capillary gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1982) 237, 15.
- 16 Grob Jr., K.; Neukom, H.P.; "Glass wool in the injector insert for quantitative analysis in splitless injection"; *Chromatographia* (1984) 18, 517.
- 17 Grob, Jr., K.; Neukom, H.P.; Hilling, P.; "Glass wool in the inserts of split injectors for capillary CG?"; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1981) 4, 203.
- 18 Schomburg, G.; Behlau, H.; Dielmann, R.; Weeke, F.; Husmann, H.; "Sampling techniques in capillary gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1977) 142, 87.
- 19 Poy, F.; Visani, S.; Terrosi, F.; "Automatic injection in high-resolution GC: a programmed temperature vaporizer as a general purpose injection system"; *J. Chromatogr.* (1981) 217, 81.
- 20 Grob, K.; Grob Jr., K.; "On-column injection on to glass capillary columns"; *J. Chromatogr.* (1978) 151, 311.
- 21 Grob, K.; Schilling, B.; "Maximum column temperature during on-column injections of large sample volumes in capillary gas chromatography"; *J. Chromatogr.* (1984) 299, 415.
- 22 Galli, M.; Trestianu, S.; "Benefits of a special cooling system to improve precision and accuracy in non-vaporizing on-column injection procedures"; *J. Chromatogr.* (1981) 203, 193.