

Chromatographie

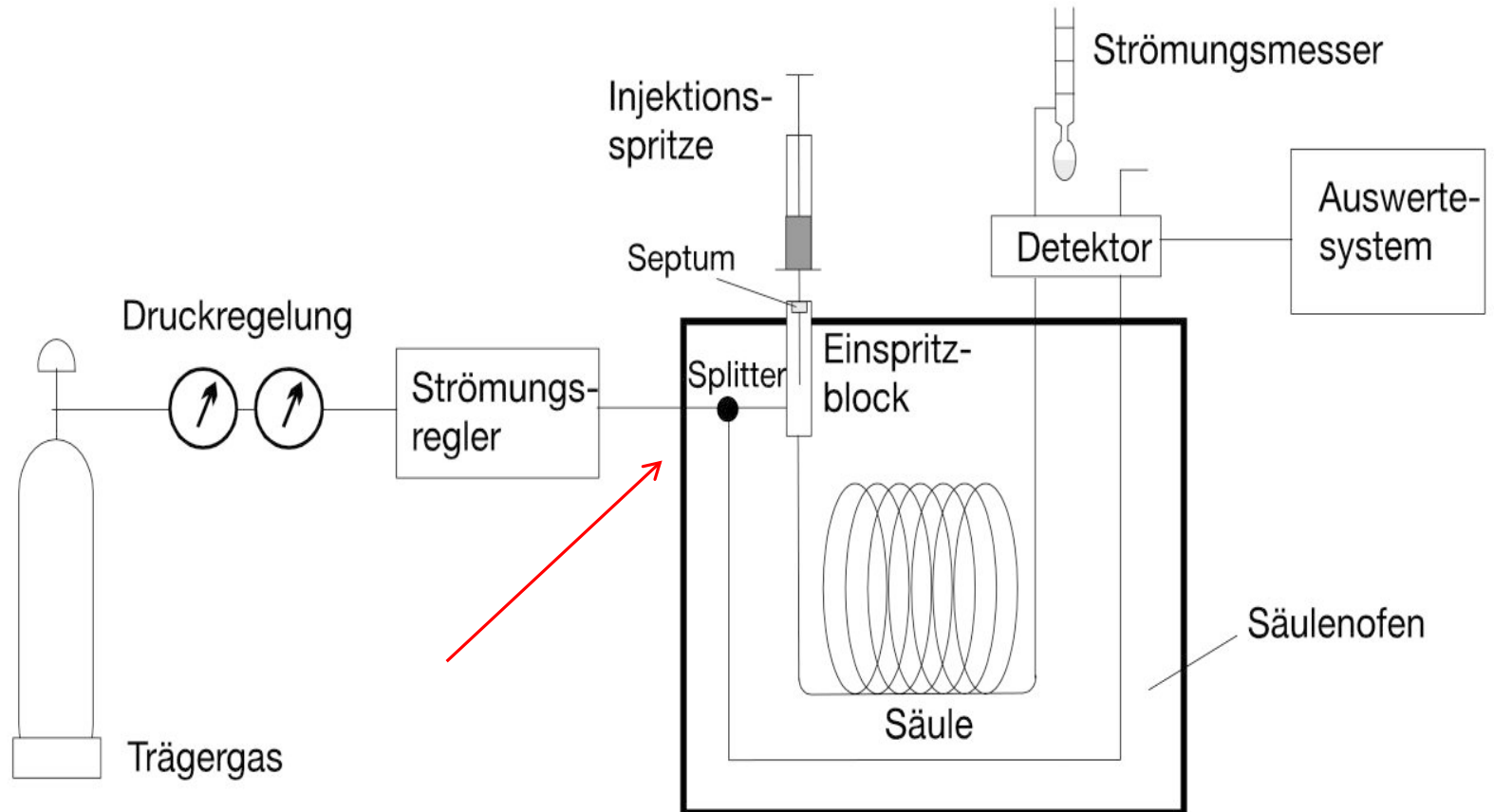
Gaschromatographie

GC

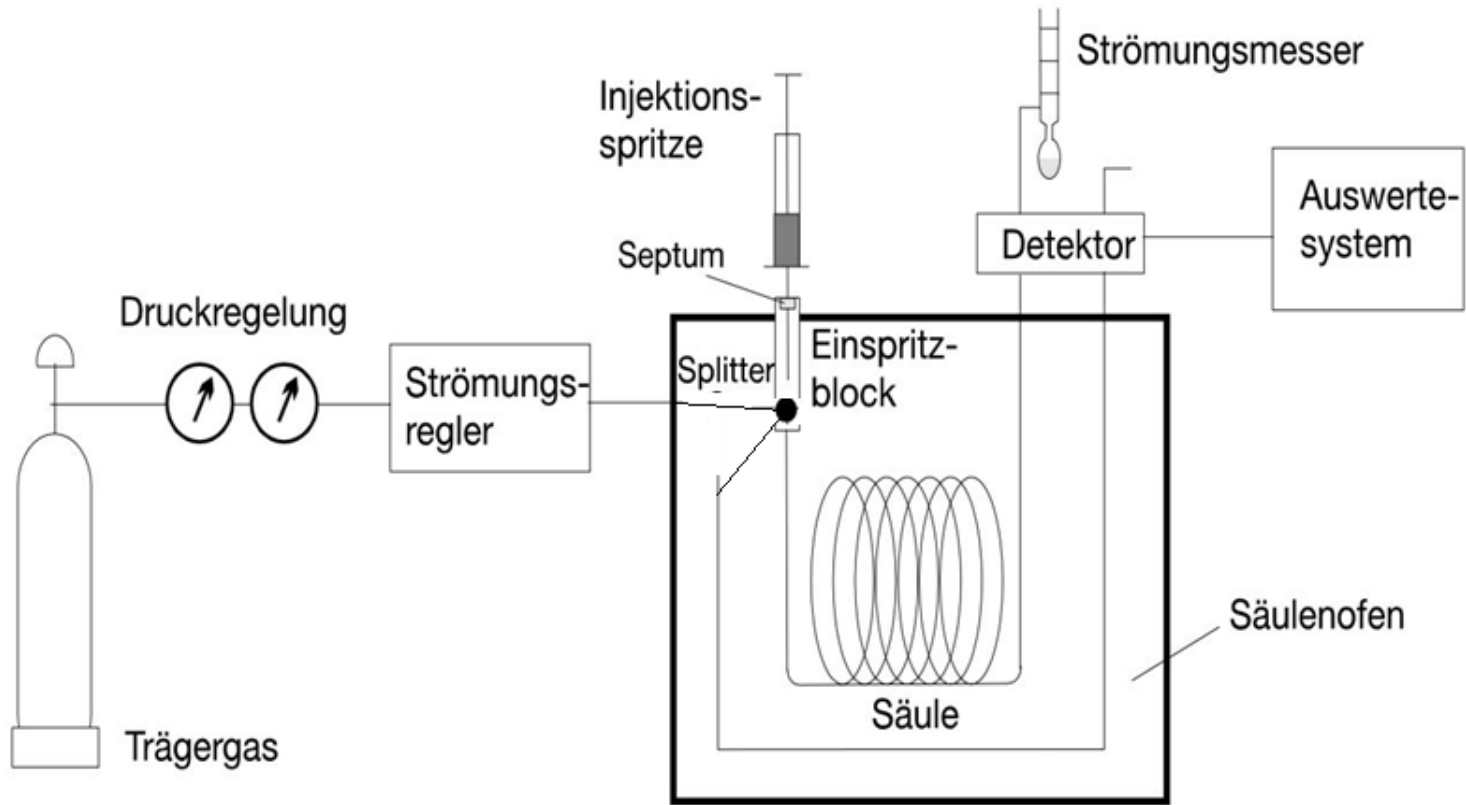
Anwendung

- Gaschromatographisch analysierbar sind nur Substanzen, die sich unzersetzt verdampfen lassen.
- Das entstandene Analyten-Gas wird dann mittels eines Trägergases an der stationären Phase vorbeitransportiert

Falscher Aufbau



Aufbau



Trägergase

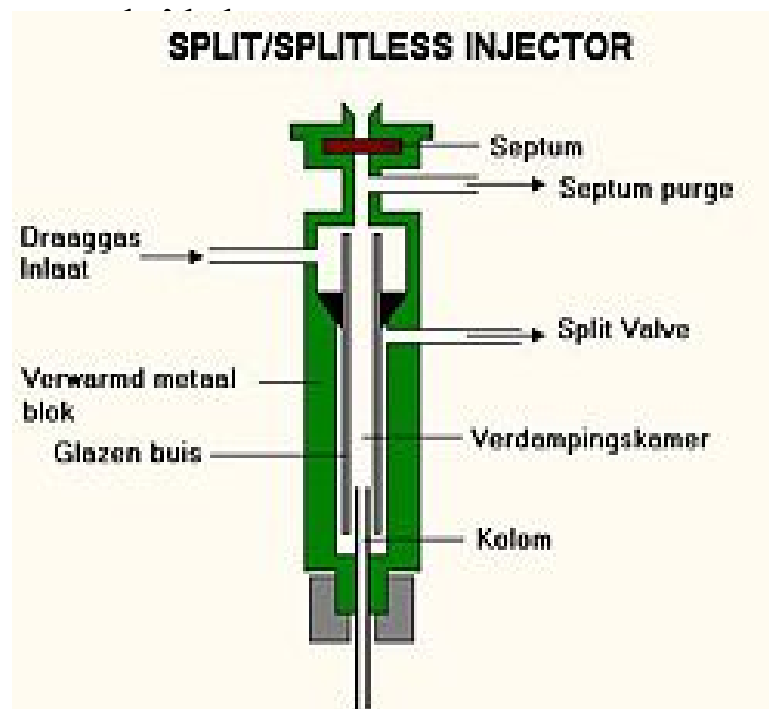
- Die gebräuchlichsten Trägergase sind derzeit He und H₂, da sie für weite Strömungsbereiche minimale H aufweisen.
- Aus Kostengründen wird auch noch N₂ verwendet
- Bei H₂ sind Wasserstoff-Wächter nötig!

Strömungsregelung

- Der Gasfluss wird idealer weise mit einem Strömungsmesser kontrolliert.
- Bei steigender Temperatur im Säulenofen nimmt sonst die Flussrate deutlich ab.

Injektorsysteme

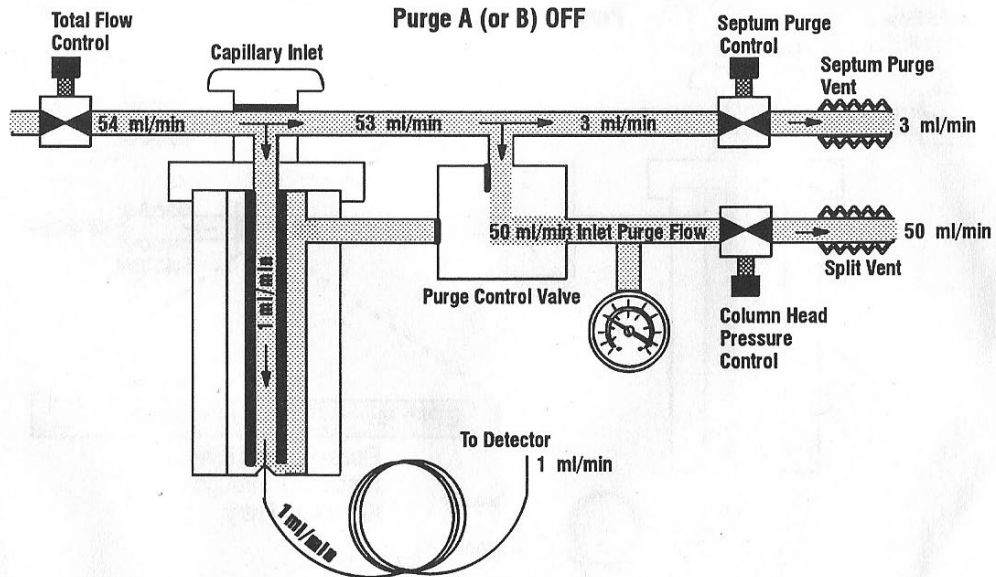
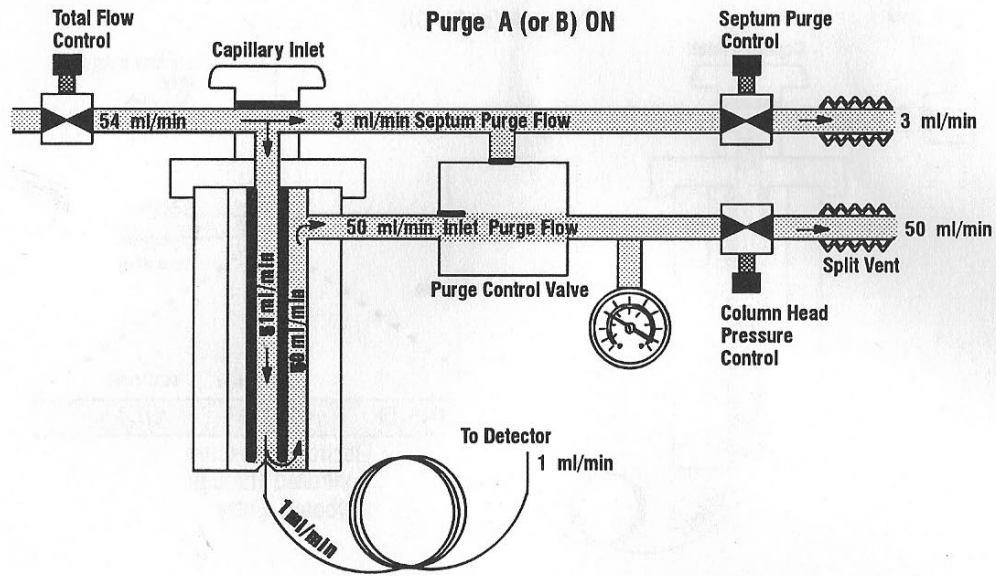
- Das gängigste Einlasssystem ist der Split-Splitless-Injektor



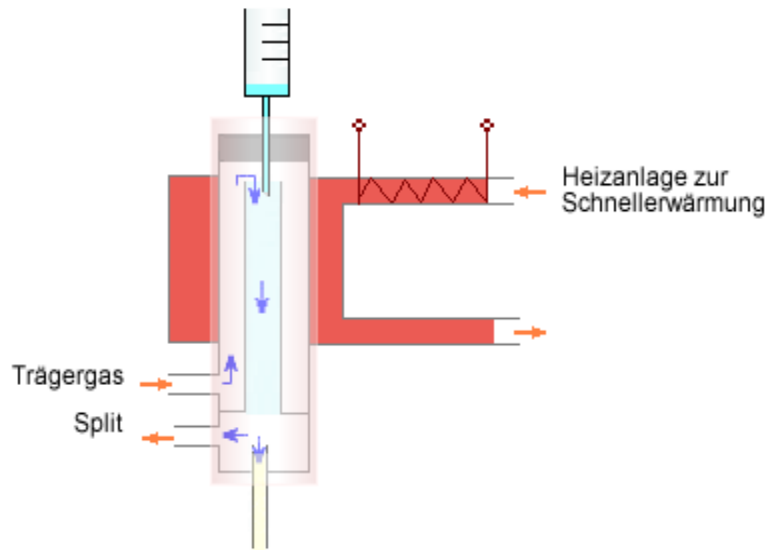
Injektorsysteme

- Mittels der μl Spritze wird die Analytenlösung in das Verdampferrohrchen (Liner) des Injektors eingespritzt.
- Die Injektion muss schnell geschehen, um einen schmalen Dampfproben zu lassen.

Splitless Flow Diagram for Series II (Manual Flow Control)



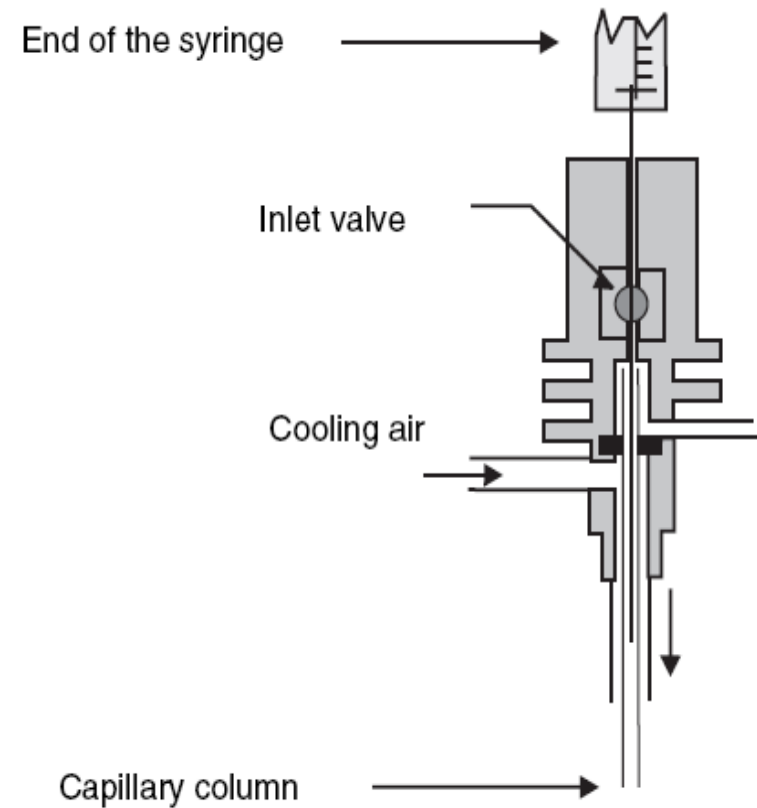
Injektorsysteme



- Kaltaufgabe-Injektor (CIS)
- Aufbau wie Split/Splitless. Die Injektion erfolgt in den kalten Injektor, der mit einem Temperaturprogramm aufheizt wird

Injektorsysteme

- On-column Injektor
 - Direktaufgabe in die Kapillar-Säule.
 - I.d.R. gekoppelt mit Kaltaufgabe.



Effusion, das Ausströmen von Gasen aus sehr engen Röhren.

Es gilt das

Graham-Bunsensche Ausströmungsgesetz $v_1/v_2 = \sqrt{M_2 / M_1}$

das auch auf den Durchtritt von Gasen
durch poröse Membranen anwendbar ist.

Dabei sind v_1 und v_2 die Ausströmungsgeschwindigkeiten
zweier Gase mit den Molmassen M_1 und M_2 .

(Römpp)

Säulenofen

- Im Säulenofen befindet sich die Trennsäule.
- Über Heizung oder Ventilation wird die Temperatur oder das Temperaturprogramm eingestellt, bei der chromatographiert werden soll.

Säulen

- Grundsätzlich unterscheidet man gepackte Säulen und Kapillarsäulen.

Gepackte Säulen

- Gedrehte Glasrohre; $d = 0,5-1 \text{ cm}$, $l = 1-5 \text{ m}$
- Gefüllt mit festem Trenn oder Trägermaterial
- Bei Gas-Flüssig Chromatographie wird die Trennflüssigkeit auf den Träger aufgebracht.
- Gasfluss $\sim 30\text{ml/min}$ [20-150]

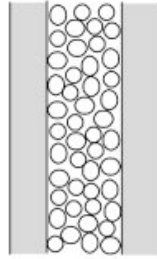
Kapillarsäulen

- Dünne Glaskapillaren mit den gängigen Innendurchmesser[mm]
[0,53; 0,32;] 0,25; 0,20; 0,10
- Länge bis 100m, meist verwendete Längen
25/30 m und 50/60 m (je nach Hersteller)
- Gasfluss \sim 1ml/min [0,5 – 25]

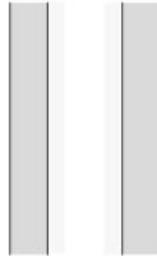
Kapillarsäulen

- Bei Gas-Flüssig Chromatographie wird die Trennflüssigkeit auf der Kapillarwand als Film aufgebracht (**W**_{all} **C**_{oated} **O**_{pen} **T**_{ubular})
- Oder (seltener) auf einem separaten Trägermaterial an der Kapillarwand (**S**_{upport} **COT**, ohne Film: **P**_{orous} **L**_{ayer} **OT** → **GasSolidChromatogrphie**))

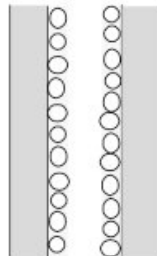
gepackte
Säule



Dünnschicht-
kapillare



Dünnschicht-
kapillare



Säulen und stationäre Phase

- In der Trennsäule befindet sich die stationäre Phase, die vom Gas und dem Analyten durchströmt wird.
- Je nach stationärer Phase unterscheidet man Gas-Fest (GSC) oder Gas-Flüssig (GLC) Chromatographie

Feste Stationäre Phase

- Das Trennprinzip der GSC ist die Adsorption des Analyten an aktiven Oberflächen des Feststoffs.
- Kieselgele, Molsiebe, Aktivkohle, Polystyrol-Polymere, Teflon

Feste Stationäre Phase

- Bedeutung fast nur für die Trennung von Gasen und leichtflüchtigen KW
- Physikalische Grundlage sind die unterschiedlichen Langmuir Adsorptions-Isothermen der verschiedenen Analyten.

Flüssige Stationäre Phase

- Je nach Säulenart ist ein Flüssigkeitsfilm auf einen festen Träger in der Säule oder auf der Säulenwand aufgebracht.
- Gängige Filmdicken 1,0 – 0,1 μm

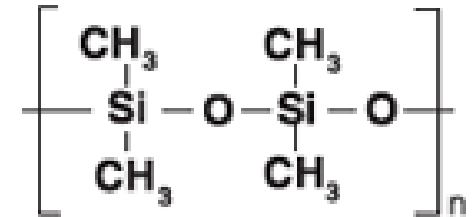
Flüssige Stationäre Phase

- Grundsätzlich muss die Flüssigphase inert und hochsiedend sein um einen Austrag (Ausbluten) aus der Säule zu vermeiden.
- Erhöhung der Stabilität wird erreicht durch Quervernetzung und kovalente, chemische Bindung an die Säule.

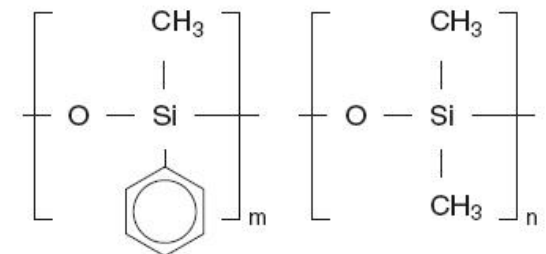
Flüssige Stationäre Phase

- Die meist verwendete Phase ist Dimethylsilikon

- (HP 1; DB 1, OV 1 u.s.w.)

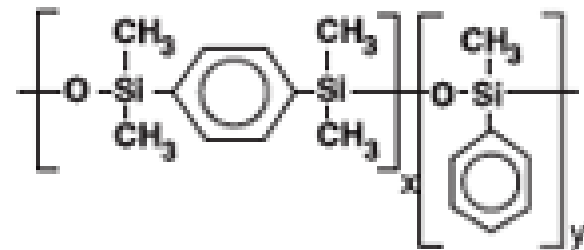
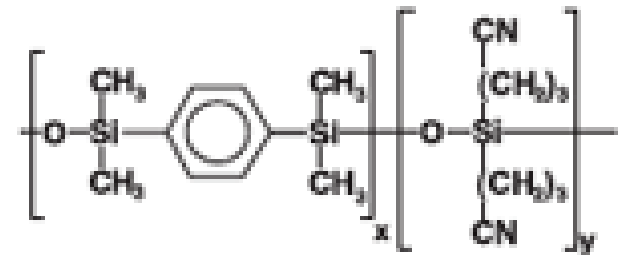


- und Dimethylsilikon mit 5% Phenyl-Resten (HP 5; DB 5, OV 5 u.s.w.)



Flüssige Stationäre Phase

- PEG (DB Wax)
- Cyanopropyl
- Diol
- Aminopropyl
- Phenylen



Flüssige Stationäre Phase

- Das Trennprinzip ist die Verteilung des Analyten zwischen gelöstem und verdampftem Zustand.
- Physikalische Grundlage ist das Raoult'sche Partialdruck Gesetz und das Henry Gesetz.

Gesetzmäßigkeiten

- $p_i = k_H * x_i$

- Der Dampfdruck eines Stoffes über seiner Lösung ist direkt proportional seiner Konzentration. Der Proportionalitätsfaktor ist die Henrykonstante

- $p_i = c_i * p^0$

- Der Partialdruck einer Komponente über einer Lösung ist proportional ihrer Konzentration und dem Dampfdruck der reinen Komponente

Flüssige Stationäre Phase

- Aus beiden lässt sich die **Trennformel von Herington** herleiten, in der die relativen Retentionszeiten t_R zweier Analyten mit ihrem Dampfdruck p und ihrem Aktivitätskoeffizienten γ in der flüssigen Phase verknüpft sind.

$$\frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0}$$

Flüssige Stationäre Phase

- Der Term p_1^0/p_2^0 widerspiegelt die Abhängigkeit der Trennung von den Dampfdrücken der Analyten;
- Der Aktivitäts-Term γ_1^0/γ_2^0 den Solvens-Einfluss (Trennung nach Polaritäten)

Detektoren

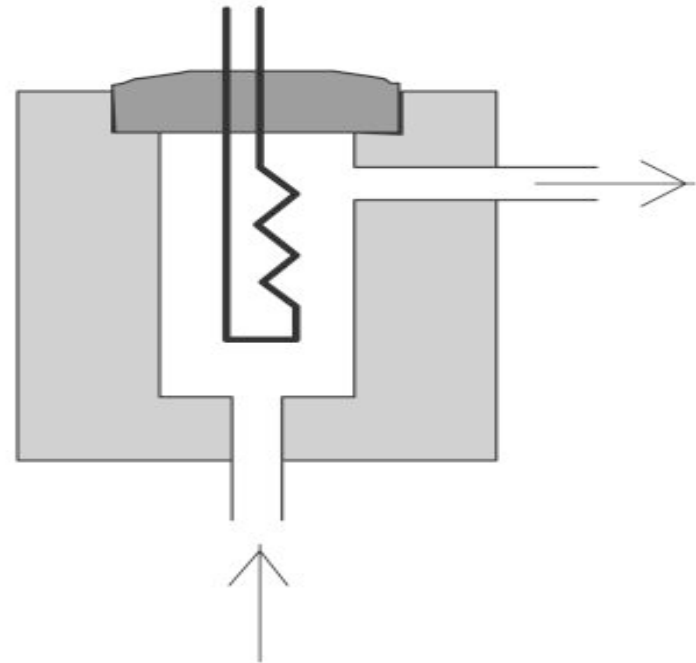
- Die getrennten Analyten müssen am Ende der Säule erfasst werden.
- Hierzu stehen viele unterschiedliche Detektoren zur Verfügung.

Wärmeleitfähigkeitsdetektor

- Der WLD misst die Änderung der Wärmeleitung in einer Messzelle
- In Gegenwart des Analyten wird ein Heizdraht weniger gekühlt, der Widerstand steigt an.
- Die Messung erfolgt konzentrationsproportional.

Wärmeleitfähigkeitsdetektor

- Unspezifisch
- Gering empfindlich
- Nicht zerstörend



Gas

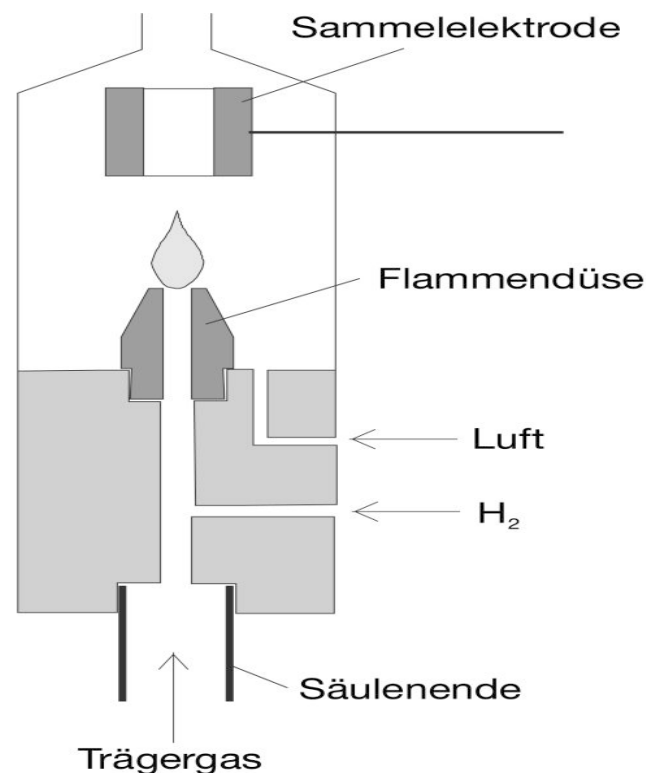
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Analytische Chemie, 3. Auflage
ISBN: 3-527-31416-4 Abb-05-09

Flammenionisations-Detektor

- Der Gasstrom mit dem Analyten wird in einer Knallgas Flamme verbrannt; an der Düse (Kathode) und der darüber befindlichen Anode liegt eine Spannung an.
- Der Verbrennungsprozess setzt Radikale frei, die in Ionen und Elektronen zerfallen

Flammenionisations-Detektor

- Der FID ist der verbreitetste GC-Detektor für oxidierbare Analyten
- empfindlich
- massenproportional
- zerstörend

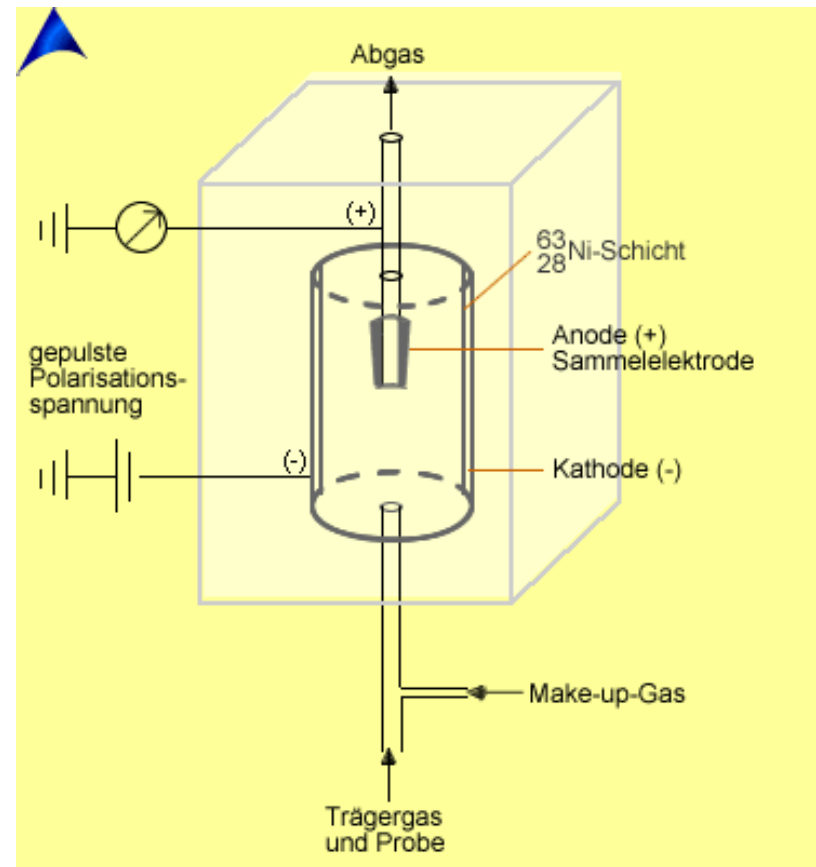


Elektronen-Einfang-Detektor

- Der ECD hat eine ^{63}Ni Folie (β -Strahler)
- Die emmitierten Elektronen werden vom Träger- oder Make-Up Gas als konstanter Grundstrom transportiert und detektiert.
- In Gegenwart elektronenaffiner Analyten wird der Strom verringert.

Elektronen-Einfang-Detektor

- Hochempfindlich
- Hochselektiv für
 - halogenierte Verbindungen
 - Nitroverbindungen
 - Aromaten



Massenselektiver Detektor

- Der FID wird immer häufiger als Routine Detektor durch den MSD verdrängt.
- Der MSD ist ein Massenspektrometer, das die austretenden Analyten direkt analysiert.
- Neben der Chromatographie werden so spektroskopische Daten erhalten.
- Empfindlich und universell

Spezielle Detektoren

- Für unterschiedliche analytische Probleme wurden spezielle GC-Detektoren entwickelt:
- AED Atomemission (Elementaranalyse)
- FPD Flammenphotometer (s.o.; S/P)
- PND Phosphor/Stickstoff
- Kopplung IR Photometer

Die GC-Analyse

- Wenn man heute über Gaschromatographie spricht, meint man in der Regel Gas-Flüssig Chromatographie mit Dünnschichtkapillaren.
- Anwendungsgebiet ist die Analyse verdampfbarer organischer Verbindungen (ggf. müssen diese erst in diese Form gebracht werden!)

Die GC-Analyse

- Da die GC von vielen Faktoren abhängt,
 - Temperatur
 - Trägergas, Gasfluss, Geschwindigkeit
 - Säulengeometrie
 - Art und Menge Stat.Phase
- ist die absolute Übertragung von analytischen Bedingungen und Daten schwer.

Die GC-Analyse

- Um diverse Einflüsse berücksichtigen zu können, kann man den Begriff des Retentionsvolumens einführen:

$$V_R = F t_R$$

Die GC-Analyse

- Umformungen führen zum spezifischen Retentionsvermögen, das am wenigsten von den Analysebedingungen abhängt.
- Die Charakterisierung einer Substanz nach dem **spezifischen Retentionsvermögen spielt in der Praxis keine Rolle**

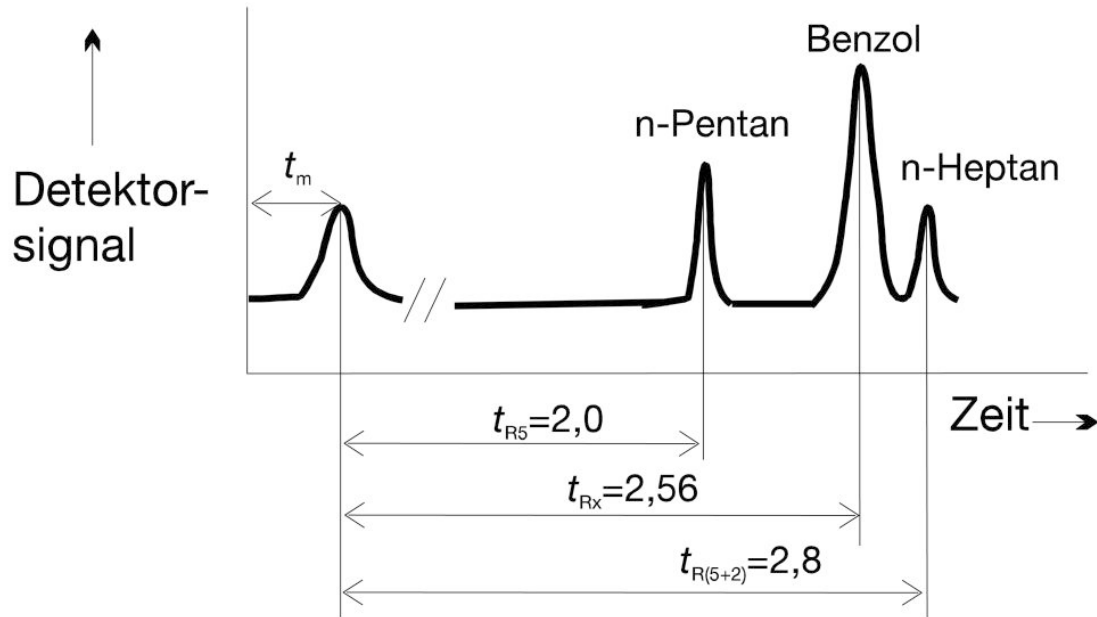
Die GC-Analyse

- Eine andere Methode, relative Retentionswerte zu ermitteln, ist der **Retentionsindex nach Kovat**.
- Hierbei wird eine Substanz relativ zu den Ihr benachbarten n-Alkanen klassifiziert.

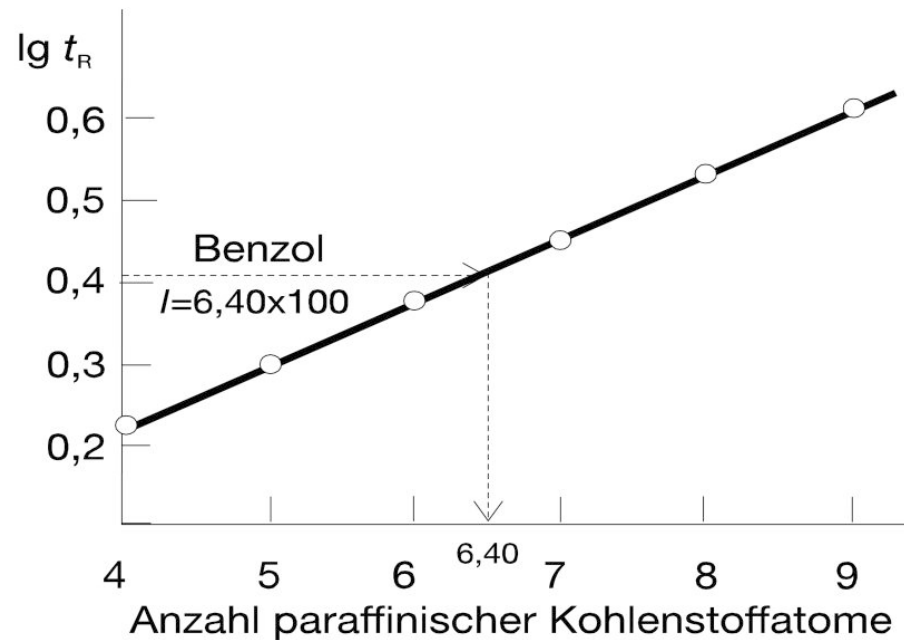
Retentionsindex nach Kovat

$$I_{(T)}^x = 100z + \frac{100n(\log t_{Rx} - \log t_{Rz})}{(\log t_{R(z+n)} - \log t_{Rz})}$$

- $z, z+1..z+n$ C-Zahl der benachbarten Alkane zur Substanz x
- t_R Nettoretentionszeiten



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Analytische Chemie, 3. Auflage
 ISBN: 3-527-31416-4 Abb-05-15



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Analytische Chemie, 3. Auflage
 ISBN: 3-527-31416-4 Abb-05-16

Die GC-Analyse

- **Für die gängige GC Analytik werden die Analyten bei gleichen Bedingungen über Vergleichssubstanzen ermittelt (und heute immer häufiger spektroskopisch charakterisiert) und mittels Kalibrierfunktion quantifiziert.**