

Aufbau und Teile des GC

Mobile Phasen:

Zu den mobilen Phasen gehören:

- Helium, vor allem bei der Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren.
- Stickstoff, ebenso geeignet wie Helium, für einen Flammenionisationsdetektor
- Wasserstoff für beide Detektoren. Nachteil : Explosionsgefahr.
- Argon für alle Typen.

Trägergase dienen den Transport der Substanzen innerhalb der Säule. Sie müssen sich den Substanzen inert verhalten.

Die Trennsäulen:

Kapillarsäulen mit Adsorbentien: Silicagel, Aluminiumoxid, Aktivkohle, Polymere wie Polystyrol. Die Trennung erfolgt aufgrund der Adsorption. Die Temperatur der Säule muß dann sehr genau eingestellt sein, damit ein ausgewogenes Verhältnis von Adsorption und Desorption vorliegt.

Gepackte Säulen: Gefüllt mit Kieselgur. Das Material muss inaktiv vorliegen. Trennprinzip gleicht dann einer Rektifikation.

Kapillarsäulen mit einer flüssigen stationären Phase: Die stationäre Phase, ist bei einer Kapillarsäule, eine dünne Beschichtung innerhalb der Säule, die je nach Typ eine unterschiedliche Polarität aufweisen kann. Diese Schicht kann aus Parafin, Siliconöl, Wachsen, Ethern und Estern bestehen, welche auf ein indifferentes Trägermaterial (z.B. Kieselgur, Tonerde, Glas, usw.) aufgebracht sind. Eine Besonderheit sind die Fused Silica Kapillaren. Sie bestehen aus geschmolzenen Quarz (SiO_2) und sind sehr dünnwandig, aber trotzdem flexibel. Sie verhalten sich den zu trennenden Substanzen inert und halten die Beschichtung besonders gut, was ein Ausbluten der Säule verhindert. Fused Silica Kapillaren sind bis zu 200m lang und erzielen eine sehr gute Trennleistung.

Prinzip der Gaschromatographie

1.) Welche Voraussetzungen müssen gegeben sein, um GC durchführen zu können ?

- Probe muß leicht flüchtig sein, d.h. hoher Dampfdruck
- Probe muß flüssig oder gasförmig sein, keine Feststoffe
- Probe darf sich nicht zersetzen oder mit dem Säulenmaterial reagieren
- Probe darf dem Lösungsmittel nicht zu ähnlich sein
- Probe muß in Wechselwirkung mit der Säule treten

2.) Wie funktioniert das Prinzip der Trennung ?

Trennung durch Verteilung oder Adsorption der Komponenten zwischen einer gasförmigen "mobilen" und einer flüssigen oder festen "stationären" Phase.

3.) Welche Faktoren beeinflussen die Trennung ?

- **Gasdruck** (Retentionszeit): Die Probe kann nicht so lange in Wechselwirkung mit der stationären Phase treten.
- **Probeaufgabeverfahren: On column** (direkte Verdampfung auf der Säule); **Splitinjektion** (Externe Verdampfung und Mischung mit dem Trägergas, nur ein kleiner Teil der Probe wird auf die Säule gebracht)
- **Dampfdruckunterschiede** der einzelnen Komponenten der Probe bestimmen das Temperaturprogramm (mittlere Temperatur, bei der die leichtflüchtigen Stoffe keine zu kurzen und die schwerer flüchtigen keine zu langen Retentionszeiten haben.
- **Temperatur** mit steigender Temperatur steigt der Dampfdruck der Probe und deren Wandergeschwindigkeit zwischen beiden Phasen. Die Proben dürfen sich nicht zersetzen.
- **Art der Säule** bestimmt die Effizienz der Säule (Polarität), Körnung bei gepackten Säulen und Länge

4.) Welche Detektoren gibt es ?

FID (Flammenionisationsdetektor) : Durch kohlenstoffhaltige Verbindungen im Eluat wird die Ionisation einer Wasserstoffflamme, die mit einem Elektrodenystem unter Verstärkung leicht gemessen werden kann, stark erhöht. Die Detektion von kohlenstoffhaltigen Verbindungen ist mit hoher Empfindlichkeit, mit einem hohen Umsetzungsverhältnis und sehr niedriger Nachweisgrenze möglich. Der FID ist massenstromabhängig (g Substanz/s).

ECD (Elektron capture detector) : Elektroneneinfangdetektor. Ein spezifischer Detektor mit besonders hoher Anzeigeempfindlichkeit für Halogenkohlenwasserstoffe. Verbindungen dieser Substanzklassen können daher spezifisch und in sehr kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden. Der ECD besitzt zwei Elektroden zwischen denen Ionen wandern und einen Strom erzeugen. Die Ionen entstehen durch Erzeugung von Elektronen aus dem Wandmaterial des Detektors. Halogenkohlenwasserstoffe sind in der Lage die Elektronen abzufangen. Das Fließen des Stromes wird vermindert, da weniger Ionen vorhanden sind.

WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor): Hierbei vergleicht eine Meßzelle die Wärmeleitfähigkeit des reinen Trägergases mit der Wärmeleitfähigkeit von Trägergas und getrennter Komponente. Die Differenz entspricht dem Signal.

5.) Spezifische und unspezifische Detektoren

Ist das elektrische Signal für verschiedene Substanzen gleich groß, das heißt die Empfindlichkeit nicht substanzabhängig, so ist der Detektor unspezifisch. Erhält man jedoch bei gleichen Mengen unterschiedlicher Proben-substanzen sehr verschieden große Ausgangssignale, so spricht man von einem spezifischen Detektor.

6.) Identifikation von Substanzen nach dem Konzept von Kovats

Würde man bei der GC zur Identifizierung Retentionsfaktoren berechnen, so ergäben sich ungünstige Zahlenwerte. Retentionszeiten sind von zu vielen Parametern abhängig, als das man sie nutzen könnte. Kovats verwendete als Bezugssystem die homologe Reihe der n-Paraffine. Bei konstanter Temperatur (isotherme Bedingungen) verschieben sich die Retentionszeiten um einen annähernd konstanten Wert pro C-Zunahme. Ordnet man jeden n-Paraffin pro Kohlenstoffatom den Wert 100 zu, so hat man ein Bezugssystem (Retentionsindex). Alle Substanzen können dann in Bezug zu den Paraffin gesetzt werden.

7.) Auswahl der Säule nach dem Konzept von McReynolds

Die Retentionsindizes ändern sich allerdings mit der Art der Säule. Der Autor hat deshalb 5 Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften gewählt:

- Benzol (nur Verteilung unpolar)
- Butanol – 1 (Verteilung mit der Eigenschaft Protonendonator und Akzeptor)
- Pentanon –2 (nur Verteilung polar)
- 1-Nitropropan (Dipol)
- Pyridin (Protonenakzeptor)

Diese 5 Substanzen hat man auf verschiedenen Säulen laufen lassen und deren Retentionsindizes bestimmt. Man kann nun mit diesen Werten :

- Ähnliche Säuleneigenschaften unabhängig von Markennamen erkennen
- Die 5 Substanzen geben Hinweise wie sich die polaren Eigenschaften auf die Trennung und die Reihenfolge der Substanzen bei der jeweiligen Säule auswirken.
- Wie sich die einzelnen Komponenten untereinander auf den verschiedenen Säulen beeinflussen.

→ Tabelle S.37

8.) Nach welchen Kriterien werden Chromatogrammen interpretiert ?

- Masse
- Retentionszeit
- Form des Peaks

9.) Sonstiges:

- **Aufarbeitung**
- **Headspace-Technik (Dampfdruckanalyse)**
- **Kopplung MS, IR, AAS;FES, NMR**

Prinzip der Gaschromatographie

1.) Welche Voraussetzungen müssen gegeben sein, um GC durchführen zu können ?

2.) Wie funktioniert das Prinzip der Trennung ?

3.) Welche Faktoren beeinflussen die Trennung ?

4.) Im folgenden sind verschiedene Detektoren aufgeführt und erklärt.

Mit welchen der drei Detektoren könnte man Chloroform besonders gut messen und warum ?

FID (Flammenionisationsdetektor) : Durch kohlenstoffhaltige Verbindungen im Eluat wird die Ionisation einer Wasserstoffflamme, die mit einem Elektrodensystem unter Verstärkung leicht gemessen werden kann, stark erhöht. Die Detektion von kohlenstoffhaltigen Verbindungen ist mit hoher Empfindlichkeit, mit einem hohen Umsetzungsverhältnis und sehr niedriger Nachweisgrenze möglich. Der FID ist massenstromabhängig (g Substanz/s).

ECD (Elektron capture detector) : Elektroneneinfangdetektor. Ein spezifischer Detektor mit besonders hoher Anzeigeempfindlichkeit für Halogenkohlenwasserstoffe. Verbindungen dieser Substanzklassen können daher spezifisch und in sehr kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden. Der ECD besitzt zwei Elektroden zwischen denen Ionen wandern und einen Strom erzeugen. Die Ionen entstehen durch Erzeugung von Elektronen aus dem Wandmaterial des Detektors. Halogenkohlenwasserstoffe sind in der Lage die Elektronen abzufangen. Das Fließen des Stromes wird vermindert, da weniger Ionen vorhanden sind.

WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor): Hierbei vergleicht eine Meßzelle die Wärmeleitfähigkeit des reinen Trägergases mit der Wärmeleitfähigkeit von Trägergas und getrennter Komponente. Die Differenz entspricht dem Signal.

5.) Nach welchen Kriterien werden Chromatogrammen interpretiert ?