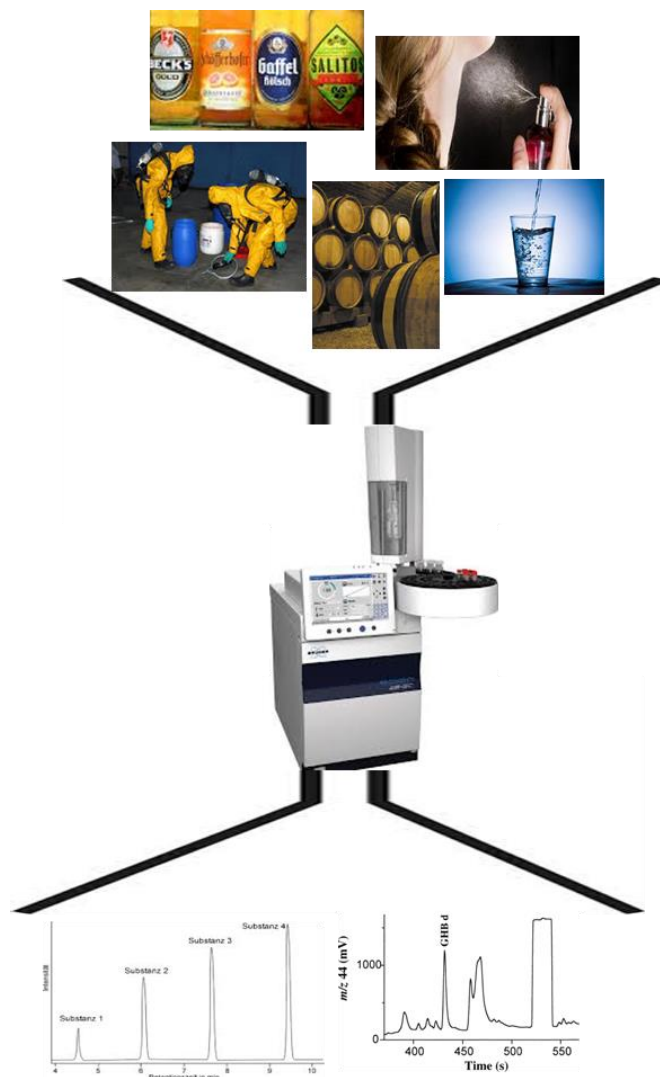


Gas- Chromatografie



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Einführung in die Chromatografie	3
1.1 Geschichte der Chromatografie.....	3
1.2 Prinzip der Chromatografie.....	4
1.3 Grundbegriffe der Chromatografie.....	6
2 Die Gaschromatografie.....	7
2.1 Geschichte der Gaschromatografie	7
2.2 Alltagsbezug	8
2.3 Gaschromatografie – Beispiele aus Industrie und Forschung.....	11
3 Prinzip der Gaschromatografie	15
3.1 Wirkungsweise eines Gaschromatografen	15
3.2 wichtige Geräteteile und deren Funktion	17
3.2.1 Mobile Phase	17
3.2.2 Injektor	17
3.2.3 Säulen.....	18
3.2.4 Einfluss der Säulentemperatur	19
3.2.5 Einfluss der Säulenlänge.....	19
3.2.6 Detektor	19
3.2.7 Gradientenelution / Temperaturprogramme.....	20
3.2.8 Chromatogramm und dessen Interpretation	21
4 APPENDIX	23
4.1 Van-Deemter-Gleichung.....	23
4.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung.....	25
Abbildungsverzeichnis.....	26
Tabellenverzeichnis.....	26
5 Literaturverzeichnis	27

Worum geht es?

Die meisten Substanzen sind Gemische aus verschiedenen Bestandteilen. In der Industrie und Forschung ist man daran interessiert, Gemische (seien diese gasförmig, flüssig oder fest) in ihre Bestandteile zu trennen und diese qualitativ sowie quantitativ zu analysieren. Sei dies um eine Qualitätskontrolle durchzuführen, den Nachweis oder die Quantität eines bestimmten Stoffes zu erbringen oder eine unbekannte Mischung zu identifizieren. Für all diese Anwendungen kommt die Trennmethode der Gaschromatografie zum Zuge. Hier soll einerseits das Gerät und dessen Funktionsweise näher gebracht werden und andererseits soll gezeigt werden, wie und wo in Industrie und Forschung die Gaschromatografie angewendet wird.

1 Einführung in die Chromatografie

1.1 Geschichte der Chromatografie

Der Begriff Chromatografie stammt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt *Farbenschreiben* (*Chroma = Farbe; graphein = schreiben*). Diese Namensgebung stammt vom russischen Botaniker Michail S. Tswett (Abb. 1). Er entdeckte 1901 das Prinzip der Chromatografie als Assistent an der Universität Warschau. Tswett konnte aufzeigen wie mit Hilfe einer speziellen Adsorptionsmethode verschiedene Blattfarbstoffe getrennt werden können (Abb. 2). Danach dauerte es noch bis in die 1940er Jahre bis die chromatografischen Techniken endgültig zu den anerkannten Analytikmethoden gehörten. Unter den modernen Analysemethoden nimmt die Chromatografie heute in den Gebieten der Chemie, Biochemie, Biotechnologie, Mikrobiologie, der Lebensmittelchemie und der Umweltchemie eine zentrale Rolle ein.



Abb. 1 Botaniker Mikhail Semenovich Tswett (1872-1919)

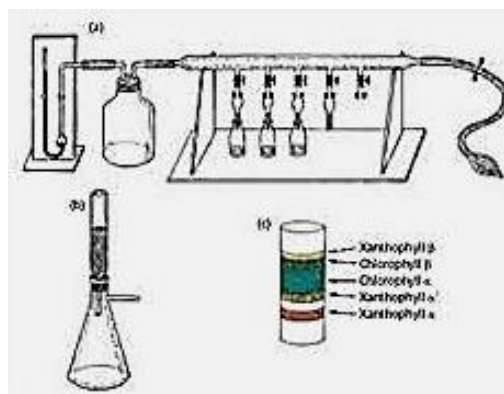


Abb. 2 Säulenchromatografisches Experiment zum Auftrennen verschiedener Blattfarbstoffe aus Tswetts erster Publikation.

1.2 Prinzip der Chromatografie

Die Chromatografie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem die Stofftrennung mit Hilfe zweier nicht mischbarer Phasen erfolgt. Die Probe (Analyt) wird in der mobilen Phase (beweglich) gelöst und strömt an der stationären Phase (unbeweglich) vorbei.

Die Ursache für alle chromatografischen Trennungen sind die unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten - zum Beispiel die Trennung verschiedener Blattpigmente wie im Experiment von Tswett. In diesem Experiment bestanden die stationäre Phase aus Zucker und die mobile Phase aus Leichtbenzin. Die Bindung an die feste stationäre Phase erfolgt durch Adsorption. Es findet ein kontinuierlicher Stoffaustausch zwischen beiden Phasen statt. Spezifische Wechselwirkungen der gelösten Komponenten mit der stationären Phase führen zur Auftrennung eines Gemisches.

Damit die chromatografische Auftrennung eines Substanzgemisches möglich ist, müssen sich die in der mobilen Phase gelösten Verbindungen durch unterschiedliche Affinitäten zur stationären Phase auszeichnen. Die Wechselwirkungen von Analyt und stationärer Phase werden dabei durch Adsorptionsgleichgewichte und Verteilungsgleichgewichte beschrieben, wobei die Thermodynamik sowie die Kinetik dieser Reaktionen letztlich die Verteilung des Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase regeln.

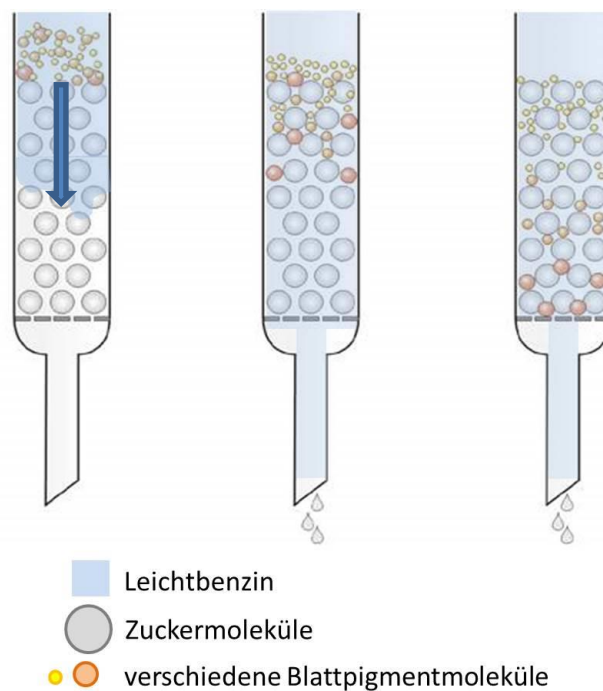


Abb. 3 Schema Säulenchromatografie nach Tswett mit Zucker und Leichtbenzin als stationäre bzw. mobile Phasen und verschiedene Moleküle gelöster Blattpigmente mit unterschiedlicher Transportgeschwindigkeit.

Als anschauliches Beispiel dient das Experiment von Tswett (Abb. 2). Die mobile Phase (Leichtbenzin) durchfließt die Säule mit der aufgefüllten stationären Phase (Zuckermoleküle). Die zu trennenden Blattpigmentmoleküle sind in der mobilen Phase gelöst und werden mit ihr durch die Säule von oben nach unten transportiert wobei die Aufgabe der mobilen Phase es ist, die Probe möglichst weit in der stationären Phase zu transportieren. Der Zucker, als feines Pulver vorhanden, besitzt eine riesige Oberfläche. Die zu trennenden Stoffe werden an dieser Zucker-

oberfläche einerseits adsorbiert und andererseits sind diese im Transportmittel (Leichtbenzin) gelöst vorhanden. Die verschiedenen Blattpigmente haben eine bestimmte „Vorliebe“ zu der einen oder anderen Phase, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. Die unterschiedliche Affinität zur mobilen oder stationären Phase hat mit Polarität zu tun.

Gemäss dem Aggregatzustand der mobilen Phase unterscheidet man hauptsächlich zwei Klassen: Die Gaschromatografie (GC) und die Flüssigkeitschromatografie (LC) wobei heute hierzu verschiedene Trennmethode gehören wie die Säulenchromatografie (SC), Ionenchromatografie (IC), Papierchromatografie oder zum Beispiel die High Performance Liquid Chromatografie (HPLC). Da teilweise sehr kleine Konzentrationen gemessen werden wollen und/oder eine Probe gänzlich unbekannt ist, wird eine Kopplung mit einem Massenspektrometer (MS) angebracht.

1.3 Grundbegriffe der Chromatografie

Analyt	die aufzutrennende Probe
Bruttoretentionszeit, t_B	Zeit zwischen Aufbringen der Komponenten auf die Säule (Injektion) und der Detektion (Peakmaximum)
Chromatogramm	Darstellung/Aufzeichnung der aufgetrennten Substanzen
Detektor	Technische Apparatur zum Nachweis von Substanzen oder speziellen Eigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit. Der Begriff ist aus dem Lateinischen abgeleitet, wo „detectare“ so viel bedeutet, wie aufdecken, aufspüren, ausfindig machen, entdecken.
Totzeit, t_M	Zeit, die eine nicht retardierte Substanz benötigt, um durch die Säule zu wandern. Nicht retardierte Substanzen diffundieren nicht in die stationäre Phase und passieren die Säule mit derselben Geschwindigkeit wie das Trägergas. Dies entspricht der Zeit, in der sich eine Substanz in der mobilen Phase aufhält. Es ist die gleiche Zeit für alle Komponenten in einem chromatografischen System. Die Totzeit ist die kleinst mögliche Retentionszeit für Substanzen die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase eingehen (Inertsubstanzen z.B. Luft in der GC)
Messgrösse	Detektorsignal als Funktion der Bruttoretentionszeit, t_B
Mobile Phase	bewegte Phase, in die das Substanzgemisch am Beginn des Trennsystems eingebracht wird. Bei der Flüssigchromatografie (LC) ist die mobile Phase flüssig. Bei der Gaschromatografie (GC) kommen meist Trägergase wie Wasserstoff, Helium oder Stickstoff zum Einsatz, in der Dünnschichtchromatografie (DC) spricht man vom Fliessmittel.
Nettoretentionszeit, t'_R	Bruttoretentionszeit minus Totzeit
Retentionszeit (t_R)	Zeit eines reinen Stoffes zum Durchwandern der Säule vom Zeitpunkt der Injektion bis zur Detektion
Säule, Trennsäule	Die Trennsäulen sind das „Zentrum“ des chromatografischen Systems. Die Säule ist ein Rohr gefüllt mit einem körnigen Festkörper (stationäre Phase), welches vom Fliessmittel (mobile Phase) durchströmt wird. Das Fliessmittel transportiert die eingebrachte Probe durch die Säule.
Stationäre Phase	Phase, die mit den einzelnen Substanzen des Substanzgemisches Wechselwirkungen eingeht und sich nicht bewegt. Der Aufenthalt der Analyten bei ihrer Retention (Zurückhaltung) wechselt zwischen mobiler und stationärer Phase - auch genannt „random walk“ - und verursacht die substanzcharakteristische Retentionszeit. Die stationäre Phase besteht in der Gaschromatografie heute meist aus einer Flüssigkeit (Trennflüssigkeit) oder einem Gel, mit welchem die Innenseite der Kapillare beschichtet ist. Bei der LC ist die stationäre Phase normalerweise fest.

2 Die Gaschromatografie

Die Gaschromatografie trennt flüchtige Substanzgemische aufgrund ihrer Wechselwirkung mit einer stationären Phase, bei der es sich um einen Feststoff oder eine mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckte Oberfläche handelt. Somit spielen hier für die Auftrennung von Substanzgemischen Adsorptionsvorgänge und Verteilungsgleichgewichte die entscheidende Rolle. Als mobile Phase dient per Definition ein Gas, das lediglich für den Transport des Analyten durch die Säule verantwortlich ist. Daraus ergibt sich zwangsläufig, dass im Rahmen der GC nur solche Verbindungen getrennt werden können, die sich unzersetzt zumindest teilweise in den gasförmigen Zustand überführen lassen.

Die Gaschromatografie ist eine sehr empfindliche Trennmethode zur Analyse von flüchtigen Stoffgemischen. Je nach Gerät und Ausstattung lassen sich selbst minimale Substanzmengen im Nanogramm-Bereich (10^{-9}) nachweisen. Prinzipiell wird in der Gaschromatografie zwischen zwei Methoden unterschieden:

Gas-Flüssig Chromatografie (GLC): Die stationäre Phase ist eine auf einem festen Träger oder der Säulenwand aufgebrachte Flüssigkeit, die den Analyten absorbiert. Wie es beim vorliegenden Gaschromatografen der Fall ist.

Gas-Fest-Chromatografie (GSC): Als stationäre Phase fungiert ein fester Stoff, die mobile Phase wechselwirkt mit der stationären über Adsorptions-Desorptions-Prozesse (Abb. 4).

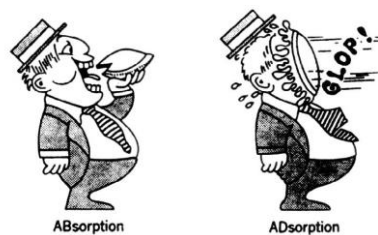


Abb. 4 Absorption vs. Adsorption (aus J. M. Miller 1987, Chromatography)

Sehr häufig wird heute ein gaschromatografisches System in Industrie und Forschung mit einem Massenspektrometer verwendet, die sogenannte GC/MS-Kopplung. Damit können sehr geringe Substanzmengen nachgewiesen und gleichzeitig Strukturaufklärung betrieben werden.

Da mit der Gaschromatografie eine selektive und vollständige Trennung von Stoffgemischen möglich ist, ergeben sich vielfältige Anwendungsbereiche in Industrie und Forschung zur qualitativen Analyse (Substanzidentifizierung) und quantitativer Analyse (Konzentrationsbestimmung vieler Komponenten gleichzeitig). Einige Beispiele werden in Kapitel 2.3 vorgestellt.

2.1 Geschichte der Gaschromatografie

Die Gaschromatografie wurde von J.P. Archer, E. Cremer und F. Prior geprägt und entwickelt. Die deutsche Physikerin Erika Cremer (1900-1996) entwickelte die Grundlagen der Gaschromatografie. Das erste Gaschromatogramm der Geschichte entstand gegen Ende des Zweiten Weltkrieges und stammt aus ihrem Labor. Es zeigt die Trennung von Luft und Kohlendioxid an Aktivkohle. Die vorgesehene Veröffentlichung ging jedoch in den Wirren des Krieges auf dem Weg zum Verlag verloren. Zusammen mit ihrem Dissertanten Fritz Prior entwickelte sie

nach dem Krieg die Methode weiter. 1951 wurde dann ein erster Gaschromatograf im heutigen Sinne von A. T. James und A. J. P. Martin entwickelt. In den Jahren danach folgte die Entwicklung des Elektroneneinfangdetektors (ECD) durch James E. Lovelock, der es ermöglichte, chlorierte Umweltgifte wie PCB und chlorierte Pestizide wie DDT durch GC empfindlich nachzuweisen. Nach weiteren Jahren entstanden eine Reihe von Firmen, die kommerzielle Gaschromatografen anboten wie die *F&M Scientific Corporation of Avondale*, Pennsylvania, die 1965 von Hewlett Packard übernommen wurde. In den 1970er Jahren erfolgte die Entwicklung der Kapillargaschromatografie. Es folgten bald darauf die ersten praxistauglichen Kopplungen zwischen Kapillargaschromatografie und Massenspektrometrie (GC/MS).

2.2 Alltagsbezug

Gase haben für den Menschen einen schlecht direkt fassbaren Aggregatzustand – sie sind meist nicht sichtbar, nicht spürbar und haben nur selten einen Geruch. Trotzdem sind Gase wichtig. Das fällt einem auf, wenn man z.B. an die Atmosphäre mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid denkt. Gase sind ausserdem wichtige Energieträger als Treib- und Brennstoffe und sie gewinnen zunehmend an Bedeutung als Treibgase von Spraydosen.



Abb. 5 Information auf einem Wespen-Spray (links) und Warnhinweise auf einer Gas-Nachfüllkartusche (rechts)

Die Gask Gewinnung von Stadtgas aus Kohle machte den Energieträger leicht über Rohrleitungen transportierbar. Heute hat Erdgas diese Aufgabe weitgehend übernommen. Stadtgas ist giftig, denn es enthält Kohlenstoffmonoxid. Erdgas ist geruchlos und muss daher aus Sicherheitsgründen mit einem Geruch versehen werden, was man als odoriert bezeichnet (Abb. 6).



Abb. 6 Naturgasstation an einer Tankstelle (links), historische Gasgewinnung aus Kohle mit Rohrleitungen (rechts)

Heute ist die Gewinnung von brennbarem Gas, wie z.B. Methan, aus Bioabfällen interessant geworden. Die Vorgehensweise ist in

Abb. 7 schematisch dargestellt.

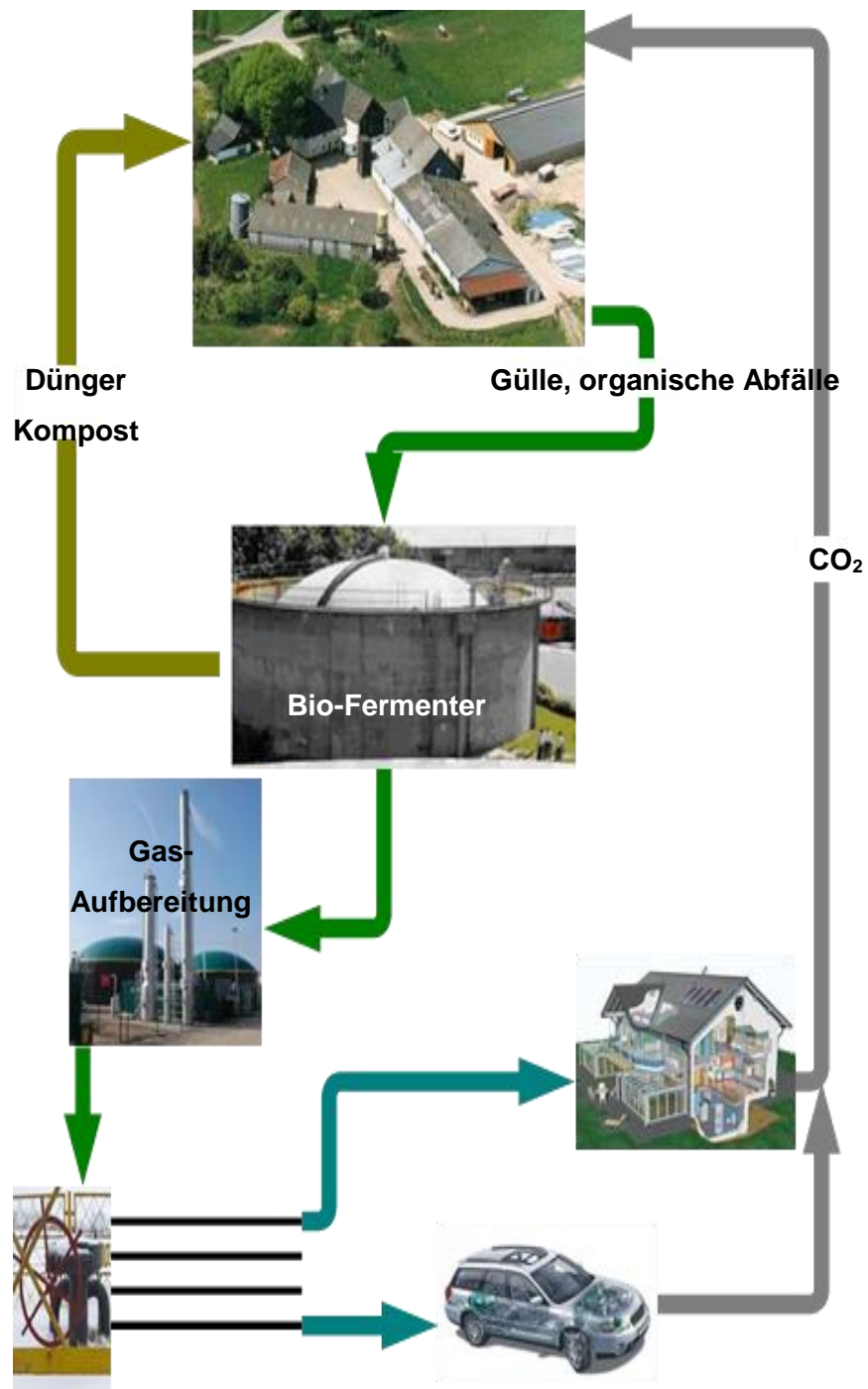
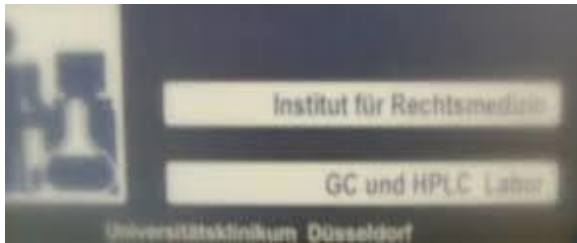


Abb. 7 Gewinnung und Verteilung von Biogas

2.3 Gaschromatografie – Beispiele aus Industrie und Forschung



Forensische Toxikologie

Die forensische Toxikologie ist ein Fachgebiet an der Schnittstelle Chemie-Medizin und unterstützt mithilfe toxikologischer, pharmazeutischer und chemischer Verfahren die Untersuchung von unnatürlichen Todesfällen, Vergiftungen und Drogen- sowie Medikamentenmissbrauch. Die Probenahme erfolgt entweder aus dem Gewebe von Organen oder aus den Körperflüssigkeiten Urin, Blut oder Speichel. Die angewandte Analytik im Labor sind vor allem chromatografische Trennsysteme wie Gaschromatografie (GC) und Flüssigkeitschromatografie (LC)- meist in Kopplung mit der Massenspektrometrie (MS). Die chemische Charakterisierung von Drogen hat bei den kriminologischen Behörden als analytisches Werkzeug an Bedeutung gewonnen und wird oft erfolgreich eingesetzt um zusätzliche Informationen über den verborgenen Herstellungsprozess, die verwendeten Ausgangsstoffe, die Verteilernetze, die Verknüpfung von verschiedenen Delikten und manchmal auch Hinweise auf Quellen oder sogar geografische Herkunft zu erhalten. Um eine effiziente Trennung von Haupt-, Unter- und Spurenstoffen zu bekommen, sind eine hohe Trennleistung sowie eine hohe Empfindlichkeit des eingesetzten analytischen (chromatografischen) Systems erforderlich.

- **Forensisch-Naturwissenschaftlicher Dienst der Kantonspolizei St.Gallen**
Kompetenzzentrum Kriminaltechnik ostpol
www.kapo.sg.ch/home/kriminaltechnik.html
- **Pathologische Institute und Abteilungen der Spitäler und Universitäten**
www.sqpath.ch/links.html



Dopinganalytik

Der Einsatz von LC/MS und GC/MS-Systemen ist seit langem die wichtigste Technologie in der Dopinganalytik. Der Dopingnachweis wird in Körperflüssigkeiten (Blut-, Urin oder z. B. Speichel) nachgewiesen. Derzeit enthält die Dopingliste der Welt-Anti-Doping-Agentur (WADA) elf Kategorien mit mehr als 400 verbotenen Substanzen: Anabolika, Hormone und verwandte Substanzen, Beta-2-Agonisten, Narkotika, Cannabinoide und vieles mehr. Ebenso wie sich die Anforderungen an Aufsichtsbehörden immer weiter entwickeln, versuchen auch Chemiker stets einen Schritt voraus zu sein. Sie synthetisieren neue und schwerer nachzuweisende Verbindungen, die Sportlern einen unfairen Wettbewerbsvorteil verschaffen könnten. Bei der praktischen Durchführung im Rahmen einer grossen Anzahl zu kontrollierender Proben wird zwischen einer Screening-Methode und einer Identifizierungs-Methode unterschieden. Die Screening-Methode

ist hierbei eine Methode, die im Idealfall mit möglichst wenig Aufwand alle Substanzen erfassen und dabei gleichzeitig empfindlich schnell (mit einem hohen Probendurchsatz) und kostengünstig arbeiten soll. Werden mit der Screening-Methode verdächtige Substanzen aufgefunden, so erfolgen eine zweite Isolierung und eine eindeutige Identifizierung des Wirkstoffes.

- **Schweizerisches Laboratorium für Dopinanalytik Lausanne**
www.doping.chuv.ch
- **World Anti Doping Agency WADA**
www.wada-ama.org



Lebensmittelanalytik

In vielen Bereichen der Lebensmittelanalytik können gaschromatografische Methoden eingesetzt werden. Diese dienen zum Beispiel dazu, die:

- Zusammensetzung (Fettsäuremuster in Fetten & Ölen)
- die Reinheit (z. B. Pestizide, Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK))
- die Authentizität (natürliche & naturidentische Aromastoffe)
- die Echtheit (Sterolmuster in Kürbiskern-Öl, hochwertiges Kaffeepulver von Billigprodukt unterscheiden, Identitätsnachweis Basmati-Reis) zu bestimmen.

- **Universität Zürich, Institut für Lebensmittelsicherheit und –hygiene**
www.ils.uzh.ch
- **Laboratorium der Urkantone**
www.laburk.ch/analytische-dienstleistungen
- **UFAG LABORATORIEN Dienstleistungslabor für Lebensmittel- und Pharma-Analytik**
www.ufag-laboratorien.ch/lebensmittel-analytik.html



Analytik alkoholischer Getränke

Auch hier werden gaschromatografische Trennmethode angewandt, wenn es um die Kontrolle oder Entwicklung alkoholischer Getränke geht. Zum Beispiel können die verschiedenen Biersorten auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Auch im Wein können verschiedenen Geschmacksstoffen - welche direkt von der Traube kommen wie auch Zusatzstoffe (z. B. Tanin) -

identifiziert und quantifiziert werden. So kann ein qualitativ hochwertiger teurer Wein oder Whisky beispielsweise von billigem „Fusel“ unterschieden werden.

□ **Schweizerische Weinhandelskontrolle**

www.cscv-swk.ch

□ **Bund, Departement des Innern (EDI), Verordnung über alkoholische Getränke**

www.admin.ch/ch/d/gg/pc/documents/2060/817.022.110_Entwurf_de.pdf

□ **Weinlabor Locher, Weinanalytik**

<http://www.weinlabor.ch/analyse.html>



Flughafensicherheit - Sprengstoffkontrolle

Wie funktioniert eigentlich die Sprengstoffkontrolle am Flughafen?

Der Sprengstoffdetektor funktioniert nach folgendem Prinzip: Wer mit explosiven Substanzen hantiert, hinterlässt automatisch kleine Partikel. Um diese nachzuweisen, wischt das Sicherheitspersonal bei der Kontrolle mit einem speziellen Teststreifen über das verdächtige Gepäckstück. Der Streifen wird anschliessend in einem Hochgeschwindigkeits-Gaschromatografen analysiert. Dieser löst die Sprengstoffe aus der Probe. Die Geräte erkennen so in 15 bis 18 Sekunden kleinste Mengen Sprengstoff und zwar schon ab der Menge von 100 Pikogramm (1 Pikogramm = 1 Billionstel Gramm). Fehlalarme lassen sich nicht ganz ausschliessen, dem Hersteller liegen sie unter 0,2 Prozent. Weist das Sicherheitspersonal Sprengstoff nach, kommt das Gepäckstück in eine mobile Explosionsschutzkammer. Dort wird es kontrolliert gesprengt.

□ **Artikel in Rheinische Post vom 21.1.2010**

<http://www.rp-online.de/leben/reisen/news/so-funktionieren-sprengstoffkontrollen-aid-1.479113>



Trinkwasseranalytik

Die Nase nimmt Gerüche weit empfindlicher wahr als irgendeine Messtechnik. Unliebsame Geruchsverursacher im Trinkwasser zum Beispiel lassen sich mittels GC/MS im <Nano-Gramm-Bereich effizient, sensitiv und sicher nachweisen. Diese Methoden erlauben es in der Regel die Ursache von Fehlgeruch und Fehlgeschmack von Trinkwasser zu bestimmen.

Nebst der Geruchsanalytik werden im Trinkwasser auch andere Verunreinigungen wie flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOCs), Pestizide und Hormone mit einem GC-System bestimmt. Pestizide zum Beispiel werden mittels Gaschromatografie und dem Flammenphotometrischen Detektor (FPD) und dem Stickstoff-Phosphor Detektor (NPD) in Kopplung mit einem Massenspektrometer bestimmt. Über 300 verschiedene Pestizide können in diesem Screening erfasst werden. Dabei handelt es sich um Organochlorpestizide (z.B. Lindan, DDT, Endosulfan),

Organophosphorpestizide (z.B. Parathion, Chlorpyrifos), stickstoffhaltige Pestizide (z.B. Atrazin, Simazin).

- **Eawag – Wasserforschungsinstitut der ETH Zürich**
<http://www.eawag.ch/forschung/uchem/schwerpunkte/index>



Aroma und Duftstoffanalyse

Die GC bzw. GC/MS-Trennmethode stellt auch die wichtigste Trennmethode in der Aroma- und Duftstoffanalyse dar. Dabei entspricht der GC-Detektor einer künstlichen Nase. Bei den meisten Untersuchungsmethoden in Dienstleistungslabors wird auf die unbekannte Menge vorgegebener Substanzen hin untersucht. Diese Substanzen stehen als Referenzmaterialien in reiner Form zur Verfügung und können mit den bekannten Kalibrierverfahren genau bestimmt werden. Zur Analyse unbekannter ätherischer Öle hingegen bedarf es zunächst der Identifikation möglichst aller vorhandenen Einzelkomponenten des Öls und anschliessend die Bestimmung deren quantitativer Anteile am Öl.

Die Analytik kann Fragen klären, die die Identität eines ätherischen Öls betreffen, dessen Qualität, dessen Reinheit und seine Stabilität. Dazu dienen die Art und die Mengenverhältnisse der Komponenten zueinander und die Bestimmung von Gehalten und Gehaltsbereichen. Es kann auch der Zusatz "fremder Stoffe" aufgedeckt und die Herkunft des Öls bestimmt werden.

Ätherische Öle sind sehr komplexe Mischungen, wobei je nach Gehalt in Haupt-, Neben- und Spurenkomponenten unterschieden wird. Je nach Aufgabenstellung müssen oftmals sehr geringe Gehalte neben sehr grossen Mengen bestimmt werden. Die Analytik der ätherischen Öle ist somit zeitaufwändig und kompliziert. Auch die Bewertung der erhaltenen Ergebnisse ist oftmals schwierig, da die Zusammensetzung bzw. der Gehalt an bestimmten Komponenten des ätherischen Öls je nach Herkunft und Herstellungsprozess schwanken kann ("Variabilität der Komponenten").

- **GIT Laborportal**
www.git-labor.de/forschung/chemie-physik/analysenmethode-fuer-aetherische-oele
- **Eurofins NDSC Food Testing Germany GmbH**
www.eurofins.de/lebensmittel/informationen/food-testing-newsletter

3 Prinzip der Gaschromatografie

3.1 Wirkungsweise eines Gaschromatografen

Unter dem Begriff Gaschromatografie (GC) werden physikalisch-chemische Methoden zusammengefasst, bei denen eine Stofftrennung durch Verteilung zwischen einer ruhenden stationären und einer sich bewegenden mobilen Phase (Trägergas) erfolgt. Ein gaschromatisches System besteht also aus zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, von denen die eine sich an der anderen vorbeibewegt. Das Prinzip der GC sowie deren einzelne Komponenten lassen sich am Schema eines Gaschromatografen sehr gut beschreiben (Abb. 8).

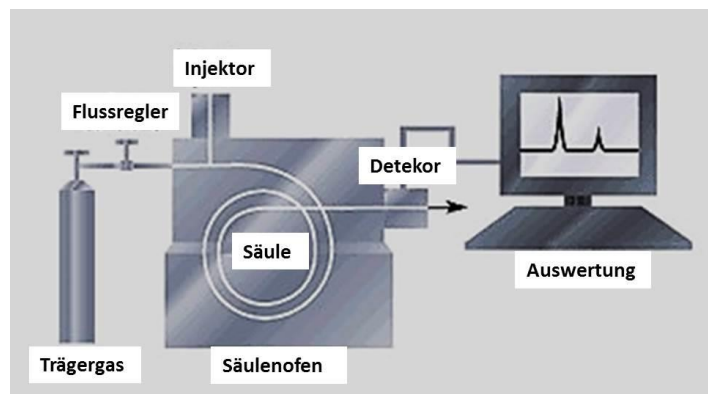


Abb. 8 Schema eines Gaschromatografen

Das Trägergas (mobile Phase) strömt aus einem Vorratsbehälter unter konstantem Druck in den geheizten Einspritzblock (Injektor). Dort wird das mit einer Injektionsspritze durch ein Septum in den Probenraum eingeführte Substanzgemisch verdampft. Die Trennsäule des Gaschromatografen befindet sich in einem Säulenofen und wird kontinuierlich vom Trägergas durchströmt. Die Probe (Analyt) wird nach der Verdampfung vom Trägergas durch die Trennsäule befördert, während sich die Säule in einem temperaturgeregelten Ofen befindet. Die gelösten Stoffe werden bei verschiedenen Geschwindigkeiten durch die Säule geleitet. Die Geschwindigkeiten hängen in erster Linie von den physischen Eigenschaften sowie der Temperatur und Zusammensetzung der Säule ab. Der sich am schnellsten bewegende gelöste Stoff verlässt die Säule zuerst (eluiert), gefolgt von den restlichen Stoffen in der jeweiligen Reihenfolge. Wenn ein Stoff eluiert, gelangt er in den erhitzten Detektor, wo basierend auf der Interaktion des Stoffes mit dem Detektor ein elektronisches Signal generiert wird, das nach geeigneter Verstärkung als Chromatogramm aufgezeichnet wird. Beim Trägergas handelt es sich um ein Gas welches auch bei erhöhten Temperaturen keine Reaktivität gegenüber dem Analyt aufweist und in extrem hoher Reinheit vorliegt. Die meist verwendeten Trägergase sind Wasserstoff (H_2) und Helium (He).

Die Gaschromatografie kann man vereinfacht auch als Wettlauf von Ionen oder Molekülen beschreiben (Abb. 9). Bei diesem Wettlauf werden die drei lauftechnisch unterschiedlich starken Kategorien in drei Gruppen gesplittet, welche nacheinander im Ziel eintreffen. Sprechen wir beispielsweise von der Amateur-Klasse, der Crosslauf-Klasse und der Marathon-Klasse. Die Läuferinnen der Marathon-Klasse schlagen die Crosslauf-Klasse über die Marathondistanz problemlos.

Das Terrain des Wettlaufs entspricht in der Chromatografie der stationären Phase.

Die Analogien zwischen Wettlauf und Chromatografie stellt Tabelle 1 anschaulich und übersichtlich dar:

Tabelle 1 Vergleich Gaschromatografie und Laufwettkampf

Wettkampf	Gaschromatografie
Starter	Injektor
Lauf-Kategorie	Substanz, Gase
Gelände, Terrain	Stationäre Phase, Säulenfüllmaterial
Laufstrecke	Säule, Trennsäule, Säulenlänge
Zeitmessung im Ziel	Detektor
Laufzeit	Retentionszeit (t_R)

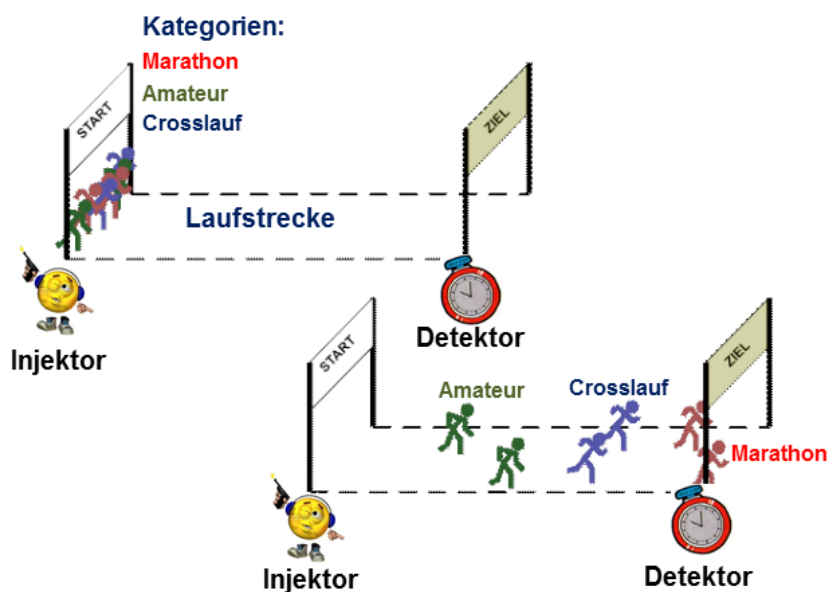


Abb. 9 Die Gaschromatografie dargestellt als Laufwettkampf mit unterschiedlichen Kategorien.

Mittels GC lassen sich nur Analyten trennen, welche sich unzerstört verdampfen lassen. Die typischen Analyten in der GC sind flüchtige Substanzen. Dies sind meist kleine, unpolare Moleküle. Die mobile Phase wechselwirkt nicht mit den Analyten oder der stationären Phase und dient nur zum Transport der Analyten durch die Säule. Die stationäre Phase wird meist so gewählt, dass sie in ihrer Polarität ähnlich den Analyten ist. Die Analyten werden in der GC gemäss ihrem Siedepunkt getrennt, wobei Substanzen mit geringem Siedepunkt früh, solche mit hohem Siedepunkt spät eluieren. Es besteht auch die Möglichkeit, Phasen mit leicht polaren Eigenschaften einzusetzen, wobei die Polarität zu einem zusätzlichen Trennkriterium wird. So lassen sich auch Substanzen mit sehr ähnlichen Siedepunkten trennen. Sehr polare Phasen eignen sich zur Trennung polarer Moleküle.

Die Stärke der Wechselwirkungen, zwischen den Probenkomponenten und der stationären Phase, wird sowohl von deren Struktur als auch von deren funktionellen Gruppen (z. B. homologe Reihen) bestimmt. Dabei treten bei unpolaren Substanzen ausschliesslich Dispersionswechselwirkungen (Van-der-Waals-Bindungen) auf, während polare Trennphasen auch polare Wechselwirkungen eingehen können, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder Donator-Akzeptor-Bindungen. Letztere trennen nach dem Prinzip: Gegensätze ziehen sich an. Das bedeutet, dass Trennphasen, die z. B. Wasserstoff zur Wasserstoffbrückenbindung aufzunehmen in der Lage sind, Substanzen trennen, die Wasserstoff zur Brückenbindung bereitstellen können (z. B. Alkohole).

3.2 Wichtige Geräteteile und deren Funktion

Ein Gaschromatographiesystem besteht im Wesentlichen aus den folgenden Bauteilen: Trägergas, Injektor, Trennsäule im GC-Ofen, Detektor und Auswertungssystem (Abb. 8). Der einzelne Einfluss dieser Komponenten auf das Analysesystem wird in diesem Kapitel aufgezeigt.

3.2.1 Mobile Phase

Die am häufigsten eingesetzten mobilen Phasen in der GC sind Wasserstoff, Helium und Stickstoff. Die mobile Phase wechselwirkt nicht mit der stationären Phase und den Analyten und hat daher keinen Einfluss auf Verteilungskonstanten und Elutionsreihenfolge. Die Wahl der mobilen Phase hat aber aufgrund der unterschiedlichen Viskositäten der Gase einen Einfluss auf die Trenneffizienz. Diese wird durch die van-Deemter-Gleichung beschrieben (ausführliche Informationen hierzu - siehe Appendix).

3.2.2 Injektor

Prinzipiell werden zwei Arten von Injektoren unterschieden: „On-Column-Injection“ und „Splitless-Split-Injection“. Beim „on-column injector“ wird die Spritzenkanüle in die Trennsäule eingeführt und so die Probenlösung direkt in die Kapillare abgegeben.

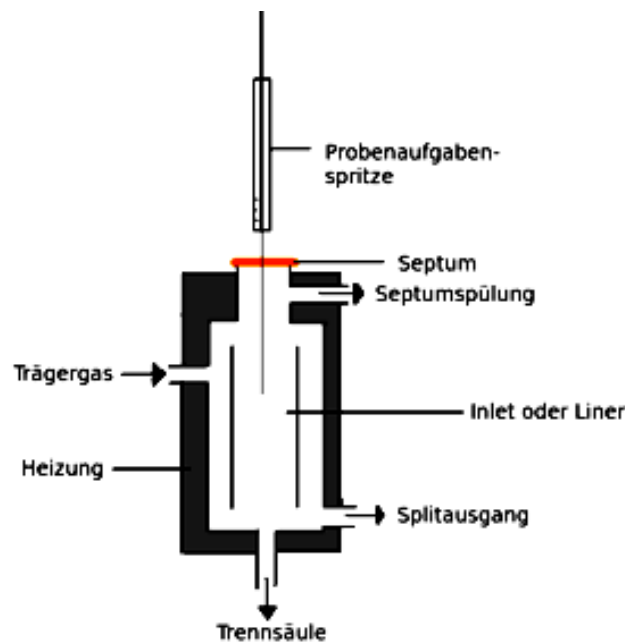


Abb. 10 Aufbau der Splitless-Split-Injektion

Bei dem sogenannten Splitless-Split Injektion dagegen, wird die Probe mittels einer Mikroliter-Spritze über ein Septum (eine Membran aus weichem Kunststoff oder Gummi) in den Verdampfungsraum injiziert. Im Injektor wird die Probe (Analyten + Lösungsmittel) schlagartig verdampft und anschließend vom Trägergas in die Säule transportiert (Abb. 10). Optional kann ein Splitfluss eingestellt werden; welcher den Injektor mit Analytmolekülen verlässt ohne zur Säule zu gelangen. So kann die Anzahl der auf die Säule injizierten Analytmoleküle auf ein gewünschtes Mass reduziert werden. Dieses Verfahren eignet sich für gasförmige, feste und flüssige Proben, die verdampft werden können und in denen die zu bestimmende oder abzutrennende Substanz in nicht zu starker Verdünnung vorliegt.

Neben der Splitless-Split-Injektion existieren auch andere Injektionstechniken von denen einige eine Art der Probenaufbereitung mit einschließen. Genannt sei die Headspace-GC, bei der die Gasphase über einer flüssigen Probe bei Raumtemperatur oder einer definierten erhöhten Temperatur in den Gaschromatografen transportiert wird. Das Verdampfen der Probe im Injektor entfällt hier also. Bei der Headspace-Technik werden zu analysierende flüchtige Analyten von schwerflüchtigen Substanzen abgetrennt, welche die Analyse stören würden. So wird die Injektion mit der Probenaufarbeitung kombiniert. Ein Anwendungsbeispiel für die Headspace-GC ist die Bestimmung des Blutalkoholgehaltes. Der flüchtige Analyt wird durch die Headspace-Technik von anderen Blutkomponenten abgetrennt, welche die Analyse stören oder den Injektor als nicht verdampfbare Substanzen verschmutzen würden.

3.2.3 Säulen

Prinzipiell werden zwei verschiedene Säulen unterschieden: die gepackten Säulen (packed columns) und die Kapillarsäulen (open tubular columns). Die gepackten Säulen enthalten ein inertes Trägermaterial, auf dem die stationäre Phase aufgebracht ist. Die Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase ist dabei die Adsorption.

Der weitaus wichtigste Säulentyp heute sind aber Kapillarsäulen, welche meist aus Quarz bestehen, 10-60 m lang sind und einen Innendurchmesser von 0.1 - 0.32 mm aufweisen. Die stationäre Phase ist als immobilisierte Flüssigkeit auf die Innenwand der Kapillare aufgetragen. Diese ist bei Raumtemperatur meist eine viskose Flüssigkeit oder fest und ist bei der GC-Arbeitstemperatur flüssig. Aussen sind die Kapillaren mit einem Kunststoff (Polymer auf Polyimidbasis) beschichtet, welcher ihnen eine ähnliche Flexibilität wie Glasfasern verleiht. Kapillarsäulen hingegen bestehen aus langen dünnen Röhren (Glas, Quarz) wobei man wiederum zwei Arten unterscheidet: die Dünnschichtkapillarsäulen (supported coated open tubular columns, SCOT), in welchen das Trägermaterial, das die stationäre Phase enthält, als dünne Schicht auf der Rohrwand aufgebracht ist (Adsorption) und die Dünnschichtkapillarsäulen (wall coated open tubular columns, WCOT), in welchen die stationäre Phase als dünner Flüssigkeitsfilm auf die entsprechend behandelte Kapillarwand direkt aufgetragen wird (Absorption).

Als ein quantitatives Mass für die Effizienz einer chromatografischen Säule werden häufig zwei Ausdrücke verwendet: 1. Die Bodenhöhe H und 2. Die Zahl der theoretischen Böden N . Beide sind durch folgende Gleichung miteinander verknüpft:

$$\text{Gl. 1} \quad N = L / H$$

Mit N = Zahl theoretischer Böden, L = Länge der gepackten Säule in cm, H = Bodenhöhe).

Die Effizienz der Trennleistung nimmt mit steigender Bodenzahl und abnehmender Bodenhöhe zu. Infolge der Unterschiede im Säulentyp und in der Wahl der stationären und mobilen Phase können die Unterschiede in der Effizienz beachtlich sein.

Die Ausdrücke „Bodenhöhe“ und „Zahl der theoretischen Böden“ gehen auf eine der ersten theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der Chromatografie von Martin Synges zurück, in der eine chromatografische Säule so behandelt wurde, als wäre sie aus zahlreichen diskreten, eng aneinandergrenzenden schmalen Lagen zusammengesetzt, die man theoretische Böden nennt. Dabei wurde angenommen, dass sich auf jedem Boden das Gleichgewicht der Teilchen zwischen der mobilen und der stationären Phase einstellt. Die Bewegung des Analyten entlang der Säule wurde dann als schrittweiser Übergang von im Gleichgewicht befindliche mobile Phase von einem Boden zum anderen betrachtet. Die Nomenklatur der Böden ist etwas unglücklich gewählt, da sie zu der Annahme verleitet, dass eine Säule Böden enthält, wo Gleichgewichtsbedingungen herrschen. In Wirklichkeit kann der Gleichgewichtszustand jedoch niemals erreicht werden, da sich die mobile Phase in ständiger Bewegung befindet.

3.2.4 Einfluss der Säulentemperatur

In der GC ist die Säulentemperatur ein wichtiger Parameter, den man zur Optimierung der Trennung variieren kann. Aus diesem Grund befindet sich die Säule im Gaschromatografen in einem Säulenofen. Die Temperatur hat einen direkten Einfluss auf die Verteilungskonstante (k) der Analyten; entsprechend dem Nernstschen Verteilungsgesetz.

$$\text{Gl. 2} \quad k = C_s / C_m$$

wobei k = Verteilungskonstante, Retentionsfaktor, C_s = Konzentration des gelösten Stoffes in der stationären Phase, C_m = Konzentration des gelösten Stoffes in der mobilen Phase

Die Verteilungskonstanten sind temperaturabhängig und werden sehr stark von der Art der Wechselwirkungskräfte zwischen Trennphase und Substanz beeinflusst.

In der GC mit apolaren stationären Phasen werden die Analyten gemäss ihren Siedepunkten bzw. ihrem Dampfdruck getrennt. Je höher der Dampfdruck, umso mehr Moleküle liegen gasförmig vor und befinden sich so in der mobilen Phase. Dies bewirkt kürzere Retentionszeiten für Analyten mit höherem Dampfdruck bzw. geringerem Siedepunkt. Eine Erhöhung der Säulentemperatur bewirkt ebenfalls eine Verschiebung der Verteilung in Richtung Gasphase bzw. in Richtung mobiler Phase.

3.2.5 Einfluss der Säulenlänge

Falls sonst keine Parameter geändert werden gilt: Je länger eine Säule umso mehr theoretische Böden hat sie (Gl. 1). Eine höhere Bodenzahl N bewirkt eine bessere Trenneffizienz, damit schmalere Peaks und eine verbesserte Auflösung. Andererseits verursacht eine längere Säule auch längere Analysezeiten.

3.2.6 Detektor

Ein Detektor erzeugt ein elektronisches Signal, wenn eine Substanz das Trennsystem verlässt. Das elektronische Signal kann als Peak auf dem Schreiber registriert werden. Die Signale werden dann an einem Computersystem mit entsprechender Auswertungssoftware verarbeitet.

Heute ist eine Vielzahl verschiedener Detektoren mit mehr oder weniger spezifischen Anwendungsbereichen erhältlich. Je nach analytischer Fragestellung werden entweder universelle Detektoren, welche alle Moleküle erfassen (wie z. B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD) oder für bestimmte Analyten selektive Detektoren eingesetzt. Selektive Detektoren sind oft elementspezifisch und erfassen beispielsweise nur Verbindungen, die Schwefel enthalten wie der Flammenphotometrische Detektor (FPD) im Schwefel-Modus. Im Allgemeinen sind GC-Detektoren sehr empfindlich, weshalb die GC oft in der Spurenanalytik eingesetzt wird. Am häufigsten wird der Flammenionisationsdetektor FID eingesetzt, der als sehr universeller Detektor alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfasst sowie niedrige Nachweisgrenzen aufweist. Ein schematischer Aufbau eines FID zeigt Abb. 11.

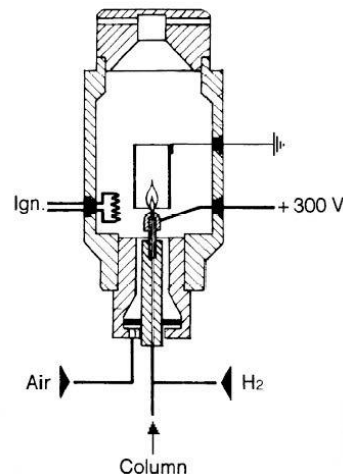


Abb. 11 Schema eines Flammenionisationsdetektors (FID)

Der FID weist gegenüber den anderen Detektoren den Vorteil grosser Empfindlichkeit und einen sehr breiten Anwendungsbereich auf. Der FID ist auf kohlenstoffhaltige Verbindungen empfindlich und kaum auf bestimmte Substanzklassen beschränkt.

Das Prinzip des FID beruht auf der Änderung der Wasserstoffflamme in einem elektrischen Feld bei Zuführung organischer Substanzen. In die am Säulenausgang brennende kleine Wasserstoff-Luft-Flamme wird die Trägergas-Substanz-Mischung eingeleitet. Gemessen wird der durch zwei Elektroden fließende, von Ladungsträgern in der Flamme getragene elektrische Strom. In der normalerweise kaum ionisierten Wasserstoffflamme entstehen über eine Radikalreaktion



Ladungsträger, die im elektrischen Feld abgesaugt und mit einem Elektrometer gemessen werden können.

Einige organische Substanzen (z.B. Ameisensäure, Acetaldehyd) weisen allerdings eine schlechte Detektorresponse auf. Substanzen die wenig oder gar nicht ansprechen sind: Edelgase, H_2 , N_2 , Stickstoffoxide, CO , CCl_4 oder andere halogenierte Verbindungen, Silizium-Halogene, CO_2 , H_2O , CS_2 , NH_3 , O_2 . Verwandte Geräte: Photoionisationsdetektor (PID), N-FID (Stickstoffselektiver FID), AFID (Alkali-FID).

3.2.7 Gradientenelution / Temperaturprogramme

Da eine optimale Trennung häufig nicht mit konstanten Trennparametern (isotherm) erreicht wird, betreibt man die GC im Gradientenbetrieb. Es werden Temperaturgradienten eingesetzt. Die Säulentemperatur kann während der Trennung stufenweise oder konstant ansteigen oder abfallen und während der Trennung geändert werden. Das Temperaturprogramm wird meist in die Software eingegeben, welche die GC-Anlage und den Säulenofen steuert. So wird ein schnelles Aufheizen auf die programmierten Stufen sowie das Aufheizen mit einer gewünschten Rate (z.B. in $^\circ\text{C}/\text{min}$) ermöglicht. In Abb. 12 sind Chromatogramme aufgezeichnet mit unterschiedlichem Messverlauf. Bei isothermer GC gibt es jedoch Probleme bei Gemischen mit einem grossen Siedepunktbereich ($> 100^\circ\text{C}$). Bei zu hoch gewählter Temperatur erscheinen die Peaks zu schnell im Chromatogramm und sind nicht vollständig getrennt. Bei zu niedriger Temperatur wird die Analysezeit verlängert und Verbindungen mit hohem Siedepunkt treten als flache, schlecht auswertbare Peaks am Ende des Chromatogramms auf. Mit Hilfe von temperaturprogrammierter GC können diese Unzulänglichkeiten umgangen werden.

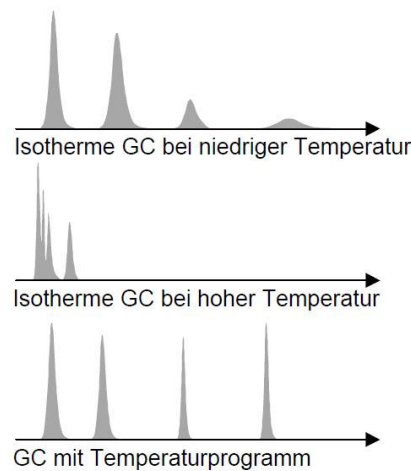


Abb. 12 Einfluss der Temperatur auf die GC-Trennung

3.2.8 Chromatogramm und dessen Interpretation

Jede qualitative Analyse erfordert zunächst grundsätzlich zur Zuordnung der Peaks in den Chromatogrammen Vergleichsmessungen mit Referenzsubstanzen. Die Peakgrösse korrespondiert mit der Menge der Komponenten in der Probe. Mit zunehmender Konzentration der Komponenten werden auch die Peaks grösser. Für die quantitative Auswertung der Chromatogramme werden im Allgemeinen die Flächen der Peaks integriert und anschliessend zu den Peakflächen der Kalibriermessungen in Relation gesetzt. Die Gaschromatografie ist eine Relativmethode.

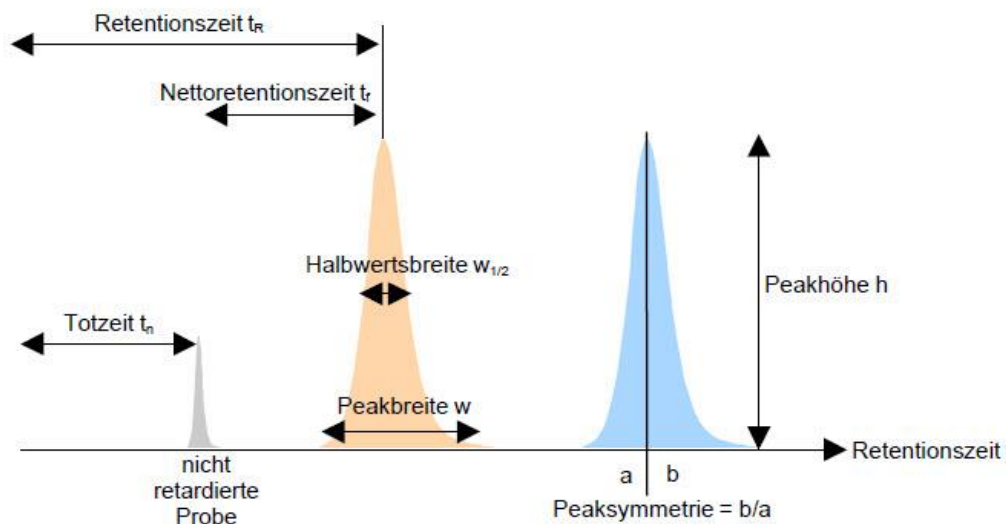


Abb. 13 Deutung der Peaks in einem Chromatogramm

Die Peakform weicht dabei häufig von der idealen Form ab. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn die Trennbedingungen nicht optimal gewählt sind. Typische Erscheinungsformen von Peaks sind dabei:

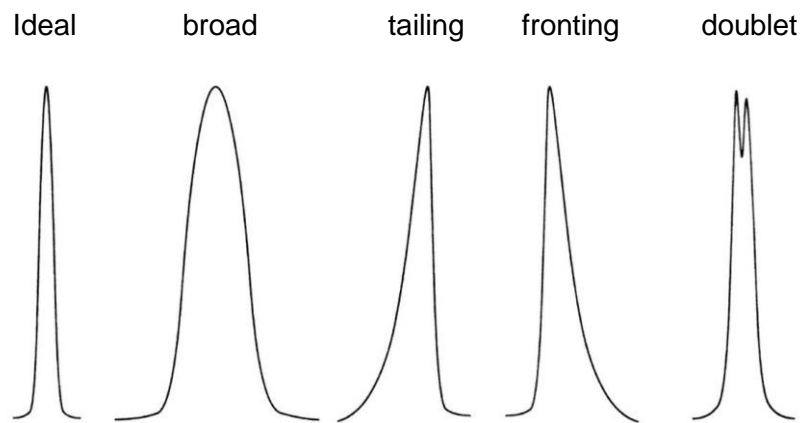


Abb. 14 Typische Peakformen auf einem Chromatogramm

4 APPENDIX

4.1 Van-Deemter-Gleichung

Die bisher abgehandelten Vorgänge bilden das Fundament chromatografischer Trennverfahren, machen aber noch keinerlei Aussagen darüber wie und auf welche Weise eine Trennung am besten durchzuführen ist. Die Entwicklung theoretischer Modelle zur Beschreibung chromatografischer Trennprozesse hat daher zum Ziel zu verstehen, von welchen Parametern die Leistungsfähigkeit eines chromatografischen Systems abhängt, um dann in der Lage zu sein, ein Trennverfahren zu optimieren. Eine genauere Beschreibung der verschiedenen Modelle (kinetische Theorie, Theorie der Böden, dynamische Theorie, molekular-statistische Theorie, random-walk Modell) würde den Rahmen dieses Theorieteils sprengen.

Ein Resultat der oft verwendeten dynamischen Theorie ist die van-Deemter Gleichung:

$$\text{Gl. 4} \quad H = A + B/u + C \cdot u$$

Hier sind A, B und C Grössen, welche die Beiträge von Eddy-Diffusion, Longitudinaldiffusion und Stofftransport zur Peakverbreiterung beschreiben, und u ist die Lineargeschwindigkeit durch die Säule. A, B und C sind für eine gegebene Temperatur konstant.

Die van-Deemter-Gleichung gibt anstelle der Peakverbreiterung gleich die damit zusammenhängende Bodenhöhe H an, welche ein Mass für die Effizienz der Trennung ist. Je grösser A, B und C, umso ineffizienter die Trennung. Die **Abb. 15** zeigt einen allgemeinen Verlauf von H als Funktion von u. die Beiträge von A-, B- und C-Term werden im Folgenden beschrieben. Beim optimalen Wert der Lineargeschwindigkeit hat H(u) ein Minimum. Dort werden also die geringste Bodenhöhe und damit die höchste Effizienz erreicht.

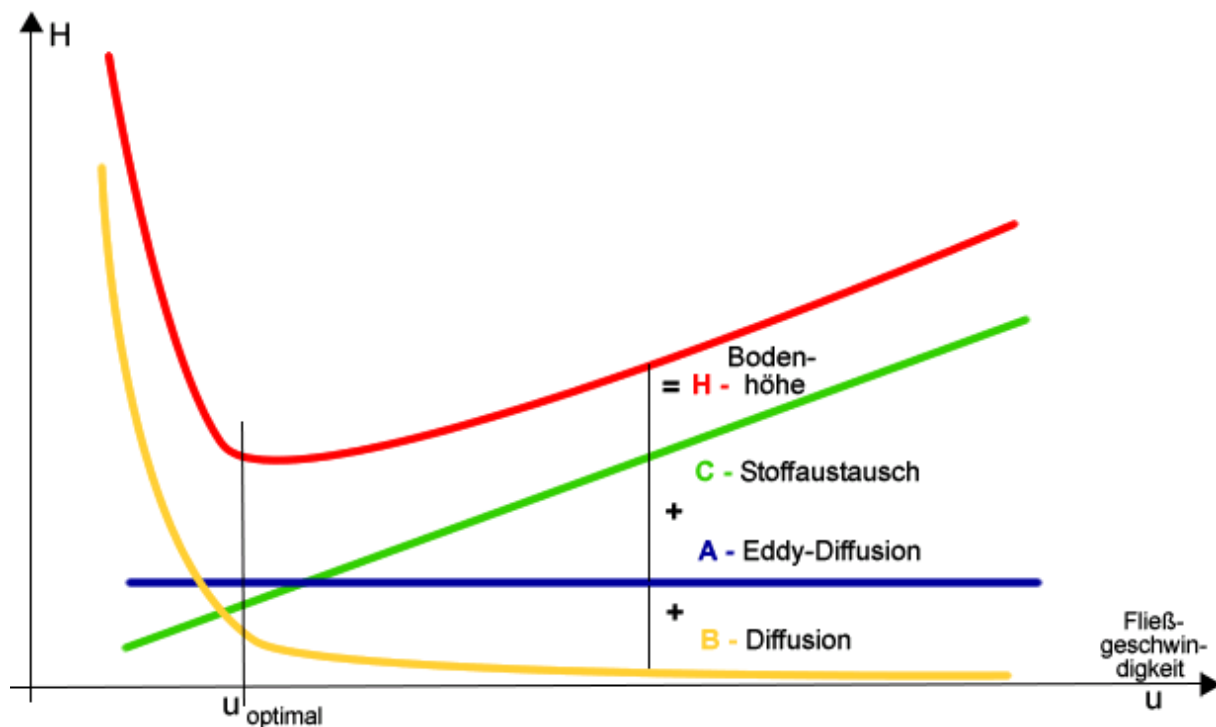


Abb. 15 Die van-Deemter-Gleichung die H als Funktion von u (=Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase) darstellt. H muss minimiert werden (optimal).

A-Term: Eddy-Diffusion

Die Peakverbreiterung durch Eddy-Diffusion ist darauf zurückzuführen, dass sich Eluent und Analytmoleküle nicht geradlinig entlang der Säulenachse durch die Trennsäule bewegen können, sondern z.B. das Packungsmaterial einer gepackten Säule umströmen muss. Als „Eddy“ bezeichnet man im Englischen Wirbelströmungen hinter einem Strömungshindernis bzw. Wasserstrudel. Neben Wirbelströmungen sind es v.a. die unterschiedlichen Weglängen beim Umströmen des Packungsmaterials, welche die Peakverbreiterung bewirken.

Der A-Term ist unabhängig von der Lineargeschwindigkeit u . Auftragen von A gegen u ergibt daher eine zur x-Achse parallele Linie.

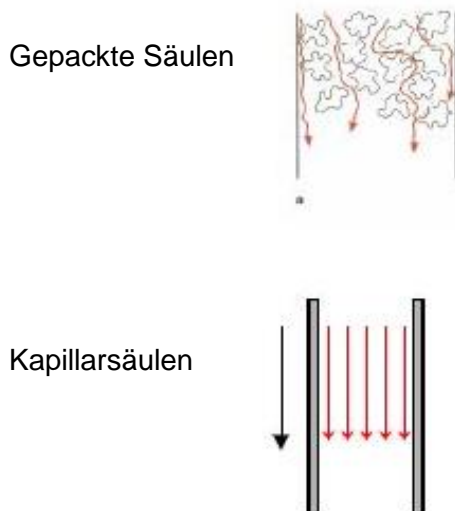


Abb. 16 Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion bei gepackten Säulen und Kapillarsäulen.

B-Term: Longitudinaldiffusion

Während die mobile Phase mit der Lineargeschwindigkeit durch die Säule bewegt wird, diffundieren die Analytmoleküle innerhalb der mobilen Phase zufällig in alle Raumrichtungen. Triebkraft hierfür ist die zufällige Wärmebewegung der Moleküle. Beobachten kann man diesen Effekt, wenn man z.B. einen Tropfen Tinte in ein ruhendes Wassergefäß gibt und sich die Tinte langsam in alle Raumrichtungen verteilt, zur Peakverbreiterung tragen nur die Komponenten der Diffusion entlang oder entgegen der Strömungsrichtung bei, da nur diese zu einer schnelleren oder langsameren Bewegung der Moleküle zum Säulenende führt. Aus diesem Grund spricht man von Longitudinaldiffusion. Der B-Term ist indirekt proportional zur Lineargeschwindigkeit u . Das ist darauf zurückzuführen, dass der Anteil der Longitudinaldiffusion umso grösser wird, je länger sich die Moleküle in der Säule aufhalten. Je grösser die Geschwindigkeit bzw. je kleiner die Aufenthaltszeit, umso kleiner wird der B-Term.

Ein Mass für die Diffusionsgeschwindigkeit eines Analytmoleküls ist sein Diffusionskoeffizient in einem bestimmten Medium (z.B. in der mobilen Phase). Je grösser der Diffusionskoeffizient, umso schneller die Diffusion. In der weiteren Folge heisst das, je grösser der Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase D_M , umso grösser der Einfluss der Longitudinaldiffusion. Es gilt, dass B proportional zu D_M ist.

Der B-Term hat also nur dann einen starken Beitrag, wenn hohe Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase vorliegen. Die Diffusionskoeffizienten in Gasen bei einer GC sind typischerweise über vier Grössenordnungen höher als in Flüssigkeiten und liegen im Bereich von $D_M \approx 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der B-Term hat hier also einen grossen Beitrag an der Peakverbreiterung.

C-Term: Massentransport-Effekt

Der C-Term beschreibt die bereits angesprochenen Effekte, wie die begrenzten Geschwindigkeiten von Diffusionsprozessen und Phasenübergängen, welche verhindern, dass sich das Gleichgewicht schnell genug einstellen kann. Sie werden unter dem Begriff Massentransport-Effekte zusammengefasst. Den C-Term kann man genauer als Summe der Beiträge von stationärer (C_S) und mobiler (C_M) beschreiben:

$$\text{Gl. 5} \quad C = C_S u + C_M u$$

Der C-Term ist direkt proportional zur Lineargeschwindigkeit. Dies lässt sich damit erklären, dass die Analytmoleküle bei geringer Strömungsgeschwindigkeit mehr Zeit haben, den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Auftragen des C-Terms gegen die Lineargeschwindigkeit ergibt eine Gerade. In der GC mit Kapillarsäulen und flüssiger stationärer Phase spielt die Diffusion innerhalb der stationären Phase eine wichtige Rolle. Sie ist abhängig von der Schichtdicke der stationären Phase d_s und vom Diffusionskoeffizienten D_s des Analyten in der stationären Phase:

$$\text{Gl. 6} \quad C_S \sim d_s/D_s$$

Aufgrund der indirekten Proportionalität von C_M zum Diffusionskoeffizienten D_M , bevorzugt man in der GC Trägergase mit hohen Diffusionskoeffizienten, also solche die aus kleinen Molekülen oder Atomen bestehen. Die besten Ergebnisse werden daher mit Wasserstoff (H_2) oder Helium (He) erzielt.

4.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Mit dieser Gleichung lässt sich der Verlauf der Siedepunktkurve errechnen, d. h. der Phasengrenzlinie eines Phasendiagramms zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase eines Stoffes.

Für den Spezialfall des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit (l) und Dampf (g) lautet die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\text{Gl. 7} \quad dp / dT = \Delta_v H / T \cdot (V^g - V^l)$$

Diese Gleichung beschreibt die Steigung der Dampfdruckkurve im p-T-Diagramm einer reinen Flüssigkeit mit $\Delta_v H$ = molare Verdampfungsenthalpie, $(V^g - V^l)$ = Änderung des molaren Volumens zwischen gasförmiger und flüssiger Phase. Da der Dampfdruck nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung von der Temperatur abhängt, kann die Selektivität durch eine geeignete Analysentemperatur beeinflusst werden.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Botaniker Mikhail Semenovich Tswett (1872-1919)	3
Abb. 2 Säulenchromatografisches Experiment zum Auftrennen verschiedener Blattfarbstoffe aus Tswetts erster Publikation.....	3
Abb. 3 Schema Säulenchromatografie nach Tswett mit Zucker und Leichtbenzin als stationäre bzw. mobile Phasen und verschiedene Moleküle gelöster Blattpigmente mit unterschiedlicher Transportgeschwindigkeit.....	4
Abb. 4 Absorption vs. Adsorption (aus J. M. Miller 1987, Chromatography).....	7
Abb. 5 Information auf einem Wespen-Spray (links) und Warnhinweise auf einer Gas-Nachfüllkartusche (rechts).....	8
Abb. 6 Naturgasstation an einer Tankstelle (links), historische Gasgewinnung aus Kohle mit Rohrleitungen (rechts).....	9
Abb. 7 Gewinnung und Verteilung von Biogas	10
Abb. 8 Schema eines Gaschromatografen.....	15
Abb. 9 Die Gaschromatografie dargestellt als Laufwettkampf mit unterschiedlichen Kategorien.	16
Abb. 10 Aufbau der Splitless-Split-Injektion	17
Abb. 11 Schema eines Flammenionisationsdetektors (FID).....	20
Abb. 12 Einfluss der Temperatur auf die GC-Trennung	21
Abb. 13 Deutung der Peaks in einem Chromatogramm	21
Abb. 14 Typische Peakformen auf einem Chromatogramm	22
Abb. 15 Die van-Deemter-Gleichung die H als Funktion von u (=Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase) darstellt. H muss minimiert werden (optimal).....	23
Abb. 16 Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion bei gepackten Säulen und Kapillarsäulen.....	24

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Vergleich Gaschromatografie und Laufwettkampf	16
-----------	---	----

5 Literaturverzeichnis

- Beneke, K. (1999). Erika Cremer. In K. Beneke, *Biografien und wissenschaftliche Lebensläufe von Kolloidwissenschaftlern, deren Lebensgeschichte mit 1996 in Verbindung stehen.* (S. 310-337). Nehnten: Reinhard Knof.
- Bitter, T., & Sommer, B. (2010). *elemente chemie 2*. Stuttgart: Klett Verlag.
- Matissek, R. S. (2014). *Lebensmittelanalytik*. Berlin: Springer Spektrum.
- Musselman, J. S. (2013). Increasing Accuracy of Blood-Alcohol Analysis Using Automated Headspace-Gas Chromatography. Pheonix Police Department, Crime Laboratory, Arizona USA, USA.
- Plenio, H. F. (2009). Grundlagen der Chromatografie, Skript Geräteanalytik. TU Darmstadt, Deutschland. Von http://www.chemie.tu-darmstadt.de/media/ak_plenio/pdf/Script_Geraeteanalytik_2009.pdf
- Restek. (2001). Analyzing Alcoholic Beverages by Gas Chromatography. www.restek.com, USA.
- Schmid, S. B. (2011). Gaschromatografie - Praktikum physikalische und analytische Chemie. ETH Zürich, Laboratorium für organische Chemie.
- Wikipedia. (Oktober 2014). *Michail Semjonowitsch Zwet*. Von http://de.wikipedia.org/wiki/Michail_Semjonowitsch_Zwet.
- Wüst, M., & Mosandl, A. (2002). Wein ist ein besonderer Saft - Zur Biosynthese von Duft- und Aromastoffen höherer Pflanzen. Forschung Frankfurt.