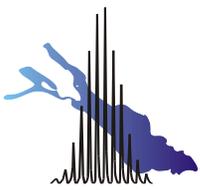


ANALYTISCHE CHEMIE I

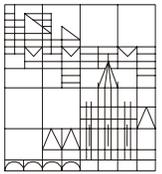
Trennmethoden

4. Gaschromatographie

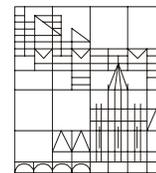
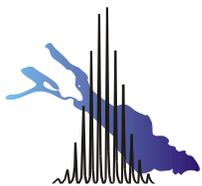
WS 2007/2008



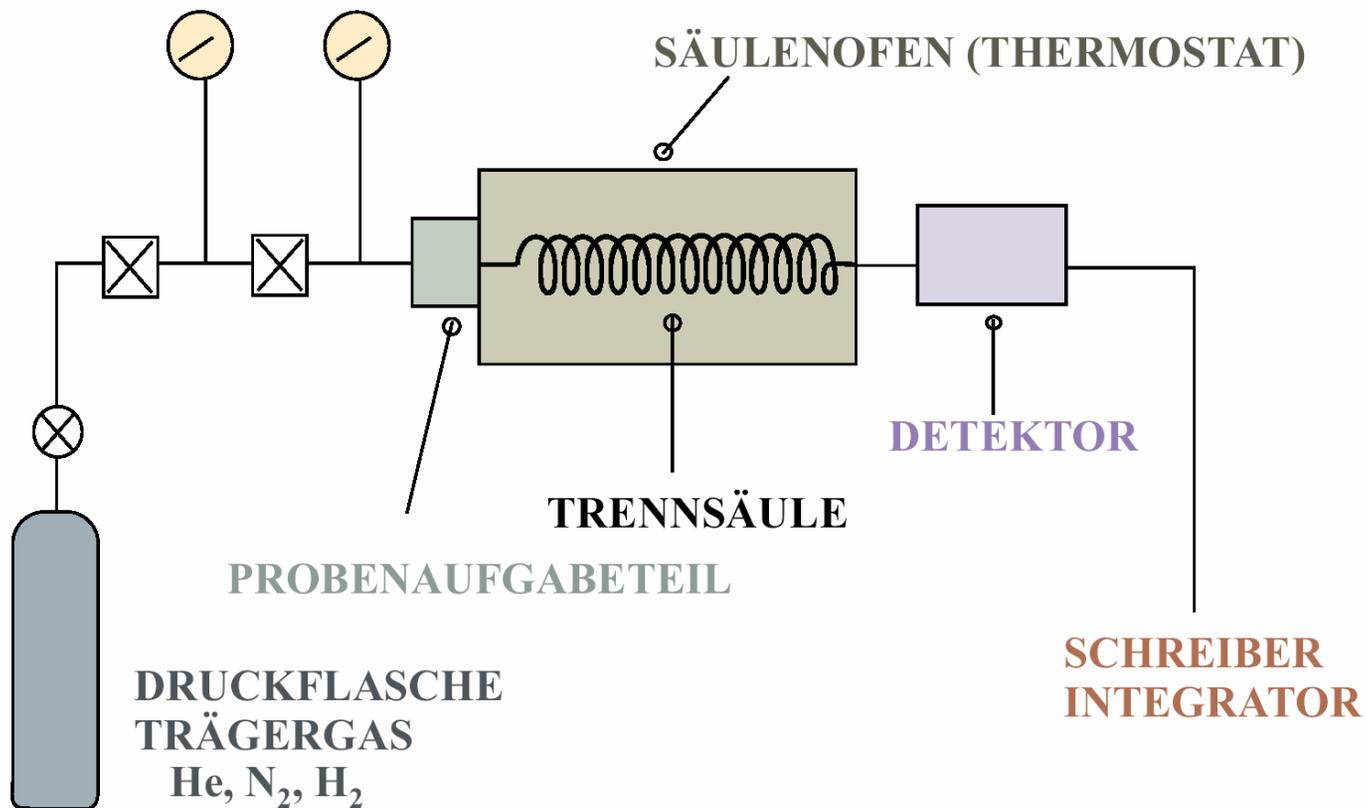
Prinzip der Gaschromatographie



- Die Gaschromatographie (GC) ist eine analytische Trennmethode, bei der die mobile Phase gasförmig ist.
- Die Analyten gehen mit der stationären Phase Wechselwirkungen nach dem Prinzip der Verteilung (stationäre Phase ein Flüssigkeitsfilm) oder Adsorption (stationäre Phase ein Feststoff) ein.
- Der Analyt muß vollständig und unzersetzt verdampfbar innerhalb eines technisch begrenzten Temperaturbereiches sein

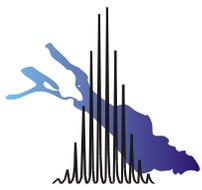


Gaschromatograph

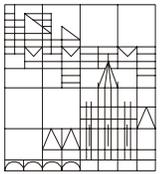


PROBENAUFGABETEIL

- 1. gasförmig → Gasschleife (0,5 - 5 ml)
- 2. flüssig → Injektionsspritze (1 - 10 µl)
- 3. flüssig/fest → Einspritzblock (beheizbar)



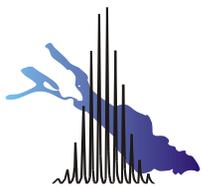
Anforderungen an die Trägergase



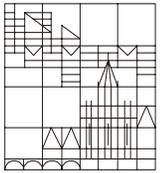
Das Trägergas dient zum Transport der Probe durch die Säule. Im Gegensatz zur HPLC ändert sich das Elutionsverhalten der Stoffe bei geänderter mobiler Phase (Trägergasart) fast überhaupt nicht, dagegen aber stark mit der Fließgeschwindigkeit des Gases.

Übliche Gase für die Gaschromatographie sind:

- **Wasserstoff H₂** (größte Empfindlichkeit im Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD)
- **Helium He** (größte Empfindlichkeit im Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD)
- **Stickstoff N₂** (weniger Diffusion, schmalere Peaks)

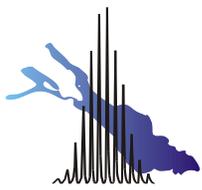


Anforderungen an die Trägergase

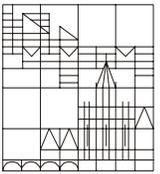


- hochreine Gase
- sauerstofffrei ($< 0,01\text{ppm}$) (greift stationäre Phase an)
- trocken (Wasser spaltet hydrolytisch die stationäre Phase)
- kohlenwasserstofffrei (erhöhte Basislinienwerte im Detektor)
- genau einstellbare Flüsse und Drücke (Voraussetzung für reproduzierbare Retentionszeiten)

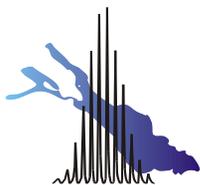




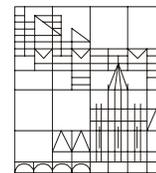
Derivatisierung



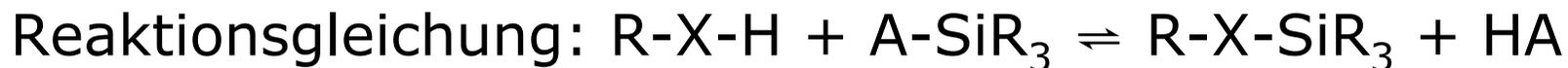
- Um schwer verdampfbare oder leicht zersetzliche Substanzen gaschromatographisch zu erfassen, ist deren Derivatisierung notwendig
- Bei der Derivatisierung werden stark polare Gruppen in weniger polare umgewandelt
- Die gebildeten Derivate zeichnen sich durch eine erhöhte Flüchtigkeit und durch eine größere thermische Stabilität aus
- Für Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen (wie Alkohole, Säuren, Amine u. a.) sind die Methylierung und die Silylierung gebräuchliche Derivatisierungsreaktionen.



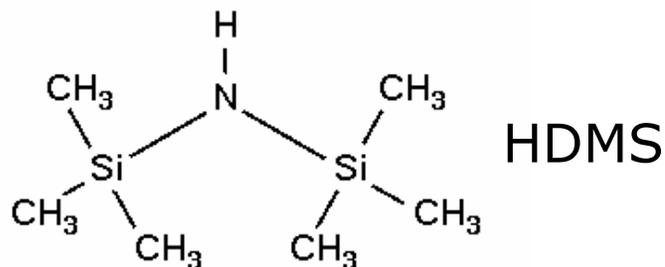
Derivatisierung - Silylierung



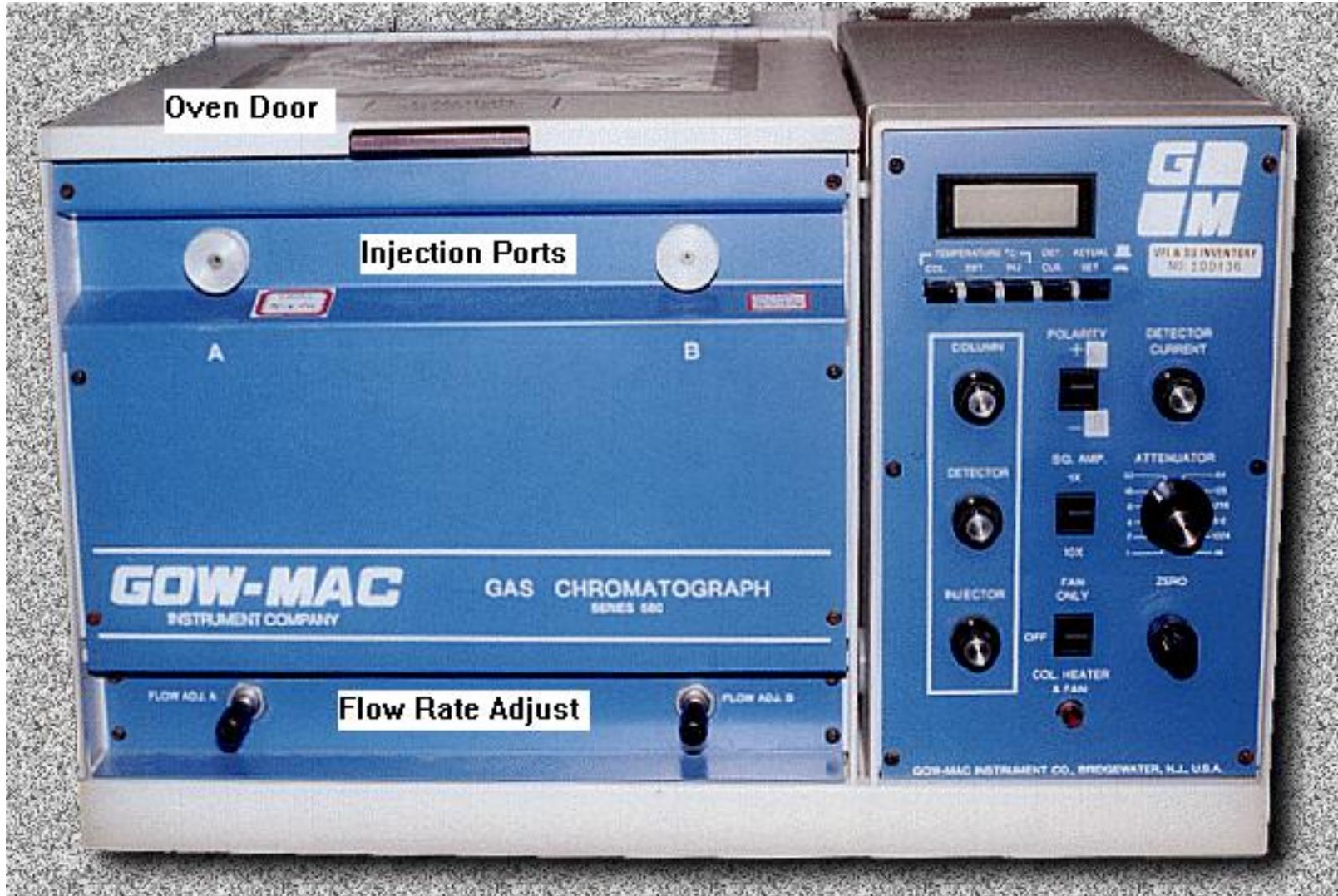
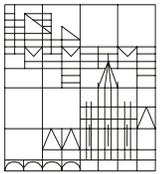
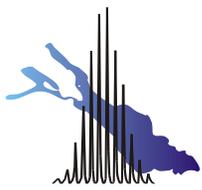
Bei der **Silylierung** wird das Wasserstoffatom polarer Gruppierungen durch eine Trialkyl-, meist Trisilyl (TMS)-Gruppe ersetzt.

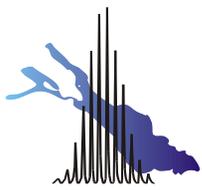


Hexamethyldisilazan (HMDS) ist ein häufig verwendetes Silylierungsmittel, welches jedoch allein nur langsam reagiert. Wesentlich reaktiver ist ein Gemisch aus HMDS und Trimethylchlorsilan (TMCS) im Volumenverhältnis von 2:1.

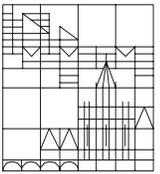


Gaschromatograph

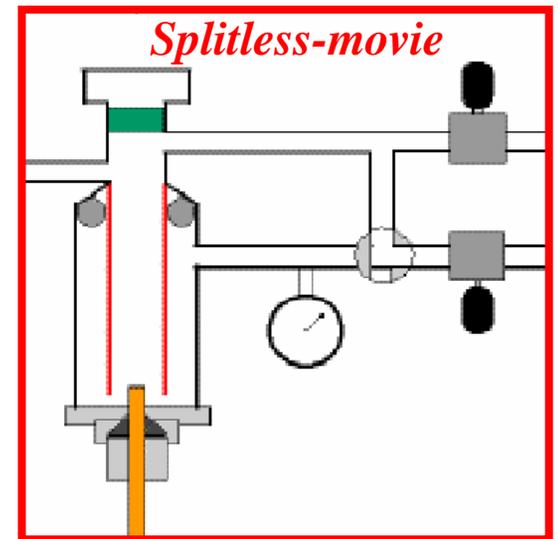
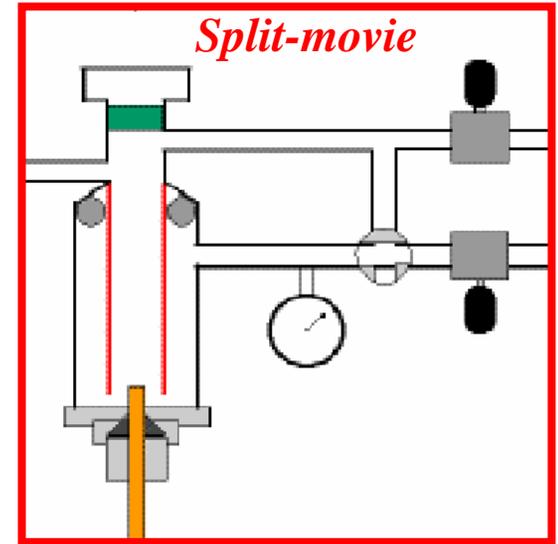
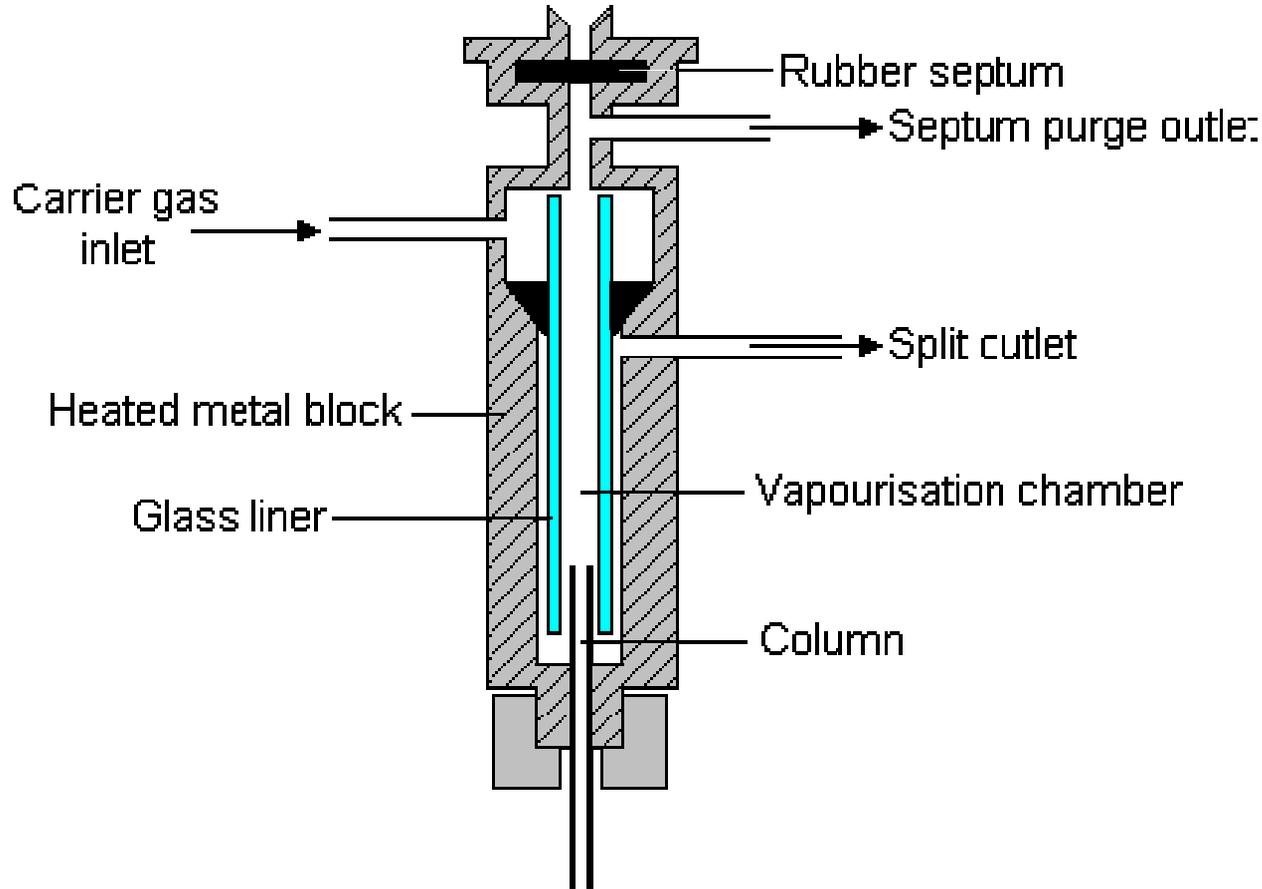




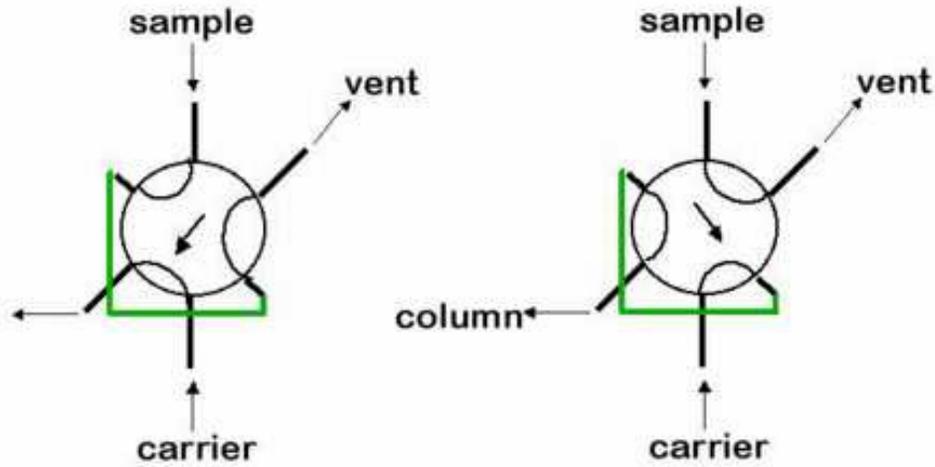
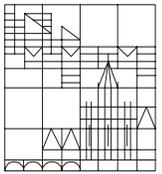
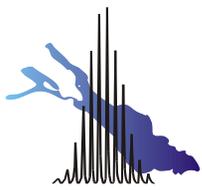
GC-Injektionssystem



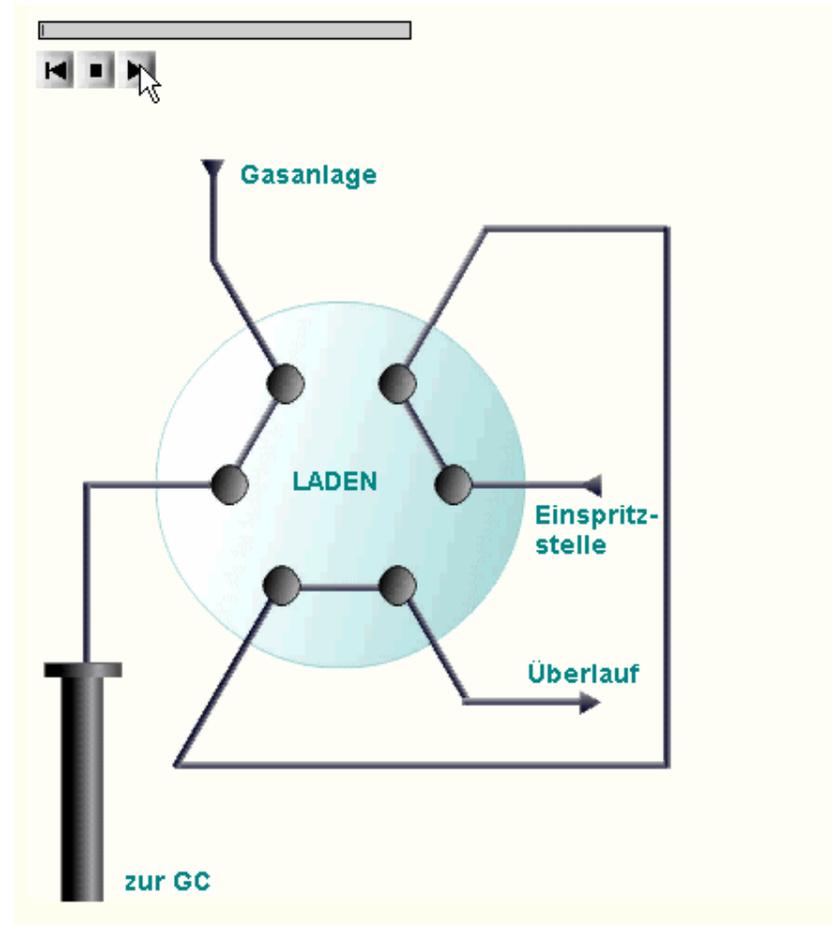
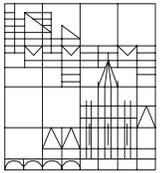
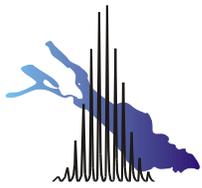
The split / splitless injector

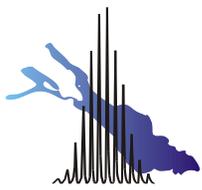


Dosierschleifen - Probenaufnahme in der GC

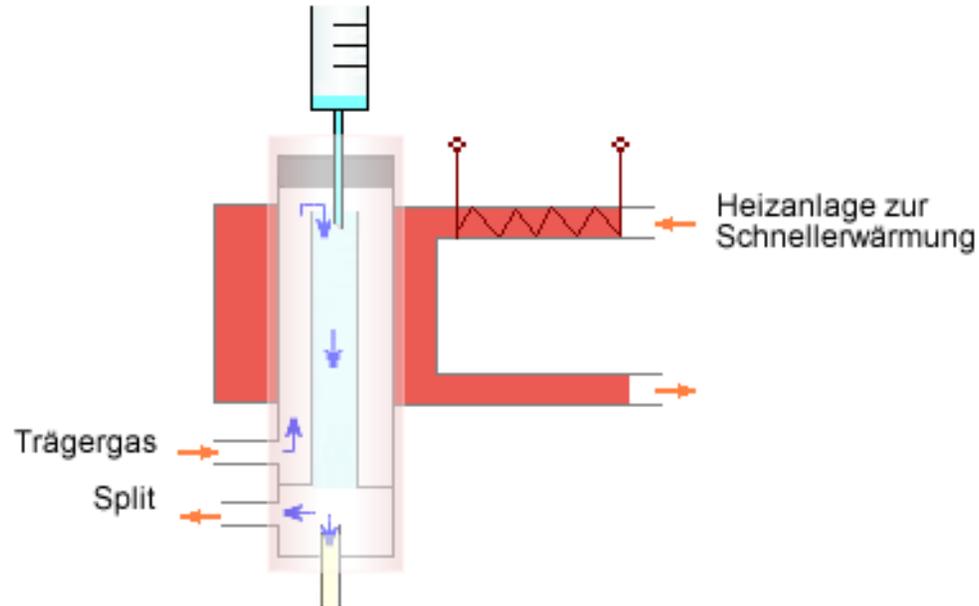
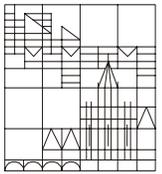


Dosierschleifen - Probenaufgabe in der GC



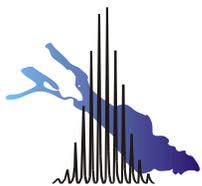


Kaltaufgabe-Technik in der Gaschromatographie

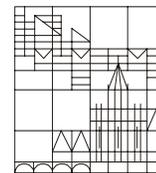


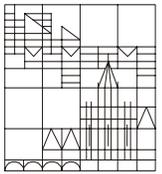
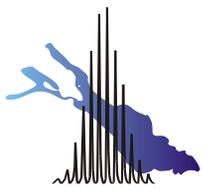
Die Probe wird in ein Verdampferrohrchen eingespritzt, das anfangs eine Temperatur unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels der Probe hat.

1. Schritt: Lösungsmittel verdampft und wird über einen Splitausgang aus dem System geführt
2. Schritt: kontrolliertes Aufheizen der Kammer, Analyten gelangen auf die Säule

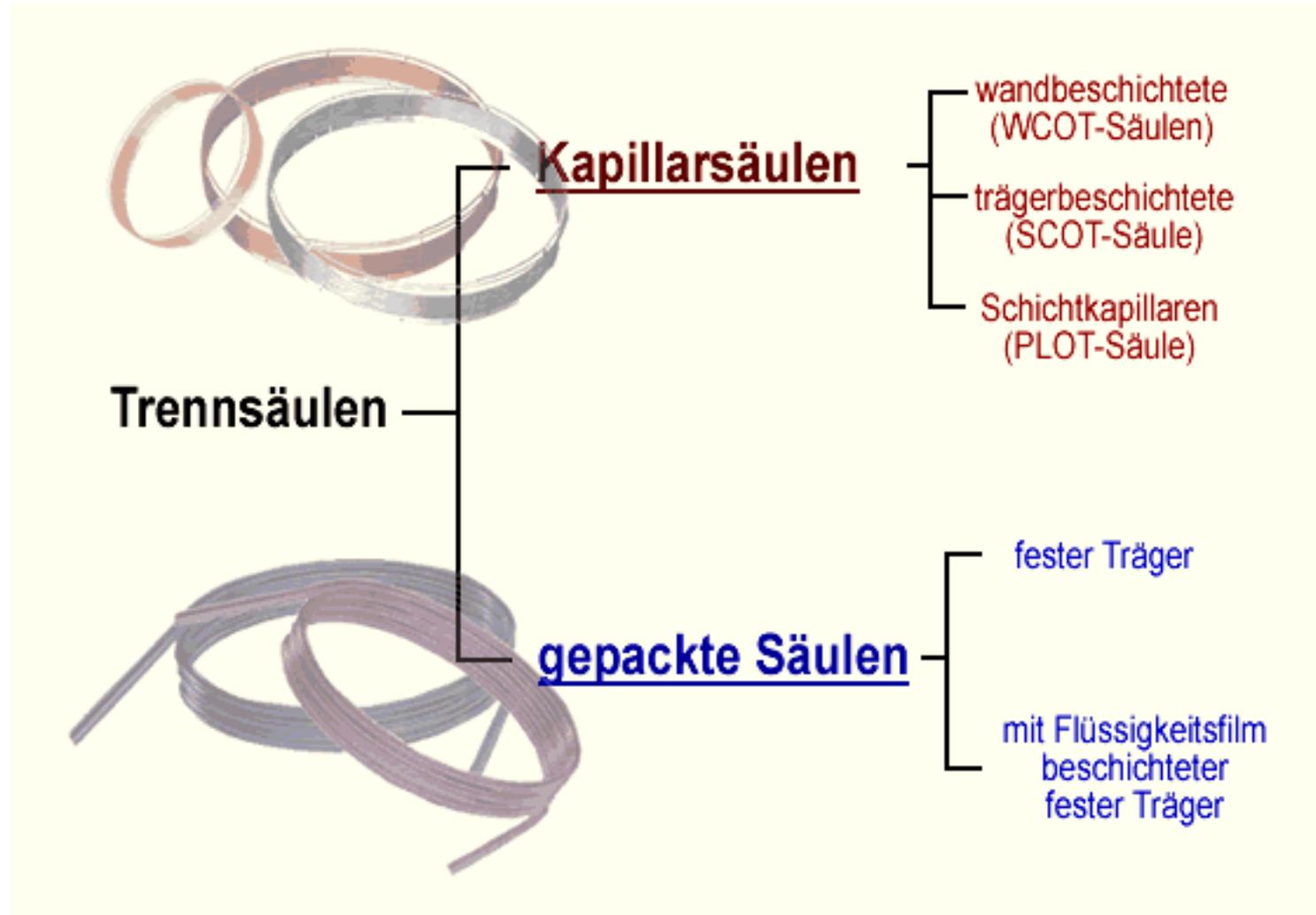


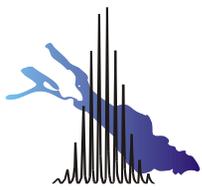
GC-Injektoren



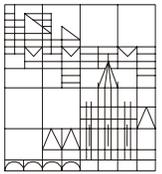


GC-Trennsäulen

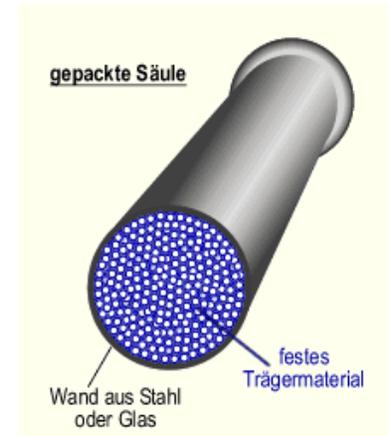


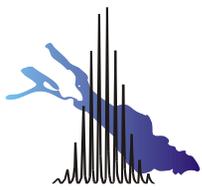


Gepackte Säulen in der Gaschromatographie

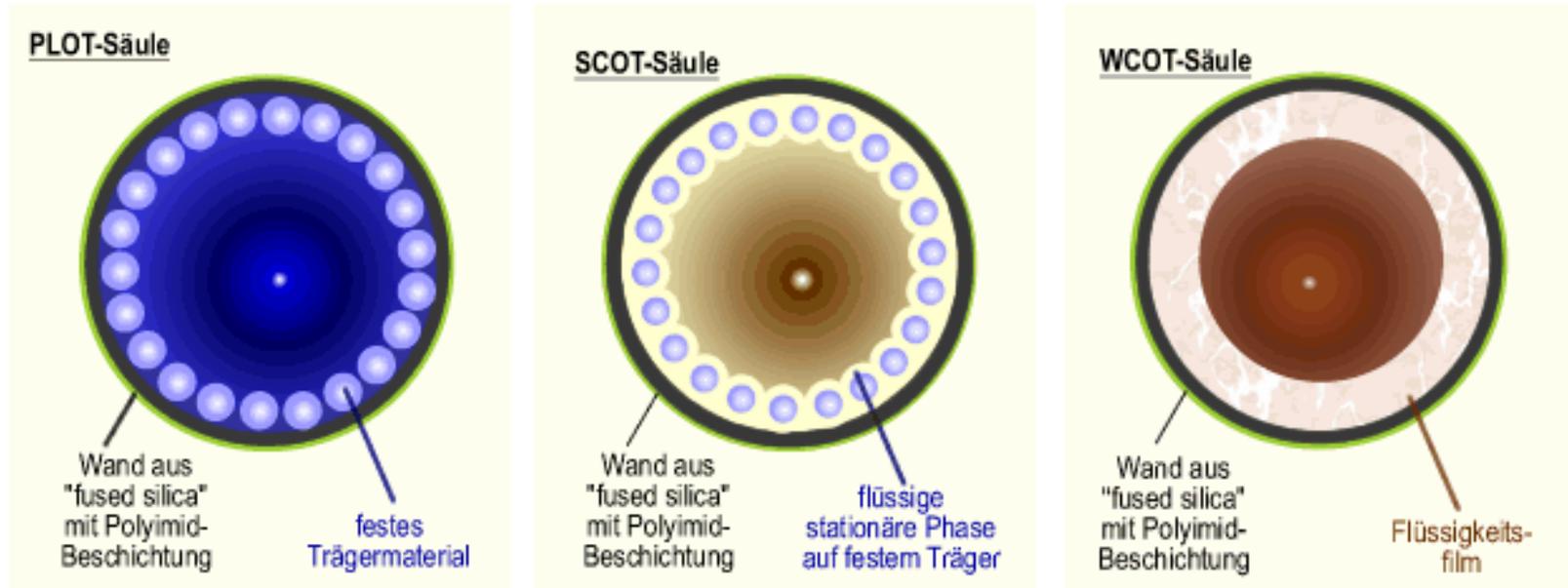
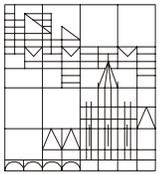


- Mantel aus Glas, Metall oder Teflon
- 1 m bis 5 m lang (zur Spule gewickelt)
- Innendurchmesser 2 mm bis 4 mm (größere Durchmesser für präparative Arbeiten)
- feste stationäre Phase: Adsorptionschromatographie, wird auch als Gas-fest-Chromatographie bezeichnet
- Flüssigkeitsfilm auf festem Träger: Verteilungschromatographie, wird auch als Gas-flüssig-Chromatographie bezeichnet und ist für flüssige Analyten geeignet
- als Träger/stationäre Phase sind viele verschiedene möglich: Diatomeenerde (Kieselgur), Molekularsiebe, Aluminiumoxid, Aktivkohle...oder organische Polymere wie Polyacrylate und Polystyren





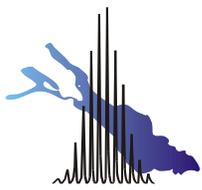
Kapillarsäulen in der Gaschromatographie



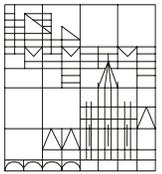
PLOT-Säulen "Schichtkapillare": feste stationäre Phase befindet sich an der Kapillarwand

SCOT-Säulen "trägerbeschichtete Kapillare": stationäre Phase ist ein Flüssigkeitsfilm, der auf einem festen Träger an der Kapillarwand aufgebracht ist

WCOT-Säulen "Dünnsfilm-Kapillare": stationäre Phase als dünner Flüssigkeitsfilm an der Innenseite der Kapillarwand

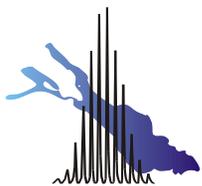


Häufig verwendete Flüssigkeitsfilme (stationäre Phasen)

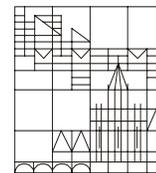


Der Flüssigkeitsfilm (die eigentliche stationäre Phase) auf dem Trägermaterial muss verschiedenen Anforderungen genügen:

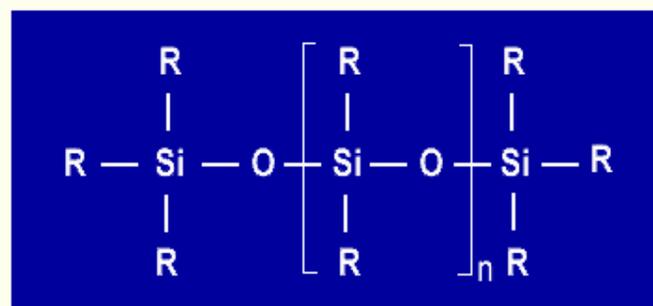
- der Analyt muss mit der stationären Phase wechselwirken
- die stationäre Phase soll verschiedene Verteilungskoeffizienten für die Analyten aufweisen
- sollte im gesamten Temperaturbereich den Träger gleichmäßig benetzen muss geringe Flüchtigkeit und Viskosität aufweisen
- soll thermisch stabil sein
- chemisch inert



Häufig verwendete Flüssigkeitsfilme (stationäre Phasen)



Als stationäre Phasen werden in der Kapillar-GC heute vorrangig Polymere, wie z.B. Polysiloxane oder substituierte Polysiloxane verwendet. Die Substitution der Methylgruppen (Dimethylpolysiloxan ist die unpolarste Phase) erzeugt stationäre Phasen mit höherer Polarität.



Polysiloxane

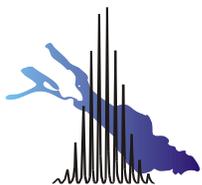
Dimethylpolysiloxan

Diphenylpolysiloxan

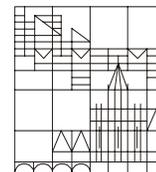
Cyanopropylpolysiloxan

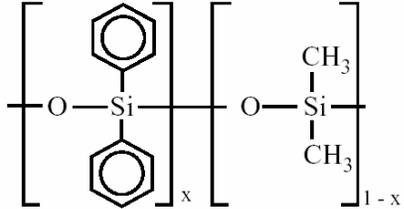
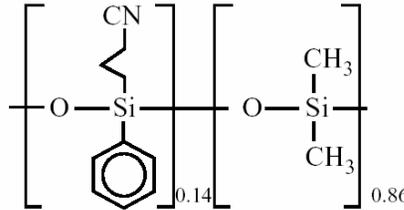
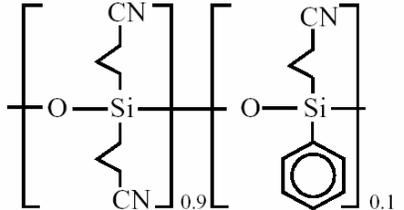
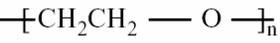
Polyethylenglycol

↗

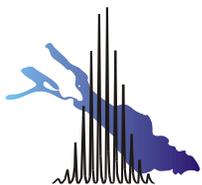


Stationäre Phasen

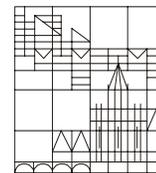


Struktur	Polarität	Temperaturbereich
 <p>(Diphenyl), (dimethyl)_{1-x}- polysiloxan</p>	<p>x = 0 Unpolar</p> <p>x = 0.05 Unpolar</p> <p>x = 0.35 mittlere Polarität</p> <p>x = 0.65 mittlere Polarität</p>	<p>60°C bis 360°C</p> <p>60°C bis 360°C</p> <p>0°C bis 300°C</p> <p>50°C bis 370°C</p>
 <p>(Cyanopropylphenyl)_{0.14} (dimethyl)_{0.86}- polysiloxan</p>	<p>x = 0.14 mittlere Polarität</p>	<p>20°C bis 280°C</p>
 <p>(Biscyanopropyl)_{0.9} (cyanopropylphenyl)_{0.1}- polysiloxan</p>	<p>x = 0.9 stark polar</p>	<p>0°C bis 275°C</p>
 <p>Polyethylenglycol</p>	<p>stark polar</p>	<p>40°C bis 250°C</p>

Polarität
nimmt zu



GC-Trennsäulen

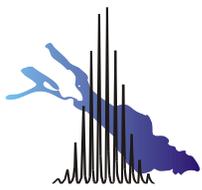


GEPACKTE SÄULEN

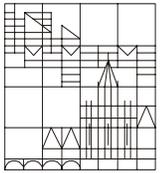
I. D.	2 - 10 mm
L	1 - 10 m
H	~ 0.7 mm
N	1000 -3000
Gasfluß	10 - 40 ml · min ⁻¹
für Methyloleat / Methylstearat	

KAPILLARSÄULEN

I. D.	0.1 - 1 mm
L	30 - 300 m
H	~ 0.5 mm
N	10 ⁵ - 10 ⁶
Gasfluß	0.5 - 5 ml · min ⁻¹



GLC Stationäre Phasen



Trägermaterial

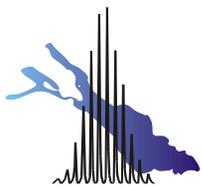
Kieselgel, Kieselgur

Fluorocarbone (z.B. Teflon)

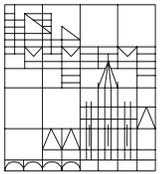
Glaskugeln (0.1 - 0.5 mm)

Trennflüssigkeit-Eigenschaften

- 1. thermische Beständigkeit**
- 2. geringer Dampfdruck ($<10^{-2}$ bar)**
- 3. geringe Viskosität**
- 4. keine Reaktion mit dem Trägermaterial und den zu trennenden Substanzen**
- 5. hohe Selektivität**

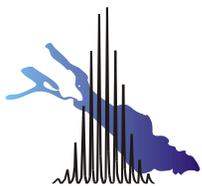


Der Säulenofen des Gaschromatographen

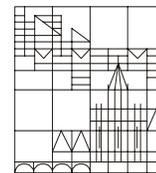


Anforderungen an den Säulenofen:

- gute Temperaturkonstanz ($0,1^{\circ}\text{C}$)
- nur kleine Temperaturunterschiede an verschiedenen Stellen im Ofenraum (effektive Umluft)
- genaue Temperaturmessung an geeigneter Stelle im Ofen
schnelle, automatische Abkühlung
- unterschiedliche, reproduzierbare Aufheizraten ($0,1$ bis $50^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ im Bereich zwischen 50 und 450°C)
- große Öffnung zur Handhabung von Säulen und zusätzlichem Gerät



Der Säulenofen des Gaschromatographen

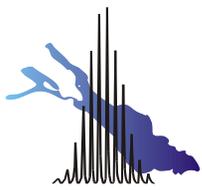


a) Ofenraum eines GC

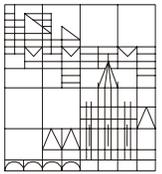


b) Kapillarsäule





Säulentemperatur

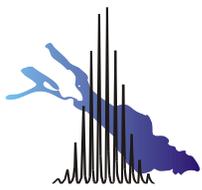


Die Temperatur in der Säule beeinflusst die Flüchtigkeit der Analyten. Somit hat sie direkten Einfluss auf die Analysenzeit und die Güte der Trennung. Dabei muss die Temperatur nicht über der Siedetemperatur der Analyten liegen. Auch Temperaturen mit 100°C unterhalb des Siedepunktes ergeben gute Trennungen, da der Dampfdruck auch unterhalb der Siedetemperatur stark mit der Temperatur ansteigt.

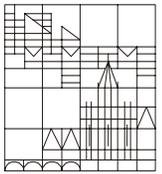
Die gewählte Säulentemperatur hängt ab

- vom Bereich der Dampfdrücke aller Analyten in der Mischung
- von der Länge der Säule
- von der maximal erduldeten Chromatogrammdauer
- von der Menge der stationären Phase (absolut und relativ zum Gasvolumen)

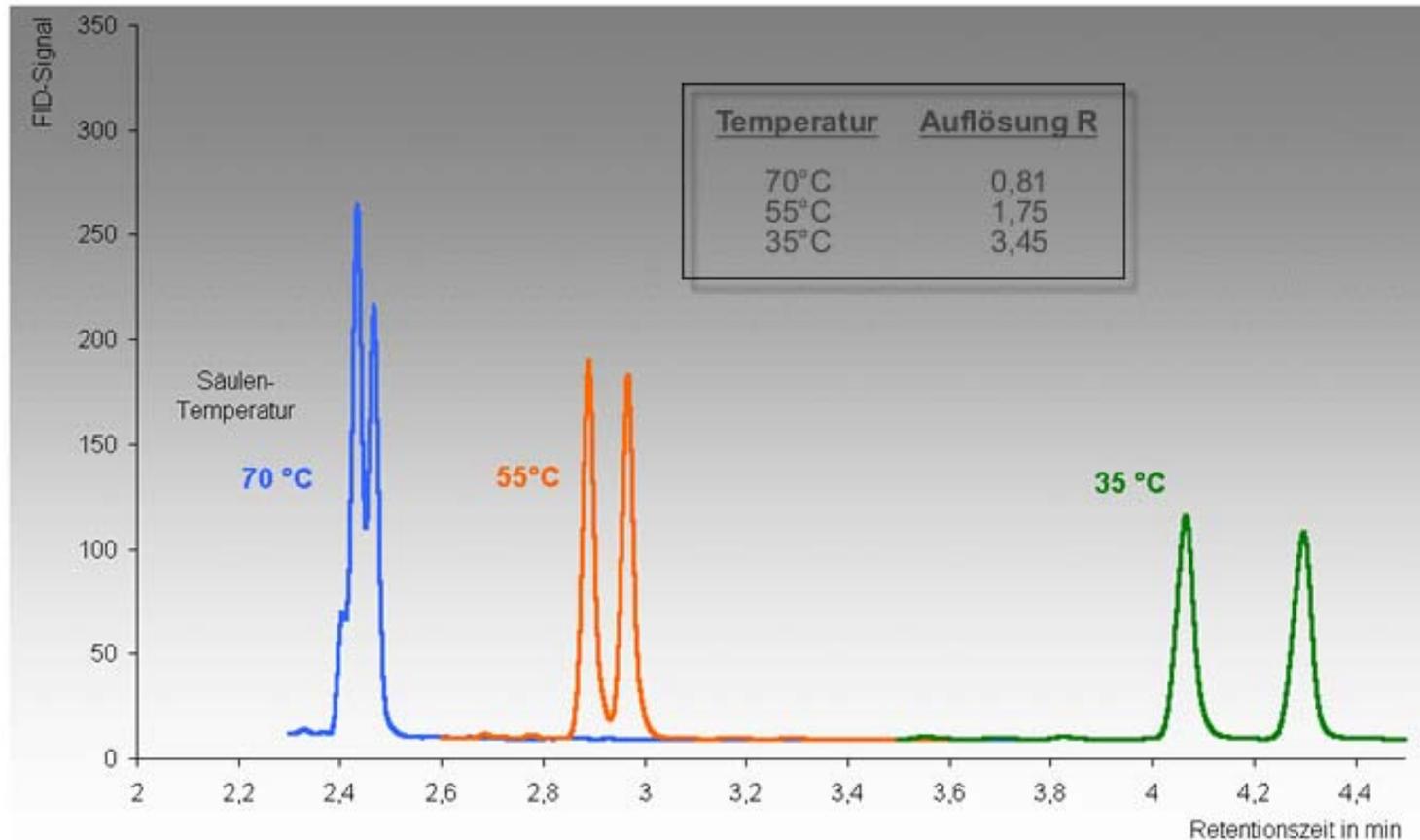
Rund 80 % aller gaschromatographischen Trennungen werden mit einem Temperaturprogramm betrieben, nur noch wenige isotherm.

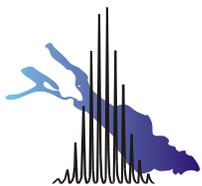


Säulentemperatur

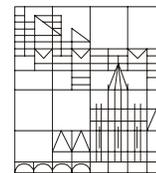


Einfluss der Säulenofentemperatur auf die Trennung zweier Verbindungen, gezeigt an der Auflösung R (wenn $R \geq 1,5$ ist die Trennung ausreichend)



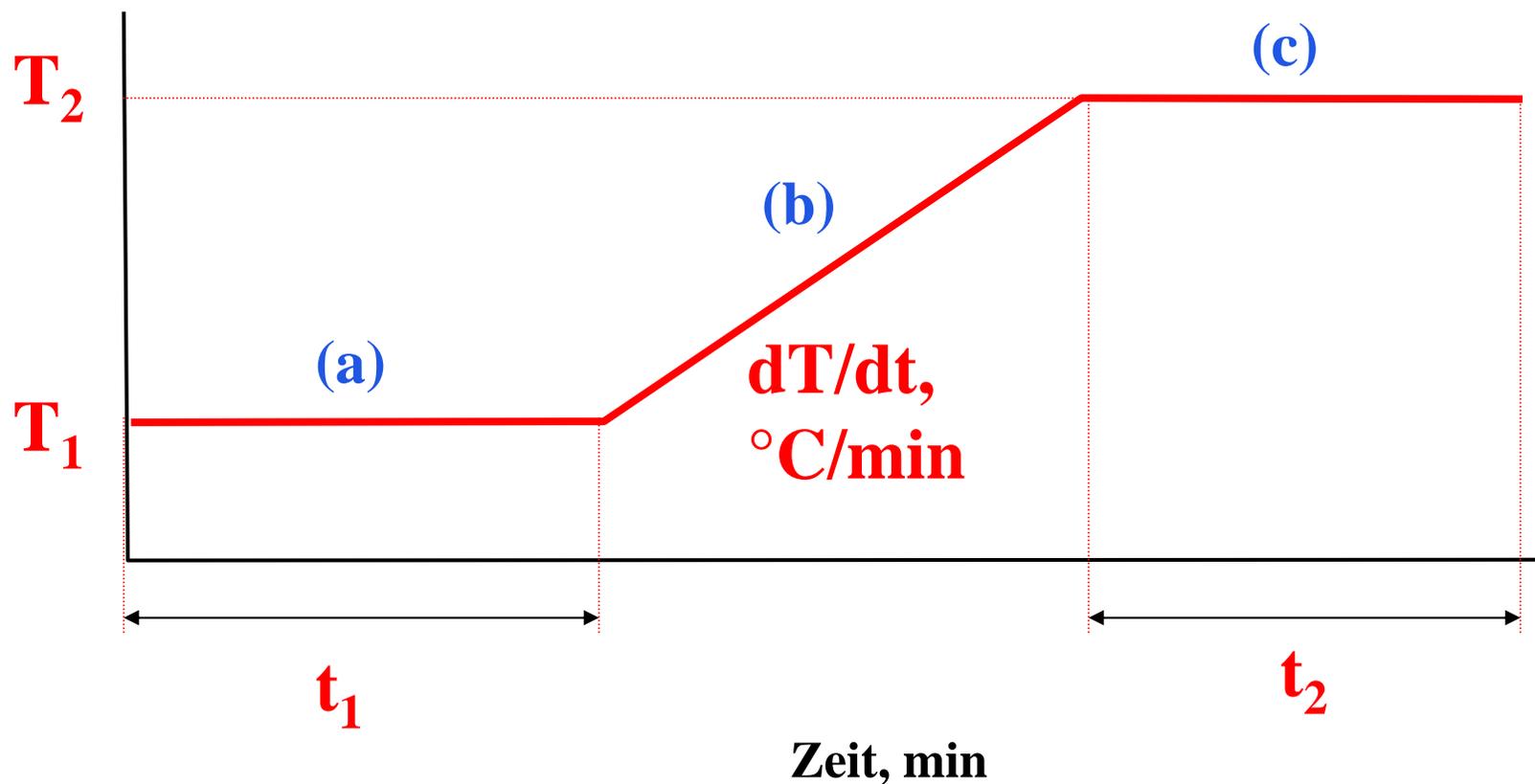


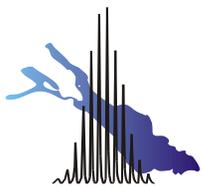
Temperaturprogramm



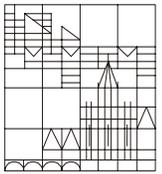
Säulentemperatur, °C

Animation

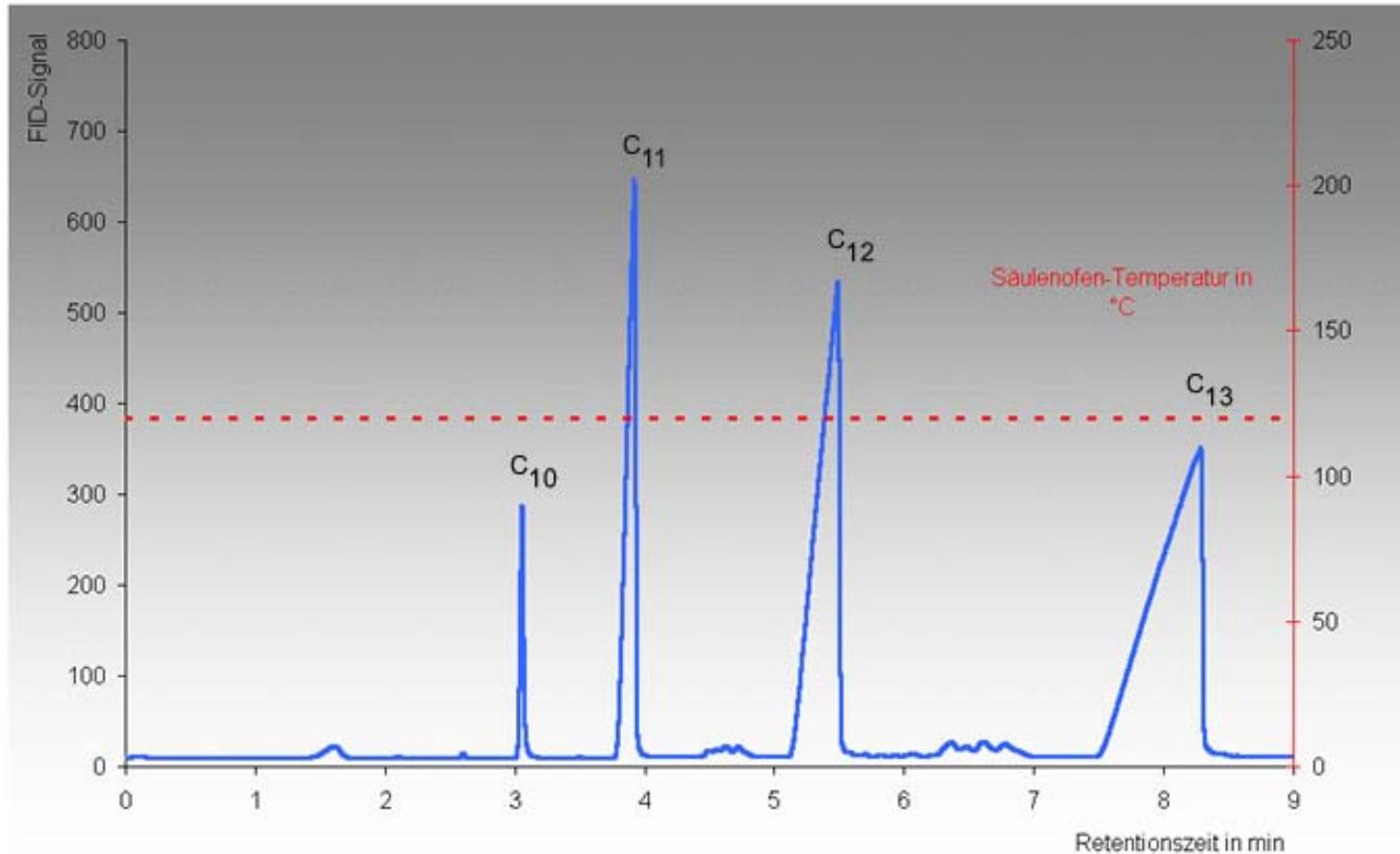


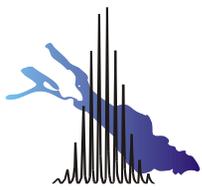


Isotherme Chromatographie

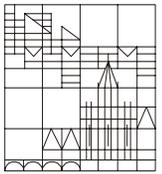


Isotherme Trennung von Lampenöl bei 120°C

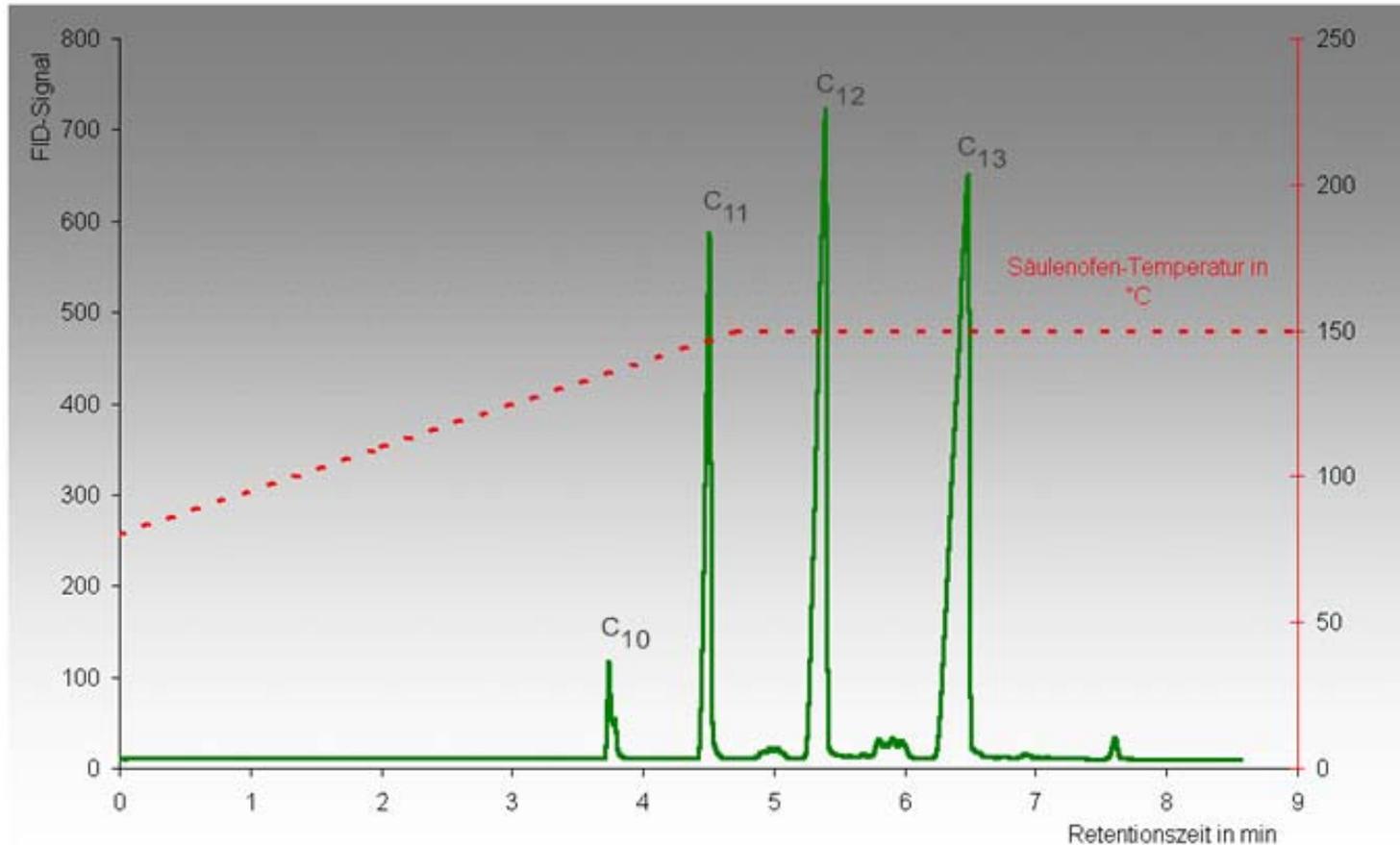


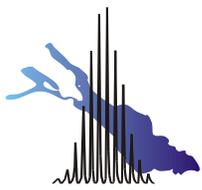


Temperaturprogrammierte Chromatographie

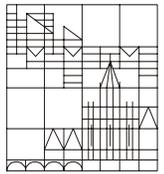


Trennung von Lampenöl mit Gradient





GC-Detektoren

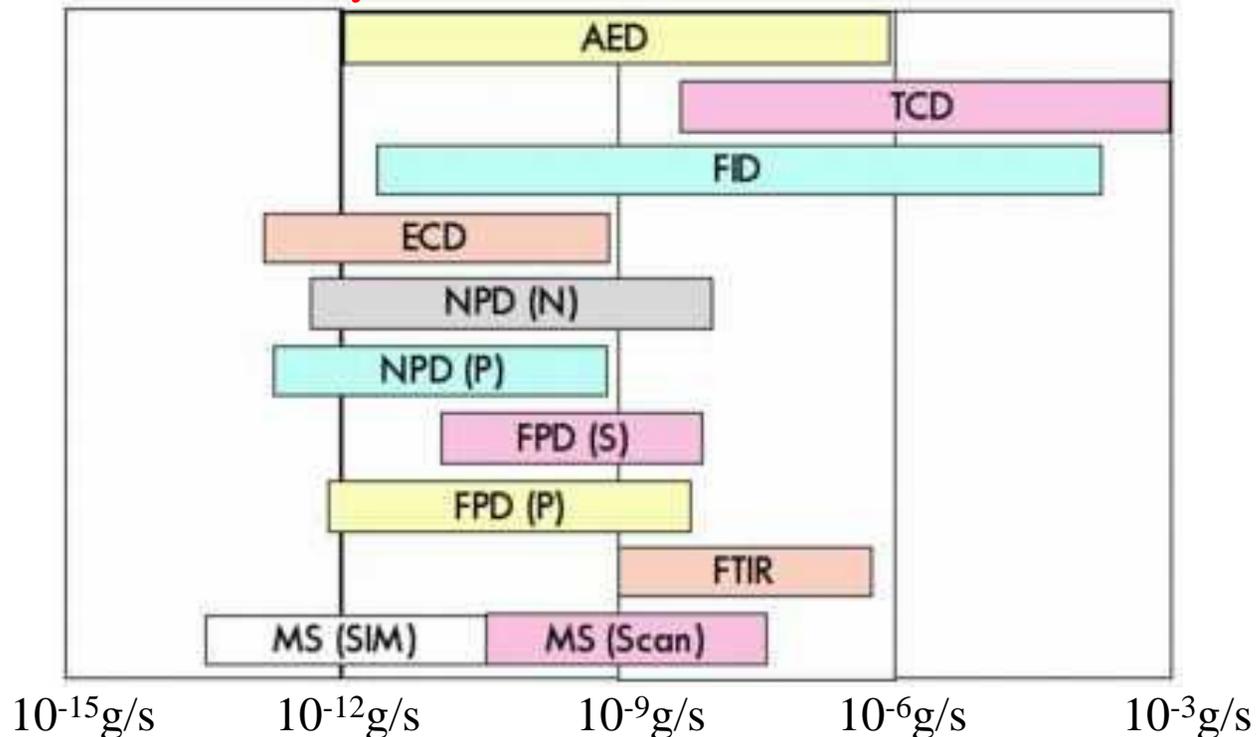


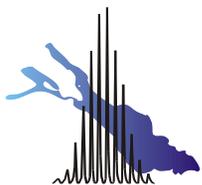
- Flammenionisationsdetektor (FID)
- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)
- Elektronenanlagerungsdetektor (ECD)
- Atomemissionsdetektor (AED)
- Thermoionischer Detektor (TID, NPD)
- Flammenphotometrischer Detektor (FPD)
- Photoionisationsdetektor (PID)

GC-Gekoppelte Methoden:

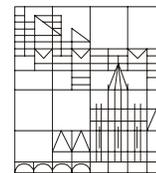
- GC/MS-Kopplung
- GC/IR-Spektroskopie

Linearen dynamischen Bereich der GC-Detektoren

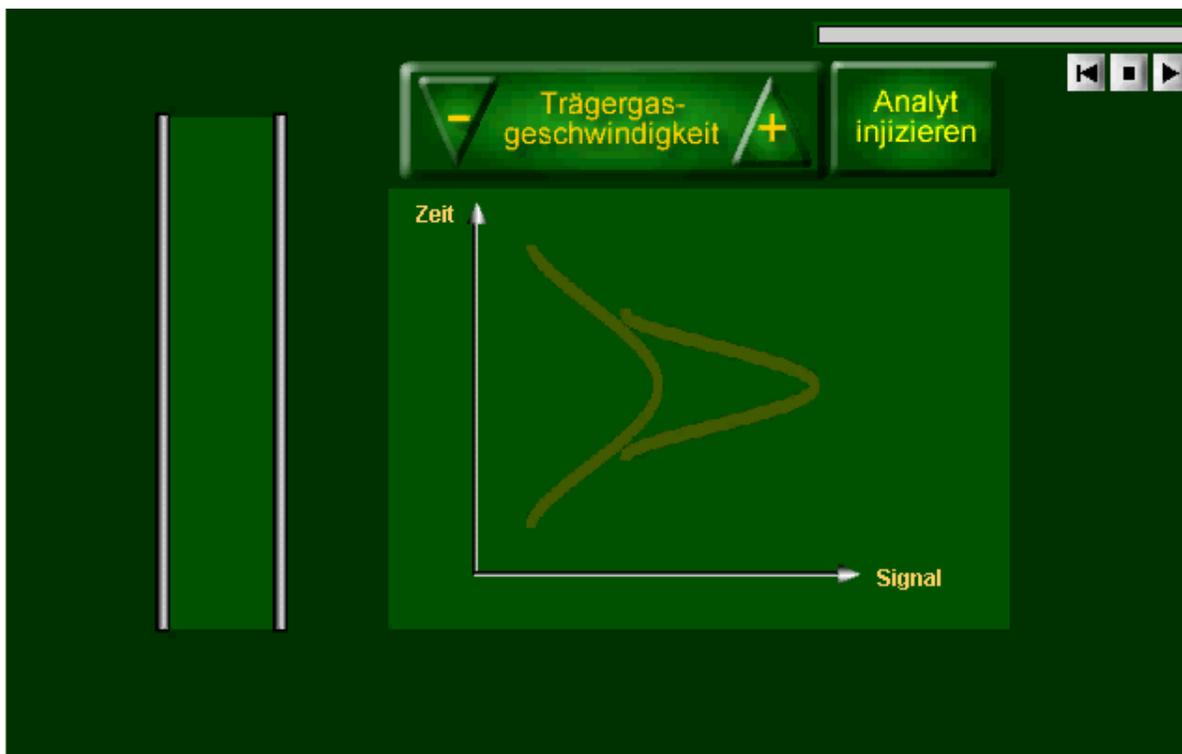


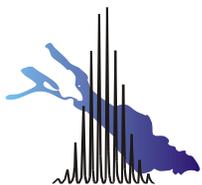


GC-Detektoren

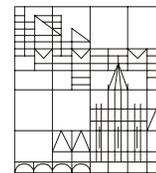


Abhängigkeit der Peakform von der Trägergasgeschwindigkeit bei konzentrationsabhängigen Detektoren

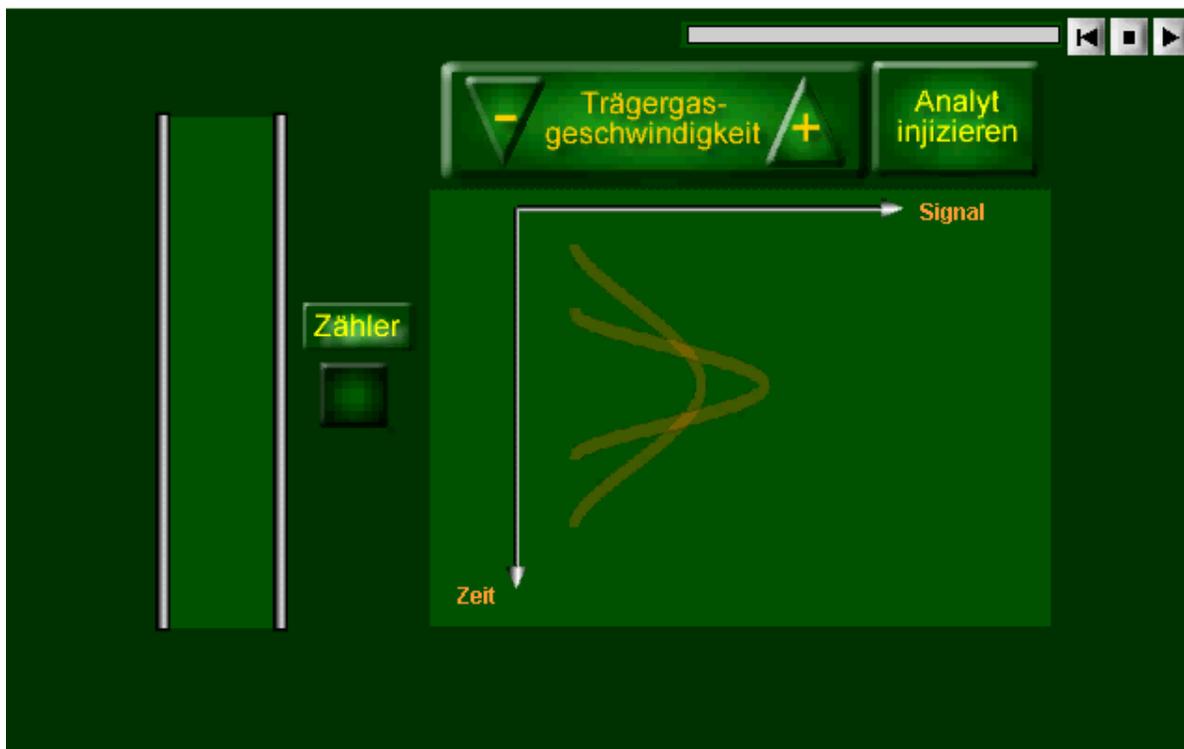




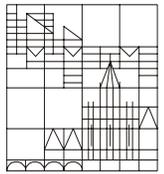
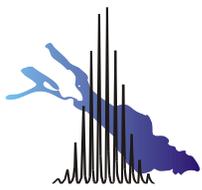
GC-Detektoren



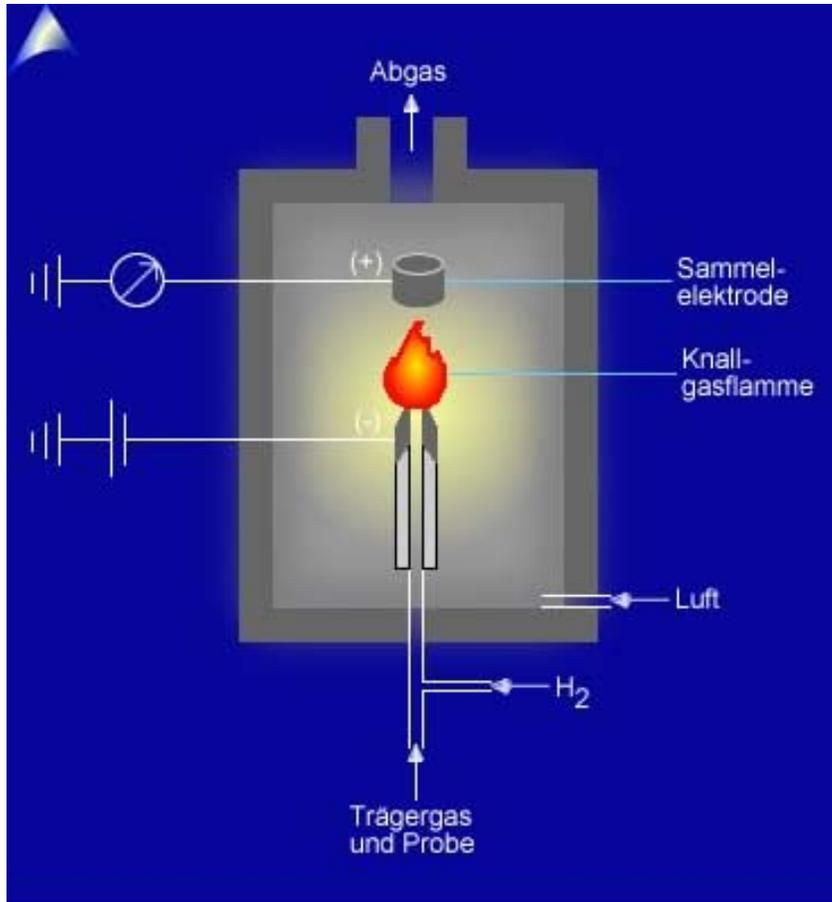
Abhängigkeit der Peakform von der Trägergasgeschwindigkeit bei massenstromabhängigen Detektoren



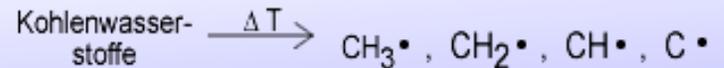
Flammenionisationsdetektor (FID)



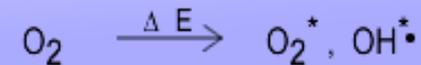
Der Analyt wird in der Flamme ionisiert und dadurch fließt ein messbarer Strom. Selektiv für organische Verbindungen.



1 Pyrolyse/ Bildung von C-haltigen Radikalen (R)



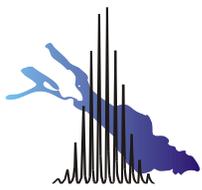
2 Anregung von Sauerstoffspezies



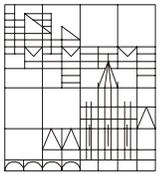
3 Elektronenabspaltung/ Ionisierung



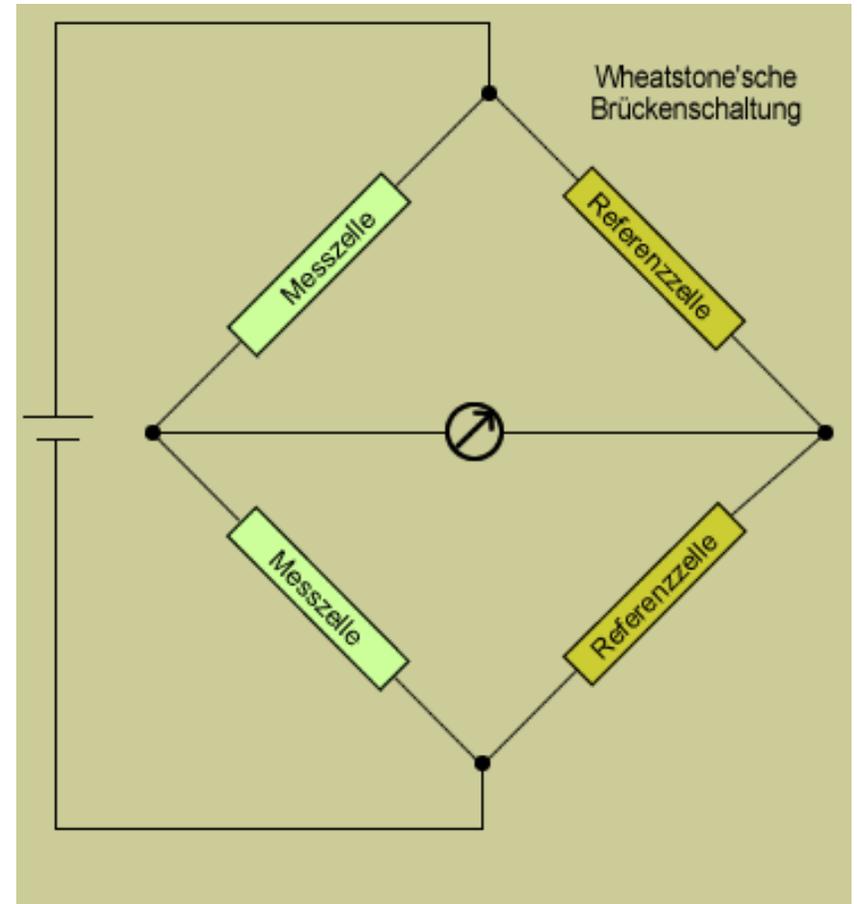
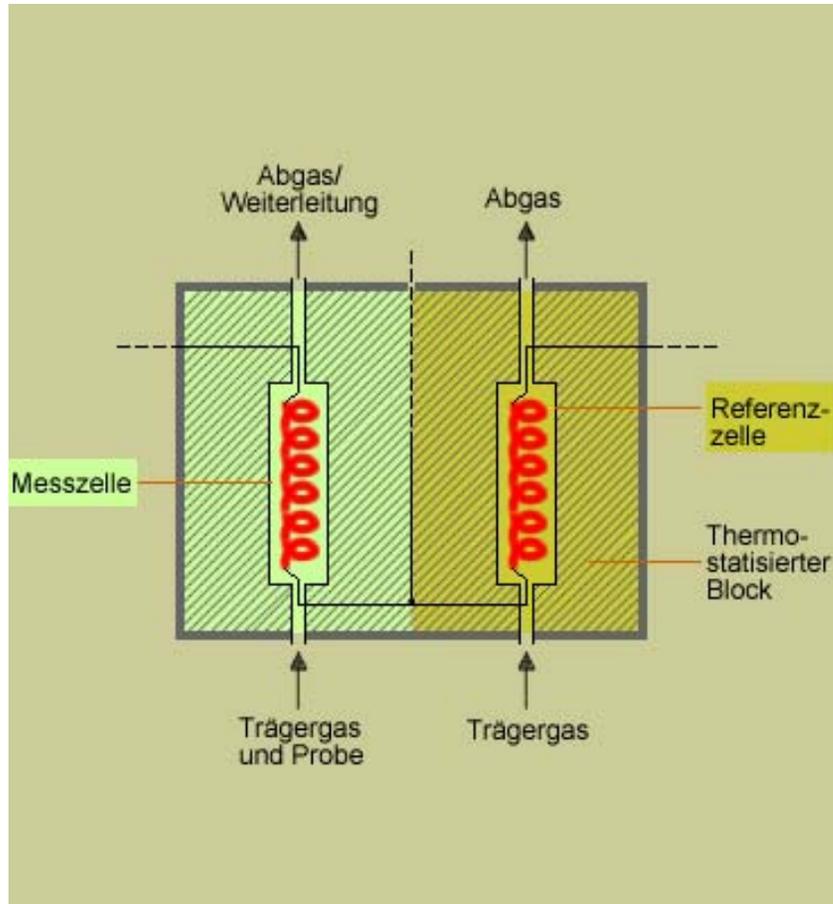
werden als Stromfluss gemessen



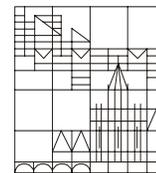
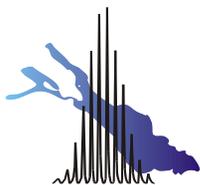
Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, TCD)



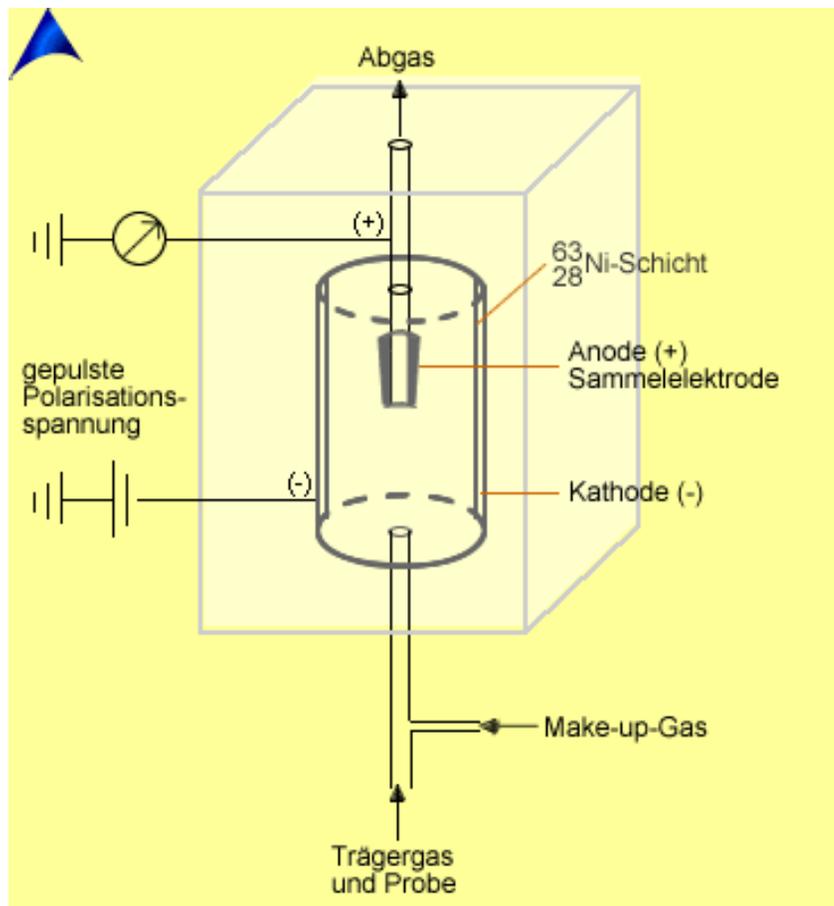
Ein Heizelement wird durch den Gasstrom des Eluates abgekühlt oder aufgeheizt. Nicht selektiv.



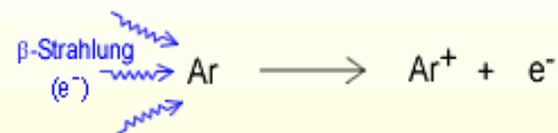
Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)



Durch Elektronenaufnahme können Verbindungen detektiert werden, deren Reste X einen -I; -M-Effekt aufweisen. Selektiv für konjugierte Carbonyl-Verbindungen, Nitrate, Nitroverbindungen, Nitrile und Halogene



1 Trägergasionisierung



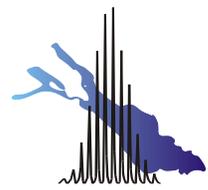
direkte Rekombination der Trägergasionen mit den freien Elektronen ist nicht möglich, da die freiwerdende Energie nicht abführbar ist

2 Elektroneneinfang durch Elektrophile

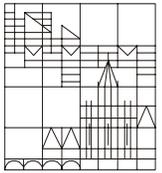


3 Neutralisation der Molekülionen

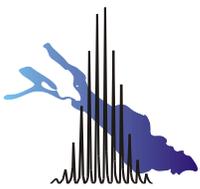




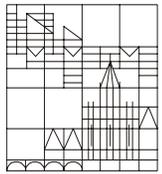
Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)



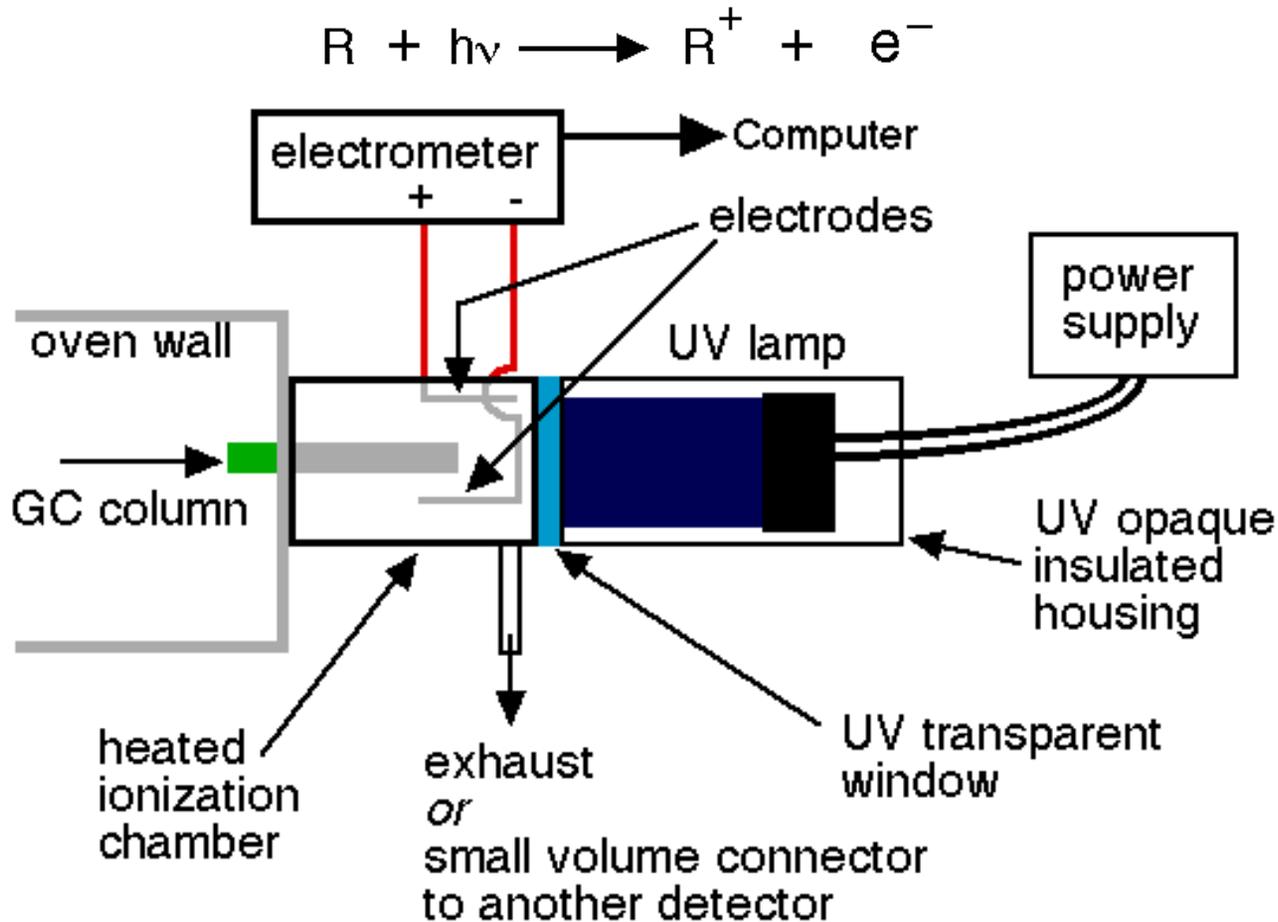
**Electron
Capture
Detector**

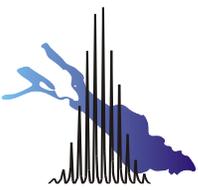


Photoionisationsdetektor (PID)

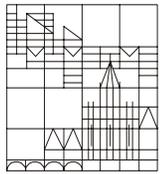


Das Eluat wird mit intensiver UV-Energie bestrahlt, wodurch die Moleküle ionisiert werden. Selektiv für Aromaten, Heterozyklen.

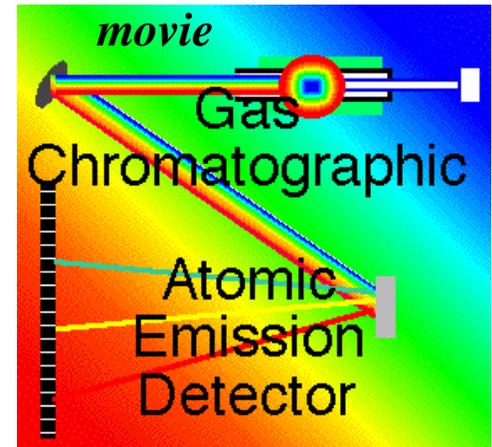
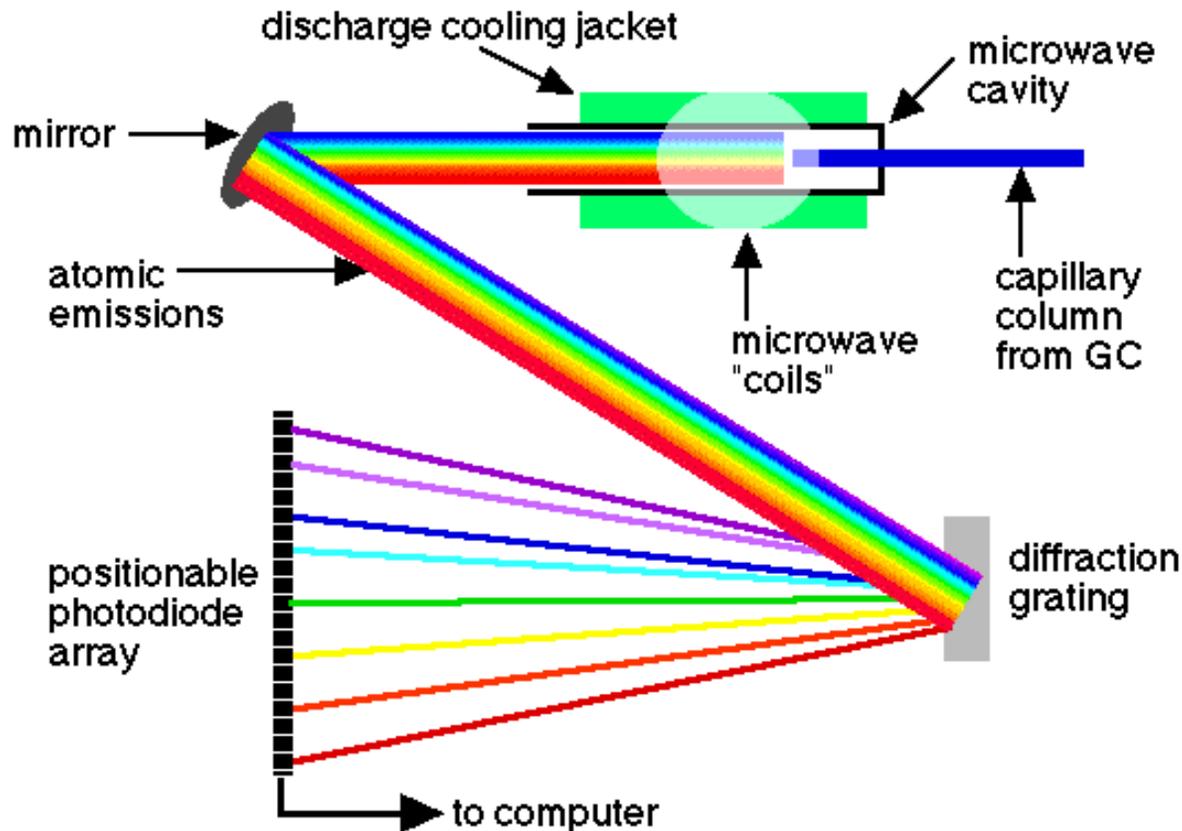


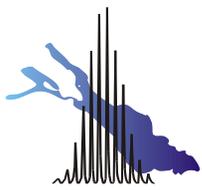


Atomemissionsdetektor (AED)

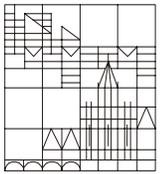


Das Eluat wird durch Plasma-Energie atomisiert und die charakteristischen Atomemissionsspektren werden durch das verstellbare Dioden-Array detektiert. Nicht selektiv.

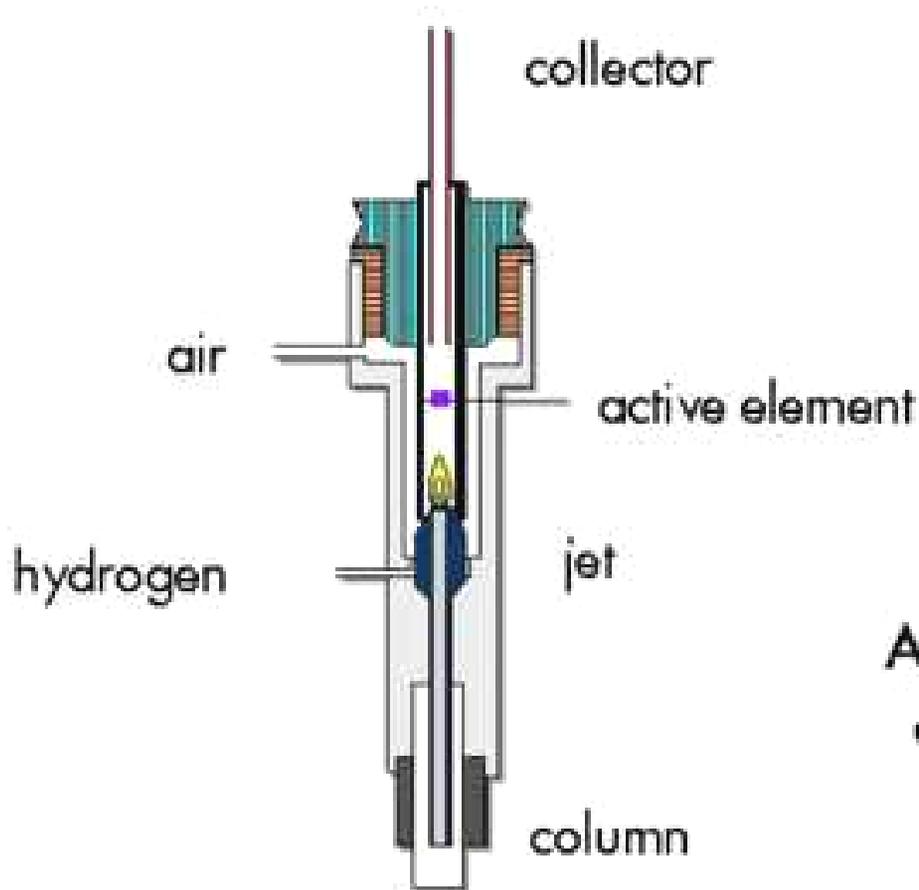




Thermoionischer Detektor (TID, NPD)



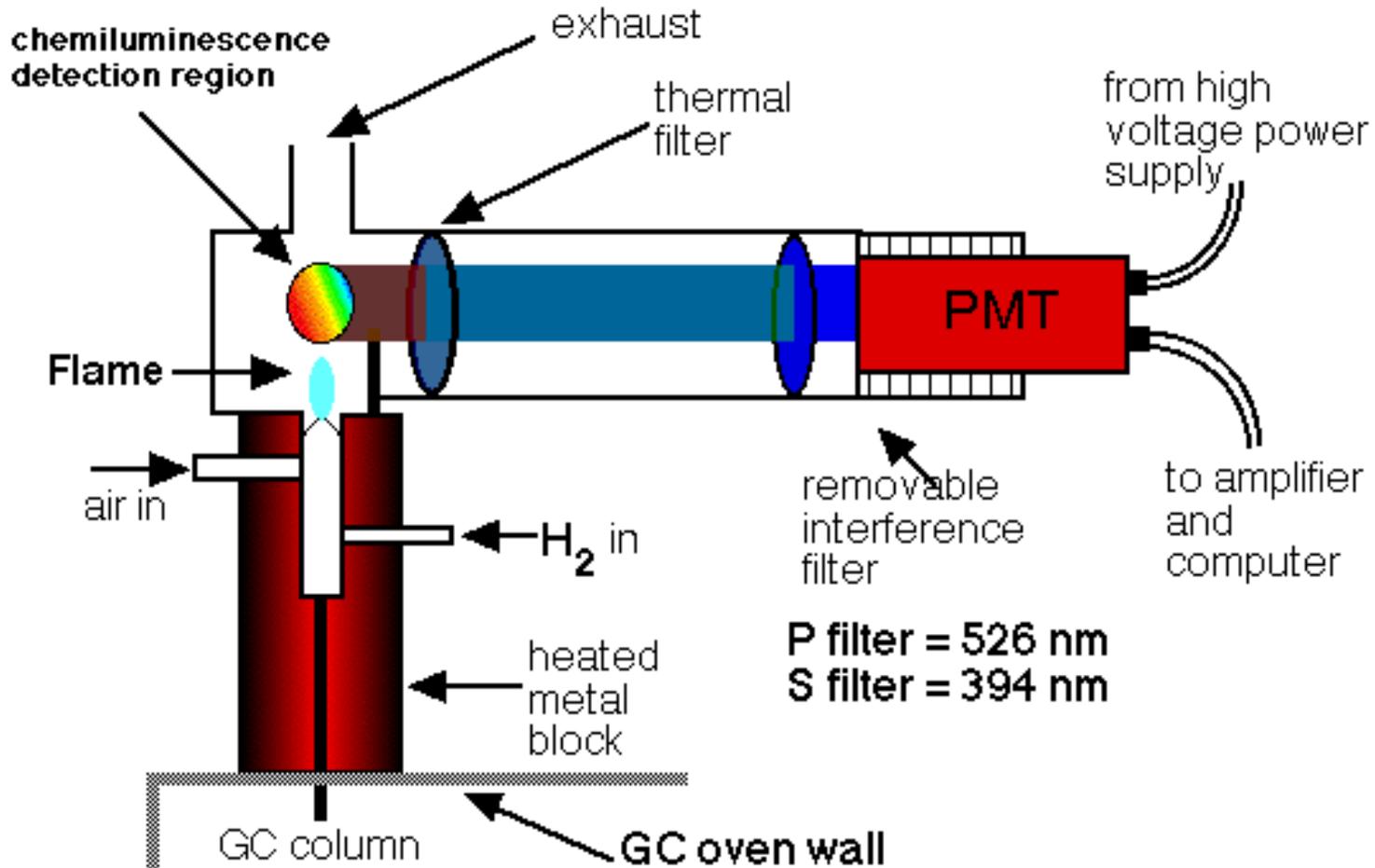
Gas wird durch Plasma ionisiert. Ähnlich dem FID. Hochspezifisch für Stickstoff und Phosphor enthaltende Verbindungen

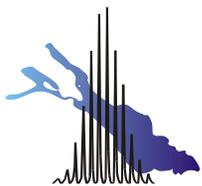


Active element is
a K or Rb salt.

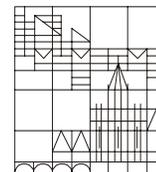
Flammenphotometrie-Detektor (FPD)

Selektiv für Schwefel-, Phosphor-, Halogene-, Stickstoff-, Zinn-, Chrom-, Selen-, Germanium-Verbindungen

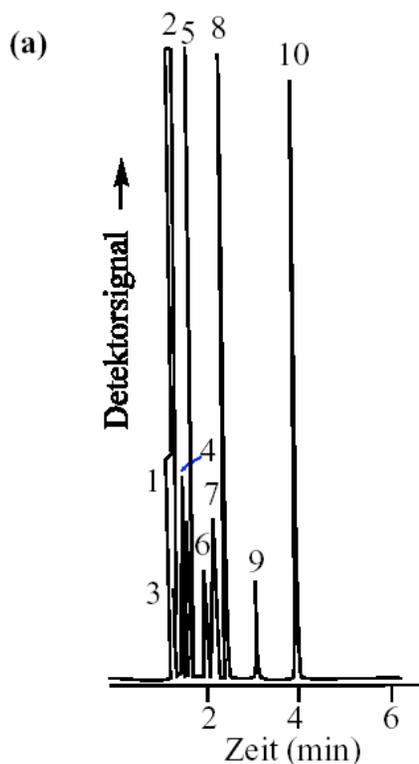




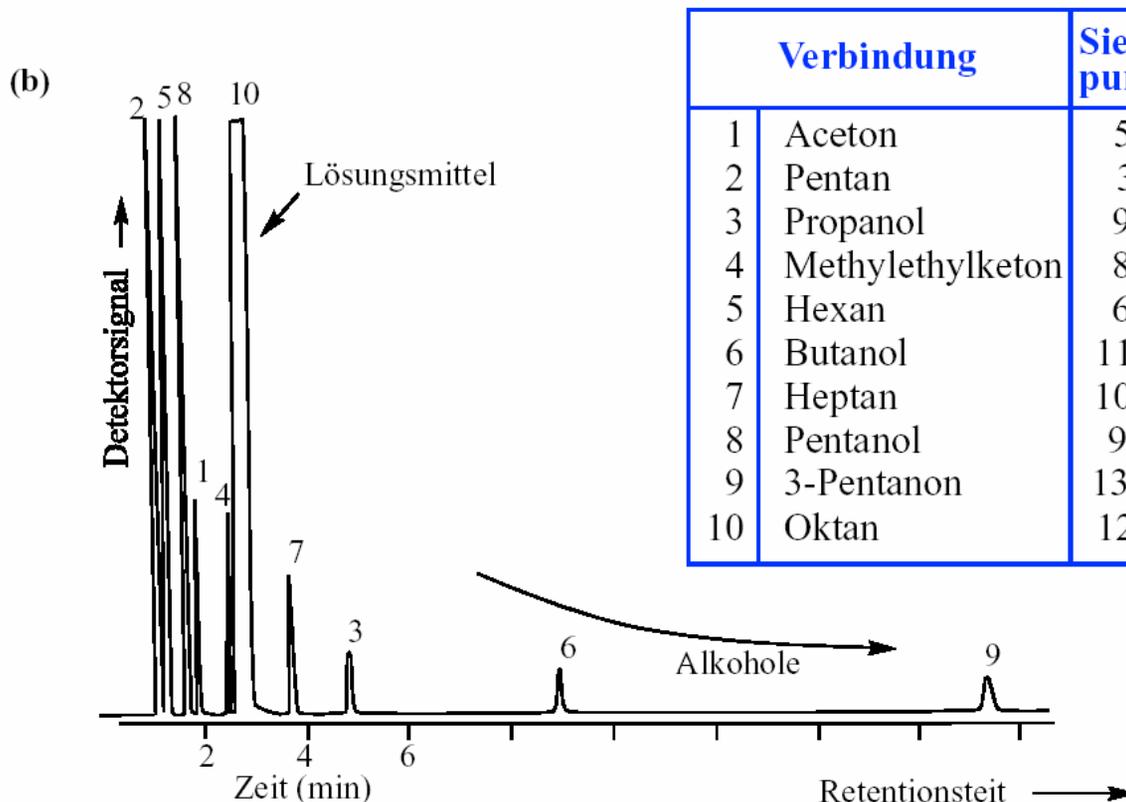
Gaschromatogramm



GLC, offene Säule 1 mm Trennflüssigkeit, I.D. = 0.32 μm ,
 L = 30 m, T = 70°C



(a) unpolare Phase
 (Polysiloxan)



(b) starke polare Phase
 (Polyethylenglycol)

	Verbindung	Siede- punkt (°C)
1	Aceton	56
2	Pentan	36
3	Propanol	97
4	Methylethylketon	80
5	Hexan	69
6	Butanol	117
7	Heptan	102
8	Pentanol	98
9	3-Pentanon	138
10	Oktan	126