



Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich  
Laboratorium für organische Chemie

Praktikum physikalische und analytische Chemie  
Frühjahr 2011

# Gaschromatographie (GC)

**Assistenten:**

Stefan Schmid

HCI E330

Tel. 044 – 632 – 2929

[st.schmid@org.chem.ethz.ch](mailto:st.schmid@org.chem.ethz.ch)

Konstantin Barylyuk

HCI D 325

Tel. 044 – 632 - 3875

[barylyuk@org.chem.ethz.ch](mailto:barylyuk@org.chem.ethz.ch)

Stephan Fagerer

HCI D 325

Tel. 044 – 633 - 4158

[fagerer@org.chem.ethz.ch](mailto:fagerer@org.chem.ethz.ch)

# INHALTSVERZEICHNIS

1. ZIELSETZUNG .....	3
2. THEORETISCHER TEIL .....	3
2.1 Einleitung.....	3
3. Instrumentierung und Arbeitstechnik Gaschromatographie .....	5
3.1 Sample Injektor .....	5
2. Säule mit stationärer Phase.....	6
3.3 Ofen .....	7
3.4 Detektoren .....	8
3.5 Messgeräte im Praktikum .....	9
3.6 Definitionen zur Chromatographie:.....	10
3.7 Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit (Van-Deemter-Gleichung)[8] .....	12
3.8 Einfluss des Trägergases: .....	17
4. Experimenteller Teil .....	18
4.1 Injektionstechniken .....	18
4.3. DIE TEMPERATUR ALS GASCHROMATOGRAPHISCHERPARAMETER .....	21
4.4 Retentionsindex .....	23
4.5 Analyse von „real life samples“ mit GC: Quantitative Ethanolbestimmung in Whiskey.....	26
4.6 Analyse von Duftmischungen mit GC: Identifikation verschiedener Ester .....	27
5. REPORT (In German or ENGLISH) .....	28
6. BEWERTUNG DER STUDENTEN.....	29
7. LITERATURE .....	30

# 1. ZIELSETZUNG

Ziel dieses Versuchs ist eine Einführung in die Kapillargaschromatographie. Die folgenden Experimente sollen den Einfluss von verschiedenen Parametern auf die Trennung eines Gemisches demonstrieren und Gelegenheit geben, eine einfache quantitative Bestimmung durchzuführen.

## 2. THEORETISCHER TEIL

### 2.1 Einleitung

Die Gaschromatographie ist eine leistungsfähige Methode zur Trennung von Gemischen flüchtiger Komponenten. Die erforderlichen Probemengen sind relativ klein ( $< 1 \text{ ng} / \text{Komponente}$ ). Die hohe erreichbare Trennleistung erlaubt die Auftrennung von sehr komplexen Gemischen.

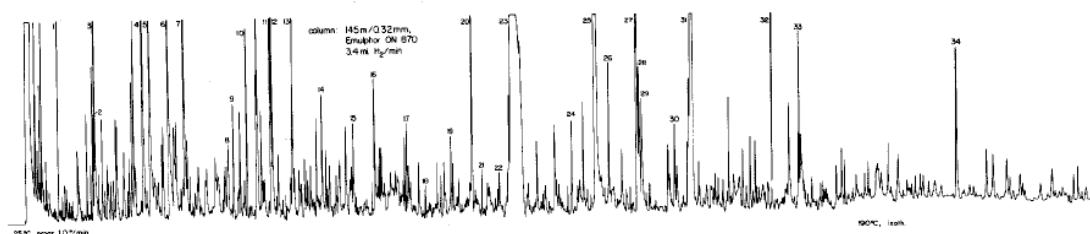


Abb1.: Chromatogramm einer Tabakrauchfraktion (semi-volatiles) nach K. Grob

Die Abbildung zeigt das Chromatogramm einer Tabakrauchfraktion (sogenannte semi-volatiles). Von den etwa 3'000 in dieser Fraktion vorhandenen Komponenten konnten 1'000 chromatographisch getrennt werden.

### Hochauflösende Gaschromatographie

Die Trennleistung ist in der GC zwar deutlich geringer als in der Flüssigkeitschromatographie (LC); da sich in der GC aber wesentlich längere Säulenlängen erzielen lassen (30m GC vs wenige cm in der LC) ist die resultierende Trennleistung der GC grösser als die der LC

In der Gaschromatographie werden als stationäre Phasen adsorbierende Festkörper oder absorbierende Flüssigkeiten eingesetzt. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei Säulentypen:

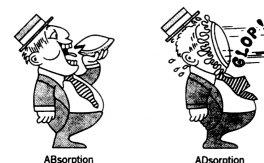


Abb.2: Absorption vs. Adsorption (aus J.M. Miller 1987, Chromatography)

**1.) Gepackte Säulen** (packed columns): Diese enthalten ein inertes Trägermaterial, auf dem die stationäre Phase aufgebracht ist. Die Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase ist dabei die Adsorption

**2.) Kapillarsäulen** (open tubular columns): bestehen aus langen dünnen Röhren (Glas, Quarz). Man unterscheidet wiederum zwei Arten von Kapillarsäulen:

- a. die Dünnschichtkapillarsäulen (supported coated open tubular columns, SCOT), in welchen das Trägermaterial, das die stationäre Phase enthält, als dünne Schicht auf der Rohrrinnenwand aufgebracht ist (Adsorption)
- b. 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)

Da mit Kapillarsäulen sehr hohe Auflösungen erzielt werden können, spricht man beim Einsatz solcher Säulen von hochauflösender Gaschromatographie (HRGC). Da heutzutage fast nur noch Dünnschichtkapillarsäulen eingesetzt werden, wird der Einsatz dieser im allgemeinen mit der Gaschromatographie gleichgesetzt.

Daten für typische Gaschromatographiesäulen:

	<b>Gepackte Säule</b>	<b>Dünnschicht Kapillarsäule</b>	<b>Dünnschicht Kapillarsäule</b>
<b>Säulenlänge</b>	2m	30m	50m
<b>Innendurchmesser</b>	4mm	0.5mm	0.25mm
<b>Träger</b>	Diatomeenerde, Partikeldurchmesser: 0.1mm	Dünne Schicht Trägermaterial auf Kapillarwand	Kapillarwandung
<b>Flüssige Phase</b>	Belegung von ca. 20 Gew% des Trägers	Belegung mit dünnem Film	Film von ca. 1µm Dicke auf Kapillarwandung
<b>Phasenverhältnis b = VM/VS</b>	Ca. 10	Ca. 20-50	Ca. 100-1000
<b>Belastung mit Probe</b>	Gross (1mg)	Mittel	Klein (<mg)
<b>Trägergas-geschwindigkeit</b>	60ml/min	5ml/min	1ml/min
<b>Anzahl theoretischer Böden</b>	3000	50'000	150'000
<b>Bodenhöhe</b>	0.7mm	0.6mm	0.3mm

Tabella 1: Daten typischer Gaschromatographiesäulen

Heutzutage werden in der analytischen Praxis meistens Säulen vom Typ "Dünnschichtkapillarsäulen" eingesetzt.

### 3. Instrumentierung und Arbeitstechnik Gaschromatographie

Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau eines Gaschromatographen:

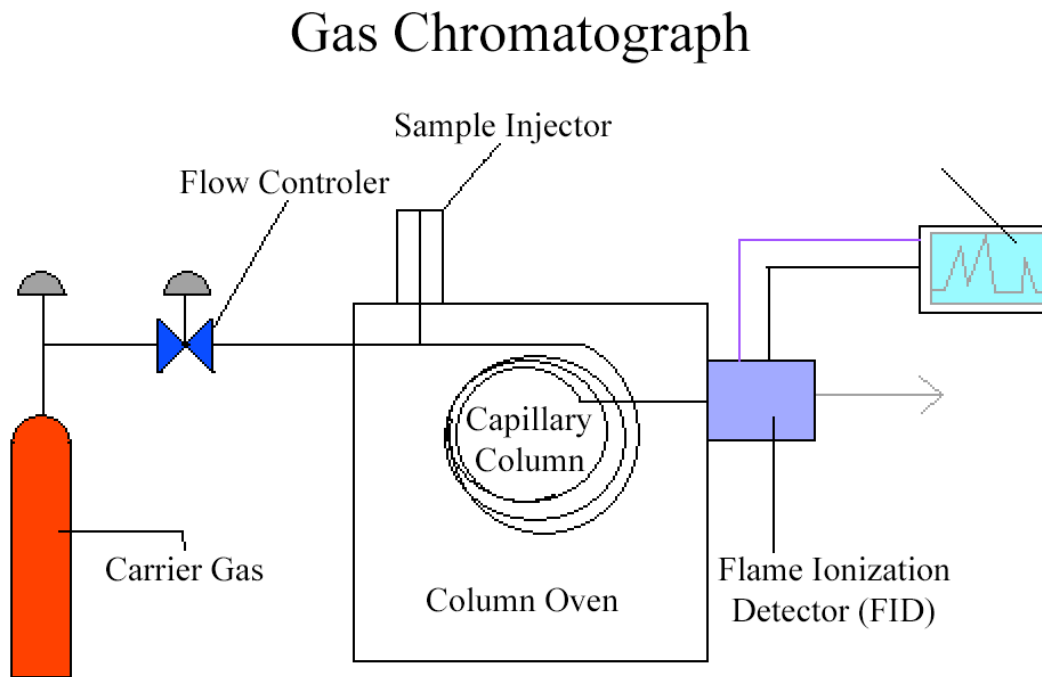


Abb.3: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen

#### 3.1 Sample Injektor

Der Injektor dient zur Einbringung der Probe in das Trennsystem. Es ist wichtig, dass beim Einspritzen eine möglichst schmale Startbande produziert wird, d.h. die Probe möglichst gleichzeitig an den Säuleneingang gebracht wird. Das Probengemisch wird meist in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst und mit Hilfe einer Spritze in den Injektor gebracht. Prinzipiell werden zwei Arten von Injektoren unterschieden. Beim "on-column injector" wird die Spritzenkanüle in die Trennsäule eingeführt und so die Probelösung direkt in die Kapillare abgegeben. Beim "split injector" dagegen, wird die Probelösung über ein Septum (eine Membran aus weichem Kunststoff oder Gummi) in den Verdampfungsraum injiziert. Durch die dort herrschende Temperatur (meistens

200 - 300°C) verdampft die Probe und es entsteht eine Dampfwolke, welche durch das Trägergas in die Säule transportiert wird. Die auf die Säule gelangende Probemenge kann mit Hilfe einer Stromteilung (split) reguliert werden.

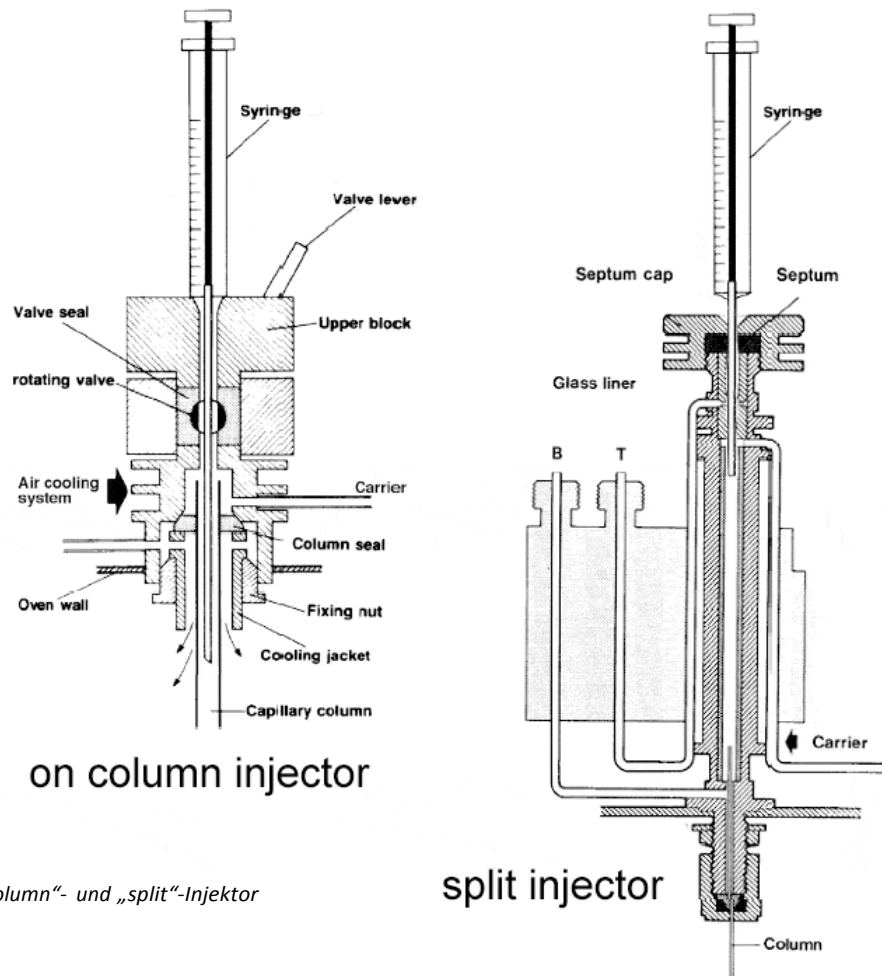


Abb.4: „on column“- und „split“-Injektor

## 2. Säule mit stationärer Phase

Die stationäre Phase beeinflusst durch ihre chemischen Eigenschaften das Retentionsverhalten bestimmter Substanzen. Ein wichtiges Kriterium zur Klassifizierung der Selektivität der stationären Phase ist ihre Polarität. Polare Verbindungen treten selektiv mit polaren stationären Phasen in Wechselwirkung und werden entsprechend ihrer Polarität zurückgehalten, d.h. die Polarität beeinflusst den Verteilungskoeffizienten  $K$ .

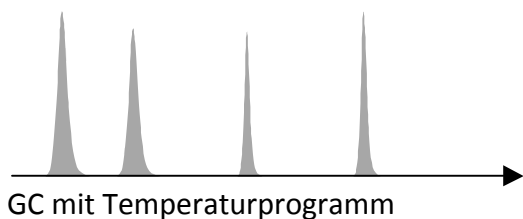
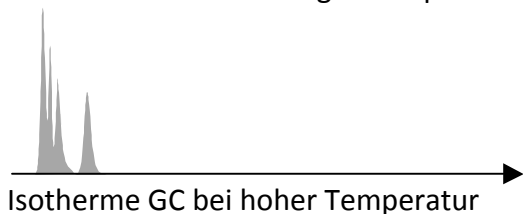
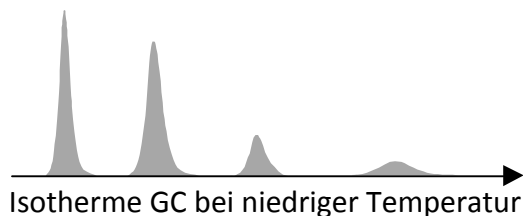
Ein Beispiel für eine apolare stationäre Phase ist *Apiezon L* (Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit relativen Molmassen bis zu 15'000). Diese Phase ist für die Trennung von apolaren Gemischen geeignet, wie z.B. von

gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Halogenverbindungen. Eine stationäre Phase, bestehend aus Polyethylenglykol (z.B. Carbowax), ist eine ausgesprochen polare stationäre Phase, die bei Trennungen von Alkoholen, Estern, Ketonen, Aldehyden usw. angewendet wird.

### 3.3 Ofen

Neben der Filmdicke und der chemischen Zusammensetzung der stationären Phase ist der Einfluss der Temperatur auf das Retentionsverhalten von grosser Bedeutung. Der Dampfdruck einer Komponente und damit ihr Verteilungskoeffizient  $K$  ist temperaturabhängig. Trennungen von Gemischen mit einem grossen Flüchtigkeitsbereich werden deshalb mit Vorteil mit einem Temperaturgradienten (Temperaturprogramm) durchgeführt. Die Temperatur wird im Verlauf der Trennung kontinuierlich erhöht, und somit werden die Verteilungskoeffizienten der noch im Trennsystem befindlichen Komponenten erniedrigt. Die Folge ist eine raschere Elution der höhersiedenden Komponenten sowie eine bessere Auflösung und bessere quantitative Auswertung.

Bei isothermer GC wird die Temperatur in der Säule konstant gehalten. Für Gemische mit einem großen Siedepunktsbereich ( $> 100^\circ\text{C}$ ) ergeben sich jedoch Probleme. Ist die Temperatur zu hoch gewählt, so erscheinen die Peaks zu schnell im Chromatogramm und sind nicht vollständig getrennt. Bei zu niedriger Temperatur wird die Analysenzeit verlängert und Verbindungen mit hohem Siedepunkt treten als flache,



schlecht auswertbare Peaks am Ende des Chromatogramms auf. Mit Hilfe Temperaturprogrammierter GC können diese Unzulänglichkeiten umgangen werden.

Abb.5: Einfluss der Temperatur auf die GC-Trennung von Gemischen mit grossem Siedepunktsbereich

### 3.4 Detektoren

Der Detektor ist mit dem Ausgang der Gaschromatographiesäule verbunden. Die austretenden gasförmigen Analytmoleküle werden dort mit verschiedenen Methoden

#### Flammenionisationsdetektor FID

Der meistverwendete Detektor in der Gaschromatographie ist der Flammenionisationsdetektor (flame ionization detector, FID). Abb. 6 zeigt den schematischen Aufbau eines FID.

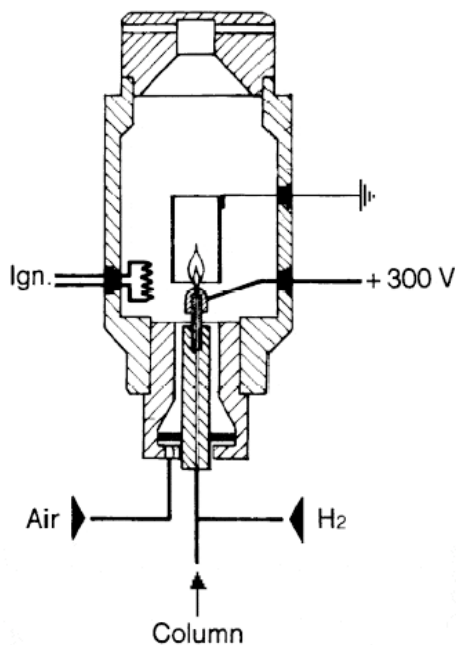


Abb.6: Flammenionisationsdetektor

Gegenüber anderen Detektoren weist er den Vorteil grosser Empfindlichkeit bei einem sehr breitem Anwendungsbereich auf. Der FID ist auf kohlenstoffhaltige Verbindungen empfindlich und kaum auf bestimmte Substanzklassen beschränkt. Die

Eluenten werden in einer Diffusionsflamme verbrannt, wobei in minimaler Ausbeute (wenige ppm) durch Abregung vibratorischer Molekülzustände Ionen entstehen. Die Ionen werden in einem elektrischen Feld (ca. 300 V) beschleunigt und der resultierende Strom wird gemessen.

Der FID spricht auf kleine Heteroatome enthaltende, organische Moleküle wie CO, CS<sub>2</sub>, COS, CH<sub>2</sub>O, HCOOH, HCN oder HCONH<sub>2</sub> äusserst schlecht an und registriert fast alle anorganischen Komponenten gar nicht!

#### Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD, (thermal conductivity detector, TCD) war der erste in der Gaschromatographie eingesetzte Detektor, da er sehr einfach aufgebaut ist. Im Vergleich mit dem FID ist er ebenfalls sehr universell, jedoch ist er weniger empfindlich als der FID. Er wird vor allem für die Detektion bei Trennungen mit gepackten Säulen verwendet.

### *Elektroneneinfangdetektor*

Der Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector, ECD) ist ein selektiver Detektor, welcher auf Komponenten mit Elektroneneinfang-Eigenschaften anspricht (bestimmte Moleküle mit Heteroatomen). Der Anwendungsbereich ist daher eingeschränkt. Die Empfindlichkeit ist jedoch sehr hoch. Dieser Detektor wird bei der selektiven Registrierung von bestimmten Komponenten (z.B. gewisse Pestizide) eingesetzt.

### *Massenspektrometer als Detektor*

Die Kopplung zwischen GC und einem Massenspektrometer ist sehr weit verbreitet in der Analytik, da sie sehr leistungsfähig ist. Das Massenspektrometer liefert neben der Anzahl an Analytmolekülen auch Informationen über deren Struktur. Struktur bedeutet dabei Molekülmasse des Analyten und die Masse der Bruchstücke: zur Detektion mit dem Massenspektrometer müssen die Analytmoleküle ionisiert werden. Dazu werden diese mit Elektronen beschossen, wobei ein grosser Teil der Moleküle in charakteristische Bruchstücke zerfällt (Fragmentierung). Die Masse dieser Bruchstücke, die auch mit dem Massenspektrometer erfasst wird, gibt weitere Hinweise auf die Struktur der Ausgangsverbindung. Durch Datenbanken ist es möglich, schnell und einfach über die Fragmentationsmuster in den Massenspektren, die in der GC getrennten Substanzen schnell und einfach zu identifizieren.

## 3.5 Messgeräte im Praktikum

Säule:	Dünnschichtkapillarsäule Typ SE 54 (DB8); Länge: 30 m
Durchmesser:	0.32 mm
Filmdicke:	0.25 µm
Temperatur	Bereich: 40°C - 280°C
Trärgas:	Helium
Injektor:	On-Column Injektor und Split Injektor
Detektor:	FID (Arbeitstemperatur 290°C, H <sub>2</sub> )

### 3.6 Definitionen zur Chromatographie:

Als ein quantitatives Maß für die Effizienz einer chromatographischen 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:

$$N=L/H \text{ (L = Länge der gepackten Säule in cm)}$$

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 Chromatographie von Martin Synges zurück, in der sie eine chromatographische Säule so behandelten, 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 Analytens entlang der Säule wurde dann als schrittweiser Übergang von im Gleichgewicht befindlicher mobiler Phase von einem Boden zum anderen betrachtet.

Die Nomenklatur der Böden ist vielleicht 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.

Im folgenden sind typische Kenngrößen eines Chromatogramms dargestellt:

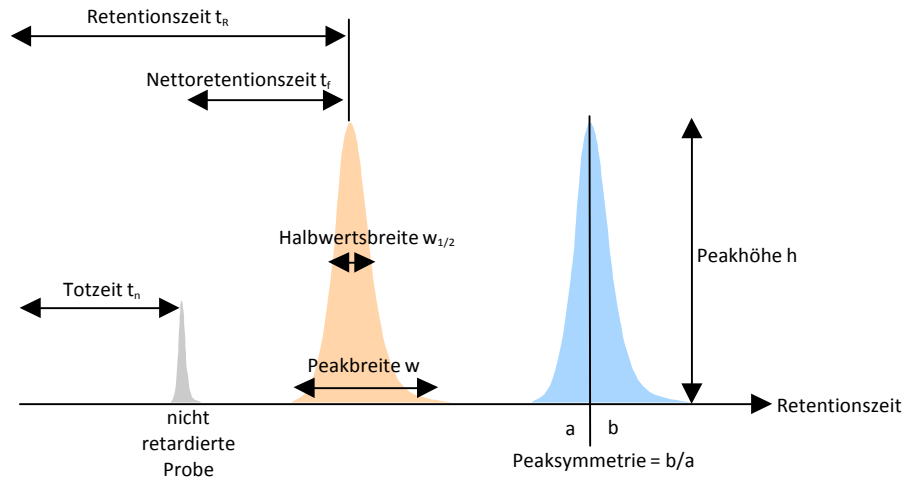


Abb.7: Charakteristische Kenngrößen in einem Chromatogramm

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:

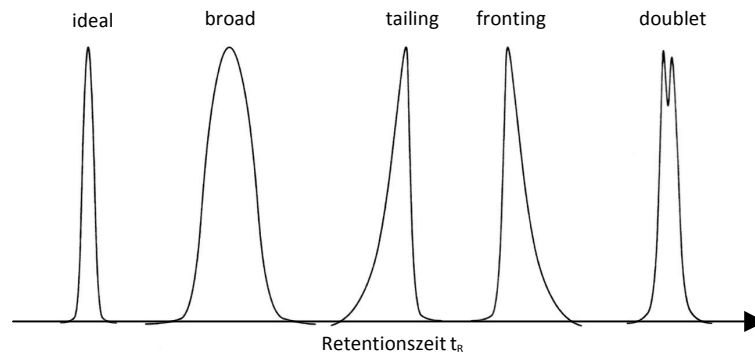


Abb.8: typische Peakformen in der Chromatographie

### 3.7 Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit (Van-Deemter-Gleichung)[8]

$$H = A + \frac{B}{u} + C u$$

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. Die van-Deemter-Gleichung gibt anstelle der Peakverbreiterung gleich die damit zusammenhängende Bodenhöhe an, welche ein Mass für die Effizienz der Trennung ist. Je grösser  $A$ ,  $B$  und  $C$ , umso ineffizienter die Trennung. Die Abbildung 9 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 wird also die geringste Bodenhöhe und damit die höchste Effizienz erreicht.

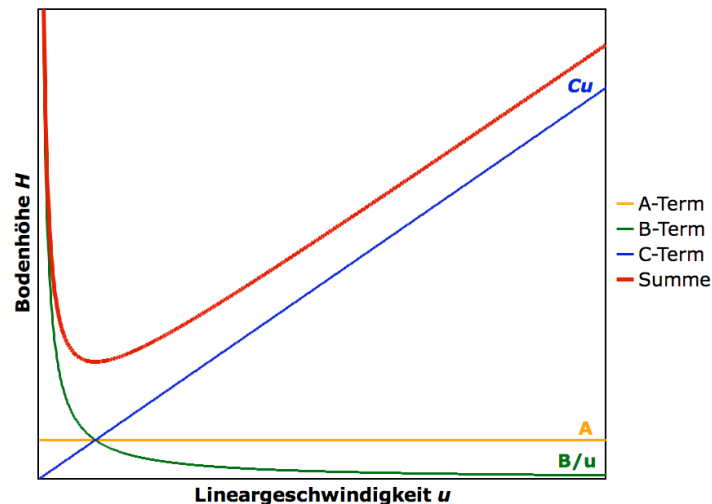


Abb.(9): Allgemeiner Verlauf der van-Deemter-Gleichung als Summe einer Konstanten (A-Term), einer Hyperbel (B-Term) und einer Geraden (C-Term). Dieser hypothetische Verlauf ergibt sich, wenn man für  $A$ ,  $B$  und  $C$  je einen Wert von Eins einsetzt und  $H$  gegen  $u$ -Werte von 0 bis 10 aufträgt.

#### (1) 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 müssen. 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.

**LC:** Die LC arbeitet normalerweise mit gepackten Säulen, weshalb der A-Term hier **von Bedeutung** ist.

**GC:** In der GC spielt Eddy-Diffusion nur bei gepackten Säulen eine Rolle. Bei den heute üblicherweise eingesetzten Kapillarsäulen, kann A **vernachlässigt** werden.

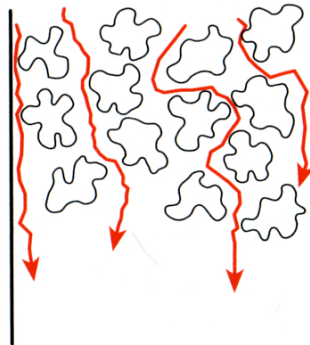


Abb. 2.16: Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion. Die roten Pfeile stellen die Trajektorien einzelner Moleküle dar.

#### (2) 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. Auftragen des  $B$ -Terms gegen die Lineargeschwindigkeit ergibt eine Hyperbel.

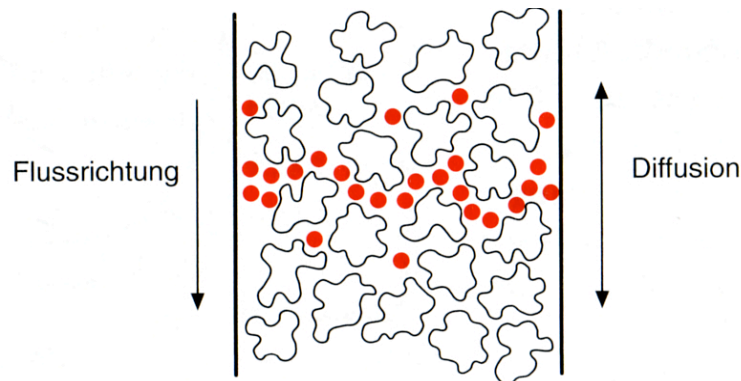


Abb. 2.17: Schematische Darstellung der Longitudinaldiffusion. Die roten Punkte sollen Moleküle sein, die sich aufgrund der Longitudinaldiffusion nicht alle auf der gleichen Höhe in der Säule befinden, sondern es gibt Moleküle, die zufällig schneller (Diffusion entlang der Flussrichtung) oder langsamer als der Mittelwert sind (Diffusion entgegen der Flussrichtung).

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:

$$B \propto D_M$$

Der  $B$ -Term hat also nur dann einen starken Beitrag, wenn hohe Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase vorliegen. Daraus folgt:

**LC:** Moleküle können sich in Flüssigkeiten nicht so schnell bewegen wie in Gasen. Die Diffusionskoeffizienten sind klein und liegen üblicherweise bei  $D_M < 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Der B-Term hat hier also einen **geringen Beitrag** an der Peakverbreiterung.

**GC:** Die Diffusionskoeffizienten in Gasen 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.

### (3) C-Term: Massenstrom-Effekte

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 Phase ( $C_M$ ) beschreiben:

$$C u = C_S u + C_M u$$

Wir haben gesehen, dass der A-Term vor allem in der LC und der B-Term vor allem in der GC eine Rolle spielt. Der C-Term ist **sowohl in der LC als auch in der GC von entscheidender Bedeutung**. Bezüglich des Einflusses von  $C_S$  ist aber zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen zu unterscheiden.

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 des Analyten in der stationären Phase  $D_S$ :

$$C_S \propto \frac{d_S}{D_S}$$

Auch wenn sein Beitrag aufgrund der hohen Diffusionskoeffizienten geringer als in der LC ist, spielt  **$C_M$  auch in der GC eine wichtige Rolle**. Auch hier gilt Gleichung (2.24). Aufgrund der indirekten Proportionalität von  $C_M$  zum Diffusionskoeffizienten  $D_M$ , bevorzugt man in

der GC **Trägerngase mit hohen Diffusionskoeffizienten**, also solche, die aus kleinen Molekülen oder Atomen bestehen. Die besten Ergebnisse werden daher mit Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Helium (He) erzielt.

Abbildung 2.18 gibt möglicher Verläufe der van-Deemter-Gleichung in LC und GC wieder. In die Berechnung der Kurvenverläufe sind die oben beschriebenen Überlegungen eingeflossen, so ist der A-Term z.B. nur in der LC von Bedeutung. Die Auftragung für die GC nimmt an, dass ein Trägerngas mit hohem Diffusionskoeffizienten  $D_M$  verwendet wurde, was die Kurve im hinteren Verlauf abflachen lässt.

Im Gegensatz dazu verschiebt sich das Optimum in der **GC** zu höheren Linear- geschwindigkeiten. Ausserdem ist der optimale Bereich, vor allem bei flachem Verlauf des C-Terms, sehr viel breiter als in der LC. Hier ist es also einfacher, die optimale Lineargeschwindigkeit einzustellen, und geringe Abweichungen von diesem Wert haben nur einen geringen Einfluss auf die Trenneffizienz.

**Tab. 1: Typische Bodenzahlen  $N$  und Bodenhöhen  $H$  gängiger Säulen in der Gas- chromatographie (GC) und Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) sowie typische Säulenparameter.**

Säulentyp	$N$ (pro Säule)	$H$ (mm)
<i>GC</i>		
Kapillarsäulen (25 m)		
0.1 mm Innendurchmesser	30'000-100'000	0.2-0.6
0.5 mm Innendurchmesser	20'000-50'000	0.5-1.3
gepackte Säulen (1-3 m)	500-2'000	1-6
<i>HPLC</i>		
gepackte Säulen (25 cm)		
10 µm-Partikel	2'500-5'000	0.05-0.1
3 µm-Partikel	8'000-18'000	0.02-0.05

### 3.8 Einfluss des Trägergases:

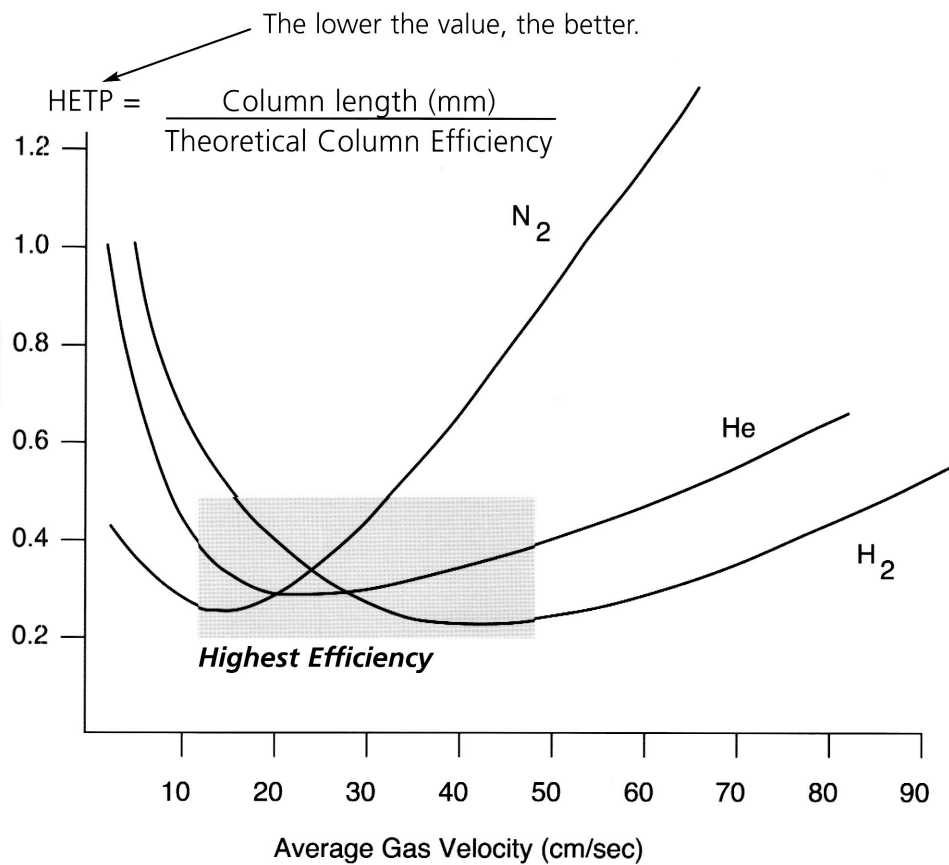


Abb.9: Typischer Verlauf der Van-Deemter-Kurve für eine Kapillarsäule [aus Werbeprospekt SGE Europe Ltd.]

## 4. Experimenteller Teil

Microliterspritze [microsyringe]

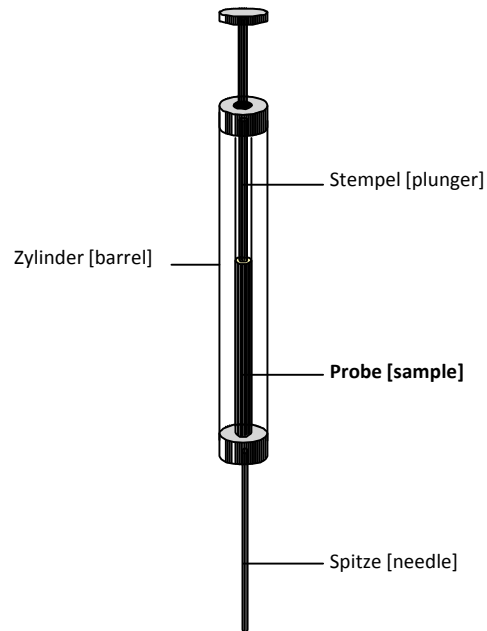
### 4.1 Injektionstechniken

#### Einleitung

Die Einführung der Probe in das gaschromatographische System ist ein wichtiger Schritt bei der Analyse. Gasförmige Proben können direkt durch Einspritzen in das System aufgegeben werden. Flüssige und feste Proben können nach Verdünnung mit einem gaschromatographisch nicht störenden Lösungsmittel eingebracht werden. Um die

Probe in die Injektionsspritze aufzuziehen, taucht man die Öffnung der Kanüle in die zu analysierende Flüssigkeit und zieht den Stempel hoch. Dabei werden leicht Luftblasen mit in den Zylinder gezogen oder aus der Probe

Gasblasen gebildet. Sie werden durch wiederholtes, rasches Einstossen und Hochziehen des Stempels entfernt. Dabei bleibt die Öffnung der Kanüle unter der Probenoberfläche. Nach Entfernen der Luftblasen zieht man ein wenig mehr Flüssigkeit in den Zylinder, als man für die Probenaufgabe benötigt. Dann wird mit dem Stempel unter Beachtung des Eigenvolumens der Kanüle das wirklich erwünschte Volumen eingestellt und die Kanüle aussen vorsichtig von Flüssigkeit befreit.

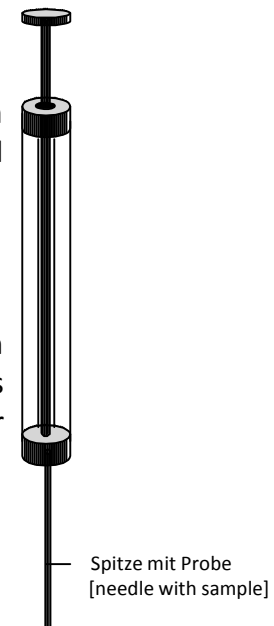


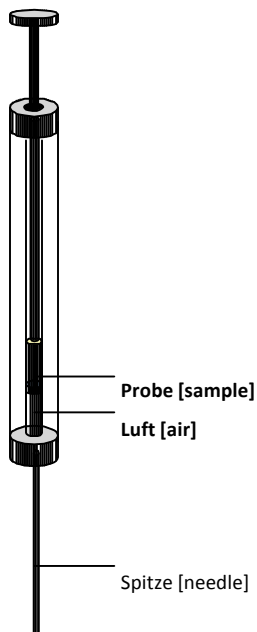
#### EINSPRITZTECHNIKEN FUER DEN "split"-INJEKTOR

Die drei folgenden Einspritztechniken werden auf dem Gaschromatographen mit split-Injektor durchgeführt: Es wird dabei jeweils das Nadelvolumen der C<sub>10</sub>-C<sub>23</sub>-Alkanmischung injiziert

##### A.) Filled-Needle-Technique

Die Probelösung befindet sich nur in der Nadel. Nach Vorbereitung der Spritze wird die Nadel in das Septum des Injektors eingeführt und die Probe verdampft sofort. Da bei dieser Technik die Nadel beheizt wird, wird das Kanülvolumen einberechnet!





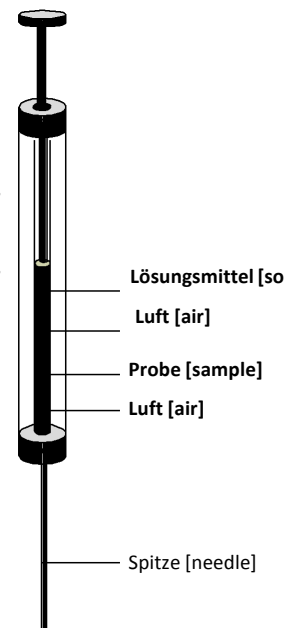
## B.) Hot-Needle-Technique

Nach Einstellung des gewünschten Volumens wird der Stempel hochgezogen, bis am oberen Ende der Kanüle die eingesaugte Luft sichtbar wird. Nach dem Einführen der Nadel in das Septum des Einspritzblocks wird bis zur Injektion der Probe einige Sekunden gewartet. In dieser Zeit wird die Nadel im heissen Einspritzblock aufgeheizt.

## C.) Solvent-Flush-Technique

Zuerst wird reines Lösungsmittel in der oben beschriebenen Art in die Spritze aufgezogen. Der Stempel wird zurückgezogen, bis am oberen Ende der Kanüle die eingesaugte Luft sichtbar wird. Nun wird die Kanüle in die

Probenlösung eingetaucht und das gewünschte Volumen aufgezogen. Durch Zurückziehen des Stempels wird die Nadel mit Luft gefüllt. Nachdem die Kanüle abgewischt wurde, wird die Nadel in das Septum des Injektors eingeführt und die Probe eingespritzt.



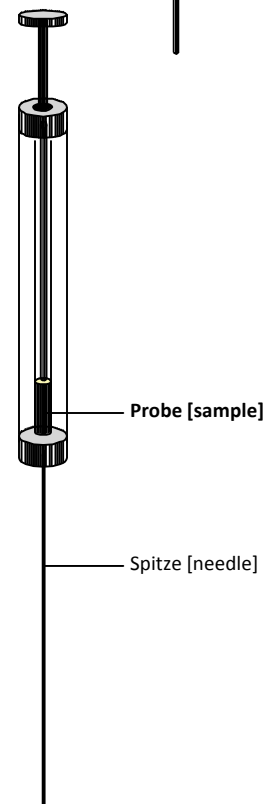
## EINSPRITZTECHNIK FÜR DEN "on-column"-INJEKTOR

Für die Injektion auf dem GC mit on-column-Injektor wird die im folgenden beschriebene Technik verwendet. Die dabei verwendete  $\mu$ l-Spritze zeichnet sich durch eine wesentlich dünnere Spitze aus, die direkt in die GC-Kapillare eingeführt wird.

## D.) On-Column-Technique

Die spezielle Spritze für diese Einspritztechnik wird mit Probenlösung gefüllt und bis knapp vor das Ventil in den Injektor eingeführt. Das Ventil wird geöffnet, die Kanüle ganz eingeführt und die Probe injiziert.

Beim Herausziehen der Kanüle das Ventil erst schliessen, wenn sich die Nadelspitze wieder knapp oberhalb des Ventils befindet. Da bei dieser Technik die Nadel nicht beheizt wird, wird das Kanülvolumen nicht einberechnet!



## !è Durchführung

Es wurde eine Lösung der C<sub>10</sub> - bis C<sub>23</sub> -n-Alkane in Hexan so hergestellt, daß im Idealfall (d.h. gesamte injizierte Probemenge gelangt auf das Trennsystem) Signale mit gleichem Flächenintegral entstehen.

- Für die split-Injektionstechniken A bis C wird jeweils das Nadelvolumen der C<sub>10</sub>-C<sub>23</sub>-Alkanmischung injiziert
- Bei der **“hot needle”**-Technik soll die Wartezeit zwischen dem Einführen der Nadel in den Einspritzblock und der Injektion der Probe **5 Sekunden** betragen. Nach Injektion der Nadel verbleibt die Nadel für **2 Sekunden** im Septum
- Bei der **“solvent-flush”**-Technik werden **1 µl Hexan** als Lösungsmittel verwendet

### Temperaturprogramm

Die Injektion erfolgt bei 80°C. Anschliessend wird sofort mit 20°C/min aufgeheizt (bis 240°C), bis das letzte Alkan eluiert worden ist.

### Aufgaben

- Erläutern Sie die Vor- und Nachteile der verschiedenen Injektionstechniken (auch anhand der Chromatogramme)!

## 4.3. DIE TEMPERATUR ALS GASCHROMATOGRAPHISCHERPARAMETER

### Einleitung

Die Temperatur, welche die Säule im Ofen annimmt, ist im thermodynamischen Sinne ein gaschromatographischer Parameter. Sie beeinflusst bei gegebener stationärer Phase die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Komponenten.

Als Grundregel gilt:

$$\log V_R \sim \frac{1}{T}$$

Retentionsvolumina vermindern sich mit steigender Temperatur exponentiell

Das Retentionsvolumen berechnet sich wie folgt:

$$V_r = \pi r^2 * \frac{t_r}{t_0}$$

Die Verteilungskoeffizienten verschiedener Substanzklassen zeigen in einer gegebenen stationären Phase je nach ihrer Struktur charakteristische Temperaturabhängigkeiten. Für die Trennung bestimmter Stoffpaare gibt es daher optimale Säulentemperaturen, die bei der Analyse eingestellt werden müssen. Bei diesen Temperaturen sind die Unterschiede zwischen zwei Verteilungskoeffizienten am grössten. Es kann durchaus der Fall eintreten, dass bei Temperatursteigerung eine bessere Trennung erreicht wird. Im Normalfall ergeben sich jedoch bei Senkung der Säulentemperatur grössere Unterschiede

In den Verteilungskoeffizienten. Bei Mischungen mit grossem Flüchtigkeitsbereich der Komponenten wäre für die optimale Trennung von Stoffpaaren in verschiedenen Flüchtigkeitsbereichen die jeweils optimale Arbeitstemperatur einzustellen.

### !è Durchführung:

#### a.) Isothermer GC-Lauf

Die Testmischung (C<sub>10</sub> - bis C<sub>15</sub> -n-Alkane, 1:5000 in Hexan) wird nach der hot- needle-Technik (5 µl) eingespritzt. Der Trägergasdruck wird entsprechend der Säulenlänge eingestellt. Es werden folgende **Temperaturen** gewählt: 120°C, 140°C, 160°C

#### b.) GC-Lauf mit Temperaturprogramm

Die Testmischung (C<sub>10</sub> - bis C<sub>15</sub> -n-Alkane, 1:5000 in Hexan) wird nach der hot needle technique (Wartezeit 5 s, 5.0 µl) eingespritzt. Der Trägergasdruck wird entsprechend der Säulenlänge eingestellt. **Starttemperatur:** 100°C, **Endtemperatur:** 240°C  
**Aufheizraten:** 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min

## Aufgaben

1. Tragen Sie für beide Temperaturmethoden die Retentionszeit gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome für jedes Chromatogramm auf. Wie unterscheiden sich die Graphen voneinander? Welche Vorteile haben die jeweiligen Methoden? Welche Methode würden Sie für ein komplexes Gemisch einsetzen? Diskutieren Sie!
2. Zeigen Sie mit einer geeigneten Graphik den linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Retentionsvolumens und dem Kehrwert der Temperatur!

## 4.4 Retentionsindex

### Einleitung

Da die Retentionsdaten sehr stark von den verschiedenen experimentellen Bedingungen (stationäre Phase, Trägergas, Trägergasfluss, usw.) abhängen, werden in der analytischen Praxis oft Relativmessungen vorgenommen. Ein Beispiel dafür sind die relativ zu Alkanen ermittelten Retentionsindizes, die für eine bestimmte Säule und Temperatur konstante Parameter sind.

Für die unverzweigten n-Alkane wurden die Retentionsindizes willkürlich festgesetzt, indem die Anzahl der Kohlenstoffatome mit 100 multipliziert wird.

Für die folgenden n-Alkane lauten die Retentionsindizes daher:

n-Decan:  $I = 1000$   
n-Undecan:  $I = 1100$   
Dodecan:  $I = 1200$   
u.s.w.

Der Retentionsindex  $I$  für **isotherme GC** (auch Kovats-Index genannt) ist wie folgt definiert:

$$I_x = 100n + 100 \frac{\log t_x - \log t_n}{\log t_{n+1} - \log t_n}$$

$t_n$       à n-Alkan mit z C-Atomen, eluiert vor der Substanz X  
 $t_{n+1}$     à n-Alkan mit z+1 C-Atomen, eluiert nach der Substanz X  
 $n$         à eine ganze Zahl

Für **nicht isotherme GC** ist der Retentionsindex folgendermassen definiert (Van den Dool & Kratz)

$$I_x = 100n + \frac{100(t_x - t_n)}{(t_{n+1} - t_n)}$$

Zur Bestimmung eines Retentionsindex einer unbekannt Substanz braucht man daher ein n-Alkan das vor und ein zweites n-Alkan, das nach der unbekannt Substanz eluiert.

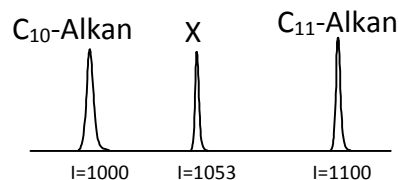
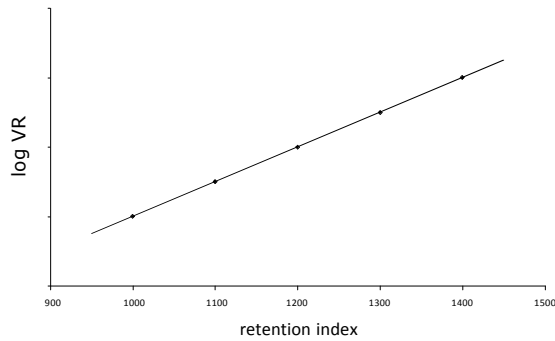


Abb.10: fiktives Chromatogramm einer unbekanntes Substanz mit zwei bekannten n-Alkanen. Über die n-Alkane lässt sich der Retentionsindex der unbekanntes Substanz bestimmen und diese damit identifizieren



Neben der Möglichkeit den Retentionsindex über die Formel auf Seite 18 zu berechnen, kann man ihn auch graphisch bestimmen. Dazu erstellt man mit den Daten der bekannten n-Alkane wie links gezeigt ein Diagramm und kann dann mit diesem den Retentionsindex der unbekanntes Substanz ermitteln.

### **Durchführung: Split-Injektor**

- Die Testmischung ( $C_{10}$  - bis  $C_{15}$  -n-Alkane und 1-Decanol (1:1000 in Hexan) werden nach der Hot-Needle-Technique (5  $\mu$ l) eingespritzt. Es wird eine konstante Ofentemperatur von 140°C gewählt.
- Die Testmischung ( $C_{10}$  - bis  $C_{15}$  -n-Alkane und 1-Decanol (1:1000 in Hexan) werden nach der Hot-Needle-Technique (5  $\mu$ l) eingespritzt. Starttemperatur: 100°C, Endtemperatur: 240°C
- Aufheizraten: 15°C/min

### **Aufgaben**

- Bestimmen Sie den Retentionsindex von 1-Decanol und vergleichen Sie den Wert mit der Literatur

## 4.5 Analyse von „real life samples“ mit GC: Quantitative Ethanolbestimmung in Whiskey

Es soll der Alkoholgehalt von 2 verschiedenen Whiskeymarken ermittelt werden. Hierzu wird eine 3-Punkt-Kalibration mit internem Standard angefertigt. Der interne Standard (1-Butanol) korrigiert die Ungenauigkeiten der Injektion und hilft dadurch, die Reproduzierbarkeit der Methode zu verbessern. Der Versuch wird nur mit der „hot needle“ Technik durchgeführt.

### **Durchführung:**

Es werden Ethanolmischungen mit den Volumenkonzentrationen 30, 35, 40, 45 und 50% bereitgestellt. Von diesen werden jew. 500  $\mu$ L entnommen und in einen 50 mL Messkolben überführt. Nach Zugabe des internen Standards (200  $\mu$ L 1-Butanol) wird mit Wasser auf die Marke gestellt.

Analog wird mit den zwei Whiskeysorten verfahren.

### **Split-Injektor**

Die Kalibrationslösungen und die Testlösung werden separat 3 mal nach der Hot-Needle-Technique (5  $\mu$ L) eingespritzt. Es wird eine isotherme Temperaturverlauf von 70 °C gewählt.

### **Aufgaben**

- Fertigen Sie eine Kalibrationsgerade für die Ethanolvolumenkonzentration bezogen auf den internen Standard Butanol an. Schätzen Sie deren Güte ein ( $\gamma$ -Fehlerbalken). Berechnen Sie auch Kalibrationsgeraden minimaler und maximaler Steigung.
- Benutzen Sie die Kalibrationsgerade, um den Ethanolgehalt der analysierten Whiskeyprobe zu bestimmen. Welchen Fehler hat Ihre Angabe?
- Wie könnte man das Verfahren in Sachen Genauigkeit verbessern?

## 4.6 Analyse von Duftmischungen mit GC: Identifikation verschiedener Ester

Viele Ester mit niedrigem Molekulargewicht kommen als Duftstoffe in der Natur vor, z.B. in Äpfeln, Bananen und Kirschen. Die Industrie nutzt solche Ester als Geruchs- und Geschmackszusätze in diversen Lebensmitteln und anderen Produkten. Einen Auszug der uns zur Verfügung stehenden Estern bietet Tabelle 2:

Name	Geruch	Siedepunkt °C
Acetic acid n-butyl ester	Apfel	125
Isopropyl acetate	fruchtig	89
Methyl anthranilate	Weintrauben	135
Acetic acid n-pentyl ester	Banane	145
Methyl salicylate	Wintergreen	222
Methyl phenylacetate	Honig	222
Octyl butyrate	Pastinaken	235
Geranyl acetate	Geranium	245
trans-3-Phenyl-2-propenoic acid ethyl ester	Zimt	271

Wir haben für Sie eine Testmischung aus verschiedenen duftenden Estern zusammengestellt.

### Durchführung:

Sie erhalten von uns eine Testmischung mit 5 Estern. Nachdem Sie mittlerweile mit den Auswirkungen verschiedener Temperaturprogramme auf die Trenneigenschaften vertraut sind, haben Sie nun die Aufgabe für das Gemisch eine Methode zu entwickeln. Vorgabe ist die Basislinientrennung der Ester bei gleichzeitig möglichst kurzer Gesamtlaufzeit (ca. 15 min).

Bitte beachten Sie, dass wegen Auflösungserscheinungen des Säulenmaterials nicht über 260°C geheizt werden darf (Säulenbluten)!

### Aufgaben:

Beschreiben Sie im Protokoll Ihre Vorgehensweise zur iterativen Verbesserung zur Trennung und diskutieren Sie die erhaltenen Ergebnisse!

## 5. REPORT (In German or ENGLISH)

### **Title**

- Title (Gas Chromatography)
- Praktikum title (Praktikum Physikalische und Analytische Chemie)
- Name and Email address
- Date

### **Summary**

- Short and concise
- Write what was the main idea
- What was investigated, how it was investigated and results
- What you will describe

### **Theory**

- Short and concise
- Describe all the mathematical relations useful and all the information you need (shortly)

### **Experimental part**

- Substances (solvent and samples) utilized
- What was measured
- Precise conditions, parameters (Injection, Temperature or gradient, Pressure)
- Instrument

### **Results and Discussion**

- Assign and comment the different Chromatograms
- Compare the different chromatograms within the variation of Pressure or temperature
- Answer to the questions in the protocol

### **Appendix**

- Append all the chromatograms with each protocols

## 6. BEWERTUNG DER STUDENTEN

Alle Studenten werden durch die Assistierenden in Ihrer Leistung und Ihrem Einsatz bewertet. Diese Bewertung hat keinen Einfluss auf den Erhalt des Testats. Die Bewertung wird an die Professoren in Analytischer Chemie weitergeleitet.

Für die Bewertung stehen die Benotungen "ungenügend", "genügend", "gut" und "sehr gut" zu Verfügung. Die Bewertung erfolgt nach den nachfolgenden Kriterien:

### **Bewertungskriterien:**

#### **Vorbereitung**

Bewertet wird, ob die Studenten das Skript sorgfältig gelesen haben und ob sie die Verständniskontrolle ausreichend bearbeitet haben.

#### **Bericht**

Bewertet wird die Vollständigkeit des Berichtes, die Korrektheit des theoretischen Abschnittes, die exakte Angabe der Experimente und deren Parameter im experimentellen Abschnitt, der Umfang der Interpretation der Resultate und die pünktliche Einreichung des Berichtes (10 Tage nach Abschluss der Experimente).

## 7. LITERATURE

- [1] R. M. Smith; Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons, 1988
- [2] G. Guiochon, C. L. Guillemin; Quantitative gas chromatography, Journal of chromatography library Vol 42, Elsevier, Amsterdam, 1988
- [3] G. Schomburg; Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, 1987. [4] R.L. Grob; Modern Practice of Gas Chromatography, Wiley-Interscience, New York, 1977
- [5] B. Baars, H. Schaller; Fehlersuche in der Gaschromatographie, VCH, Weinheim (D), 1994
- [6] E. Leibnitz, H.G. Struppe; Handbuch der Gaschromatographie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (D), 1984
- [7] K. Grob, Jr., G. Grob, K. Grob, J. of Chromatography, 156 (1978) 1-20
- [8] Skript Analytische Chemie für Bio. / Pharm. Wiss., Dr. Thomas Schmid, ETH Zürich, 2009.