

Vortrag PC – Thema: Gaschromatographie

1. Einleitung

Unter Chromatographie versteht man Trennverfahren, bei denen die unterschiedliche Verteilung der Komponenten eines Gemisches auf zwei Hilfsphasen ausgenutzt wird, von denen die eine ruht, die andere sich bewegt. Der Aggregatzustand der ruhenden (stationären) Hilfsphase kann fest oder flüssig, die der strömenden (mobilen) Phase flüssig oder gasförmig sein. Demzufolge gibt es vier verschiedene Kombinationsmöglichkeiten:

Mobile Phase	Stationäre Phase	Trennwirkung durch	Ausführungsform
flüssig	fest	Adsorption	DC (TLC)
flüssig	flüssig	Verteilung	HPLC
gasförmig	fest	Adsorption	GSC
gasförmig	flüssig	Verteilung	GLC

DC = Dünnschichtchromatographie

HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High pressure liquid chromatography)

GSC = Gas solid chromatography

GLC = Gas liquid chromatography

Bei Gas-Flüssigkeitschromatographie ist die stationäre Phase eine Flüssigkeit, die sich auf einem indifferenten "Träger" befindet. "Träger" ist entweder ein saugfähiges Füllkörpermaterial oder die Wand einer Kapillare. Diese Arbeitsweise entspricht im Prinzip der klassischen Verteilungschromatographie, bei der jedoch als mobile Phase eine Flüssigkeit verwendet wird. Bei der Adsorptions-Gas-Chromatographie wird als "stationäre Phase" ein Festkörper-Granulat mit adsorptiv wirksamer Oberfläche benutzt, z.B. Aktivkohle oder Silicagel. Nicht immer ist eine scharfe Abgrenzung zwischen den beiden Verfahren möglich.

Die Hauptanwendung der GC ist die Analyse von Vielkomponentengemischen.

Die weite Verbreitung der Gas-Chromatographie ist auf den geringen Substanzeinsatz und die niedrigen Nachweisgrenzen zurückzuführen. Zu der raschen Entwicklung der Methode in den letzten Jahren hat wesentlich beigetragen, dass relativ einfache und äußerst empfindliche Messmethoden zur Verfügung stehen, die es gestatten, im Anschluss an die Trennsäule eine kontinuierlich arbeitende Detektorstufe zu verwenden. Trennung, Nachweis und quantitative Bestimmung können somit praktisch in einem Arbeitsschritt vorgenommen werden. Der Anwendungsbereich gaschromatographischer Methoden wird ständig erweitert, so dass es kaum noch sinnvoll ist, Substanzen oder Substanzgruppen besonders hervorzuheben, die gaschromatographisch untersucht werden können. Die Arbeitsbedingungen werden jeweils durch die thermische Stabilität und durch die Flüchtigkeit der zu untersuchenden Substanzen und der verwendeten stationären Phasen bestimmt, bzw. eingeschränkt. Der Substanzbedarf ist außerordentlich gering. In 0,5 cm³ Gas können z.B. noch alle Hauptbestandteile qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die erreichbaren Nachweisgrenzen hängen sehr stark von der Natur der betreffenden Komponente und von der Art des verwendeten Detektorsystems ab. Mit handelsüblichen Geräten lassen sich in günstigen Fällen wenige ppm ohne vorherige Anreicherung nachweisen. Ein weiterer Vorteil der gaschromatographischen Trennmethode liegt darin, dass Trennungen und Konzentrationsbestimmungen ohne Zerstörung der Substanz möglich sind.

2. Theorie

Grundsätzlich gibt es mehrere Betrachtungsweisen, wie z.B. eine kinetische, eine thermodynamische und eine rein statistisch-mathematische. Wir wenden uns einer von Cremer entwickelten Theorie zu. Cremer verwendete zur Erleichterung des Verständnisses für den Trennprozess einen bildlichen Vergleich:

Die Trennsäule sei durch einen Fluss ersetzt, der die Orte A (Probeneingang) und B (Detektor) verbindet. Wir denken uns auf dem Fluss eine Reihe von Booten (die Teilchen des Gemisches), die lediglich durch die Strömung (die mobile Phase) weitergeführt werden. An den Ufern des Flusses befinden sich Landungsstellen (stationäre Phase). Berührt ein Boot eine solche Landungsstelle, so wird es mehr oder weniger lange dort festgehalten. Es kommen dann diejenigen Boote bei denen diese Aufenthalte kurz sind als erstes bei B an. Erweitern kann man dieses

Analogiebild dadurch, dass man sich vorstellt das unterschiedliche große Boote existieren und diese unterschiedlich lang an den Landungsstellen festgehalten werden. Im Verlaufe der Wanderungszeit sind nur sehr wenige Boote stets in der Flussmitte geblieben, wo die Strömungsgeschwindigkeit am größten ist. Einige Boote sind auch mehr oder weniger in die Nähe des Ufers gekommen, wo sie wegen der dort herrschenden geringeren Strömungsgeschwindigkeit etwas langsamer vorangekommen sind. Folge ist daraus das nur ein kleiner Teil der Boote zum Zeitpunkt $t_d - \frac{1}{2}$ bei B eintrifft, ein großer Teil nach t_d und wieder ein kleiner Teil nach $t_d + \frac{1}{2}$. Wenn nur genügend Boote der Gruppe 1 in A starteten wird sich die Anzahl der in B eintreffenden Boote gegen die Zeit aufgetragen als eine Gauß-Funktion darstellen lassen. Wir können diesen Verbreiterungsprozess als Diffusion deuten. Die Gauß-Glocke wird umso breiter je Länger und breiter der Fluss (also die Säule) ist. Die Boote, die eine längere Rast einlegen, bewirken eine Verbreiterung der Gauß-Funktion, da neben der Diffusion auch noch eine statistische Unregelmäßigkeit in der Dauer der Rast hinzukommt. Trägt man die Anzahl und den Zeitpunkt des Eintreffens in B ein, so erhält man wieder eine Gauß-Funktion, diesmal mit einem Maximum bei $t_d + \tau$.

τ ist als mittlere Aufenthaltsdauer für eine bestimmte Gruppe während der Rast anzusehen.

Zusammenfassend ist zu sagen dass jede Gruppe eine gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, welche durch den Strom (das Trägergas) vorgegeben ist. Die Gruppen unterscheiden sich aber in der Anzahl und Zeitdauer der Rast. Die charakteristische Kenngröße stellt also die Aufenthaltszeit dar:

$$t_r = t_{dr} - t_d .$$

Daraus folgt für die Gesamtwanderungszeit t_{dr} :

$$t_{dr} = t_d + t_r = t_d + n * \tau \text{ mit } t_r = n * \tau .$$

t_r : Aufenthaltszeit

t_{dr} : Gesamtwanderungszeit

t_d : Mindestwanderungszeit

In der Praxis sind die Verhältnisse natürlich komplizierter. Das transportierte Medium ist ein Gas, welches kompressibel ist. Die Trennsäule setzt dem strömenden Gas

einen Strömungswiderstand entgegen. Am Säuleneingang herrscht ein höherer Gasdruck als am Säulenausgang. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Trägergases und damit alle Zeit und Volumenangaben hängen somit stark von den Betriebsbedingungen ab. Den charakteristischen Zeitwert für den Aufenthalt der Stoffe in der stationären Phase nennen wir Retentionszeit. Zweckmäßiger ist es anstelle dieser Zeitwerte die Gasvolumina anzugeben, die in der gleichen Zeit die Trennsäule durchströmt haben. Wir nennen sie analog. Das Retentionsvolumen ist nur dann exakt definiert wenn auch die Temperatur berücksichtigt wird, bei der es gemessen und bei der es entstanden ist. Praktisch geschieht dies durch Korrektur des Gasmengenstromes F . Es gilt folgende Beziehung:

$$F_s = \frac{F_m * T_s}{T_m}$$

F_m : Gasmengenstrom bei der Temperatur des Messgerätes

F_s : Gasmengenstrom bei der Temperatur der Säule

T_s : Temperatur der Säule

T_m : Temperatur des Messgerätes

Der Verteilungskoeffizient K gibt das Verhältnis an nach welchem sich eine Substanz zwischen der Trennflüssigkeit und der Gasphase verteilt. Definition:

$$K = (\text{Masse in 1ml stationäre Phase}) / (\text{Masse 1ml mobile Phase})$$

K besitzt einen großen Wert wenn sich eine Substanz zum größten Teil in der stationären Phase aufhält. Das bedeutet, dass die Substanz in der Trennsäule nur langsam vorwärts wandert, weil sich dann ja nur ein jeweils geringer Anteil in der mobilen Phase aufhält und nur dieser Anteil wird weiter transportiert. Eine solche Substanz besitzt ein großes Retentionsvolumen. Zwischen Retentionsvolumen und Verteilungskoeffizient besteht ein einfacher Zusammenhang:

$$V_g = \frac{K * 273 \text{ Kelvin}}{T_s * \rho_{Gas}}$$

V_g : spezifisches Retentionsvolumen

K : Verteilungskoeffizient

T_s : Temperatur der Säule

ρ_{Gas} : Dichte des Gases

Mit K besitzen wir eine weitere fundamentale Größe für die Chromatographie.

Ein weiterer wichtiger Teil der Theorie stellt die Van Deemter Gleichung dar:

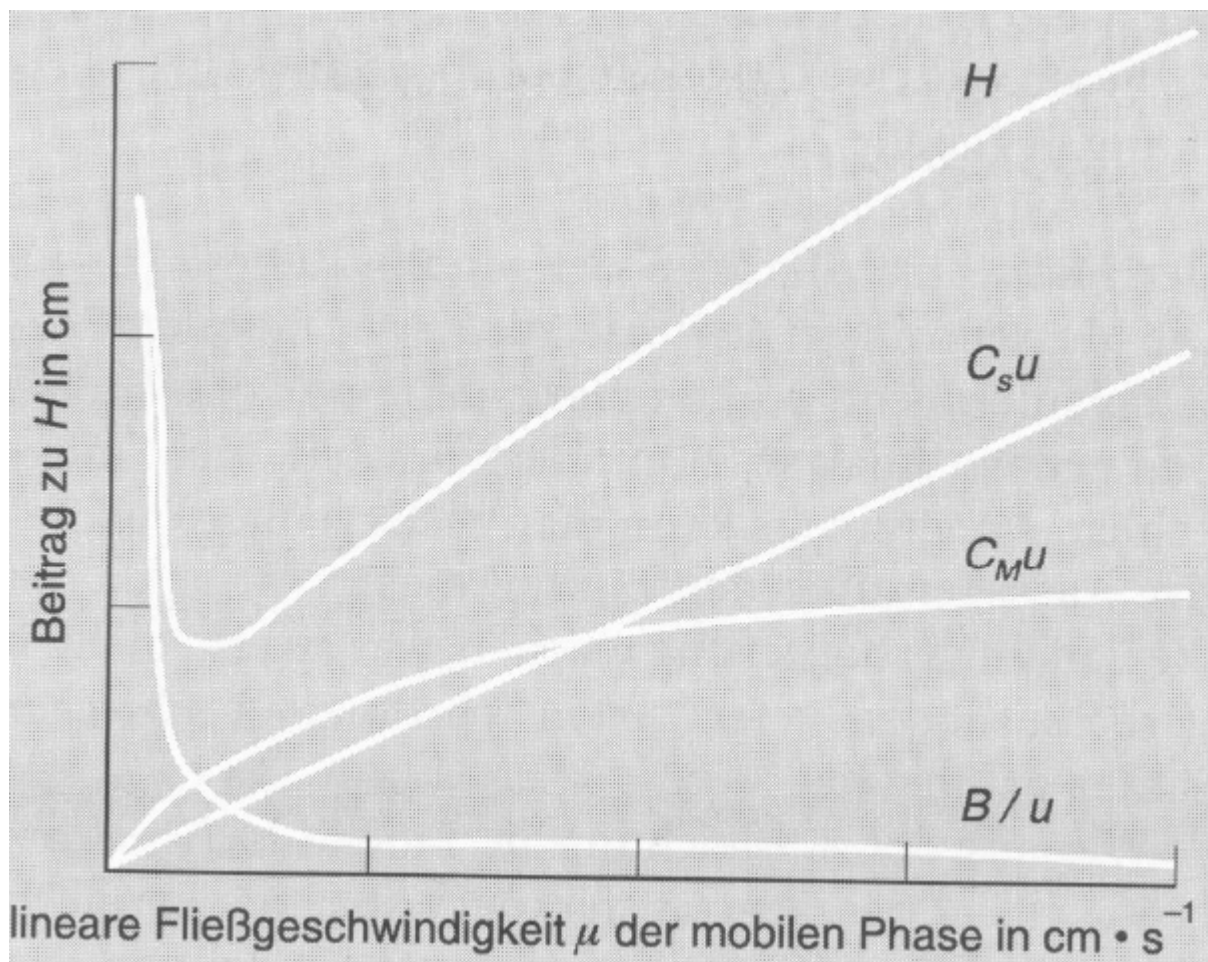
$$H = \frac{B}{u} + C_s * u + C_m * u$$

H ist die Bodenhöhe und u die lineare Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase.

Der Anteil $\frac{B}{u}$ stellt den Term für die longitudinale Diffusion dar. Für die

Massentransporte stehen die Terme $C_s * u$ und $C_m * u$, wobei $C_s * u$ den Anteil des Transportes zur und von der flüssigen stationären Phase bestimmt und der Term $C_m * u$ den Transport in der mobilen Phase beschreibt. Der Einfluss der einzelnen

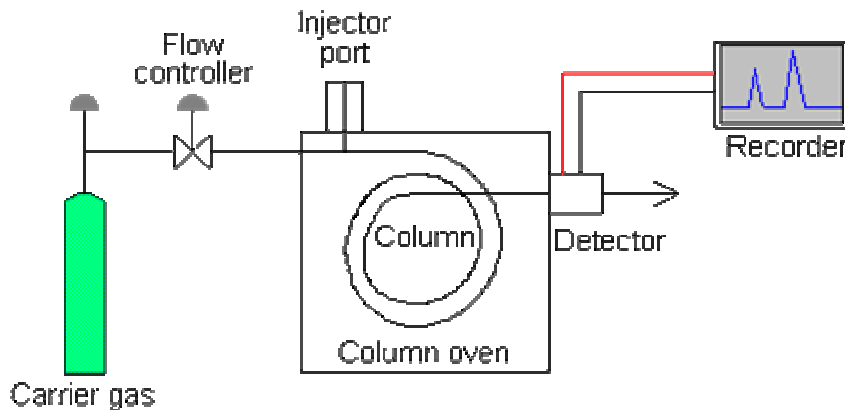
Terme auf die Bodenhöhe H in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit u ist in dieser Abbildung zusammengefasst:



Es ist leicht zu erkennen, dass eine optimale Geschwindigkeit existiert in der die Bodenhöhe ein Minimum durchläuft.

An diesem Punkt ist die Effizienz der Säule am höchsten.

3. Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen



Carrier Gas: Trägergas

Flow controller: Strömungsmesser

Injector port: Probenaufnahme

Column: Säule

Column oven: Säulenofen

Detector: Detektor

Recorder: Schreiber

Das Trägergas (mobile Phase) strömt aus einer Vorratsflasche über ein Reduzierventil durch die Trennsäule zum Detektor. Das vom Detektor gelieferte Signal wird elektronisch verstärkt und vom Schreiber registriert.

4. Die Säule

Gas-chromatographische Trennungen werden normalerweise bei erhöhten Temperaturen ausgeführt, so dass eine thermostatisierte Heizung der Säule erforderlich ist. Diese ist leichter einzubauen, wenn das Rohr gebogen oder spulenförmig vorliegt. Säulenrohre werden aus verschiedenen Materialien hergestellt: Glas, Kunststoff und Metalle/Legierungen wie Kupfer, Kupfer-Nickel und Edelstahl. Glasröhren sind billig und inert, aber zerbrechlich und nicht einfach zu Windungen zu verformen. Kunststoff-Röhren aus Polyethylen oder Nylon können leicht zu Schlangen gebogen werden, sie neigen jedoch dazu bei erhöhter Temperatur organische Flüssigkeiten aus dem in der Säule befindlichen Trägermaterial aufzunehmen. Metallsäulen werden in der Regel vorgezogen, weil sie inert und

robust sind und gute thermische Eigenschaften besitzen, sie sind aber teuer. Für die meisten Analysen werden Säulen von 1,5 m bis 4,5m Länge und 2mm bis 10mm Durchmesser gewählt.

5. Säulenfüllung

5.1 Adsorptionssäulen

Gebräuchliche Adsorptionsmittel für Gasanalysen sind Aluminiumoxid, Aktiv-Kohle, Kieselgel und Molekularsiebe. Säulen mit diesen Füllungen sind bei Raumtemperatur leistungsfähig, und die meisten Gasmischungen können mit der einen oder anderen Säulenfüllung getrennt werden. Die Anwendung von Adsorptionssäulen kann auf die Trennung von Verbindungen mit größeren Molekülmassen ausgedehnt werden, wenn die Temperatur der Säule erhöht wird, außerdem durch teilweise Vergiftung des Adsorptionsmittels. Gifte in diesem Sinne sind nicht flüchtige Flüssigkeiten, die der Säulenfüllung zugefügt werden und deren Aufgabe es ist, einige der aktiven Stellen der Füllung zu blockieren. Ohne Vergiftungen werden einige der getrennten Substanzen zu fest an der Füllung adsorbiert, dadurch ergibt sich eine unvollständige Trennung.

5.2 Verteilungssäulen

Das Füllmaterial besteht aus einem feinkörnigen, festen Trägermaterial (z.B. Celite oder Glaskügelchen), das mit einer schwerflüchtigen Flüssigkeit beladen ist. Silikon-Öle oder -Fette, Apiezon-Fette und Polyethylenglycol sind hierfür in Gebrauch. Die Verteilungsmittel dürfen nicht mit den bei Adsorptionssäulen verwendeten Giften verwechselt werden. Das Verteilungsmittel für eine bestimmte Trennung wird so ausgewählt, dass den Komponenten der Probe chemisch so ähnlich wie möglich ist.

6. Trägergase

Das Trägergas soll weder mit der stationären flüssigen Phase, dem festen Trägermaterial, noch mit Komponenten der Analysenprobe reagieren. Ein hoher

Reinheitsgrad ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Analyse. Die Wahl der geeigneten mobilen Phase hängt wesentlich vom Typ des verwendeten Detektors ab. Wärmeleitfähigkeitsdetektoren erfordern Gase mit guter Wärmeleitfähigkeit. Die Gase sollen zudem niedrige Viskosität besitzen, besonders wenn lange Trennsäulen eingesetzt werden. Vorwiegend Verwendung finden Wasserstoff, Helium und Stickstoff.

6.1 Wasserstoff

Wasserstoff ist aufgrund der gegenüber allen anderen Gasen niedrigsten Viskosität und höchsten Wärmeleitfähigkeit theoretisch das beste Trägergas bei Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Da es hohe Strömungsgeschwindigkeiten in der Säule erlaubt erfährt es den geringsten Druckabfall in der Säule und schont durch die gute Leitfähigkeit den Wärmeleitfähigkeitsdetektor, da die Messtemperatur niedrig bleiben kann. Es ist in der Praxis jedoch sehr schwierig, aufgrund des hohen Diffusionsvermögens von Wasserstoff vollkommene Dichtigkeit der Apparatur zu erzielen.

6.2 Helium

Helium muss als ideale mobile Phase angesehen werden, da es außer einer hohen Viskosität alle wünschenswerten Eigenschaften eines Trägergases erfüllt. Der Preis ist inzwischen gesunken, so dass es nur bei präparativen Arbeiten durch Stickstoff ersetzt wird.

6.3. Stickstoff

Stickstoff ist einfach zu beziehen, billig, ungefährlich und lässt sich leicht reinigen. Wärmeleitfähigkeitsdetektoren haben aufgrund der ungünstigeren Eigenschaften des Stickstoffes eine geringere Empfindlichkeit und erfordern bei quantitativen Auswertungen praktisch für jede Substanz eine spezifische Eichung. Substanzen mit besserem Wärmeleitvermögen als Stickstoff werden als negative Peaks angezeigt. Für Säulentemperaturen über 100 °C ist technischer Stickstoff

wegen seines Sauerstoffgehalts von rund 2% unbrauchbar, es muss nachgereinigter Stickstoff verwendet werden.

7. Detektoren

GC-Detektoren sind Messinstrumente, die Eigenschaftsunterschiede zwischen Probenkomponenten und Trägergas messen und dieser Informationen in elektrische Signale umwandeln. Detektoren müssen bestimmte Eigenschaften erfüllen, damit sie in der praktischen Gaschromatographie einsetzbar sind.

Wichtige Eigenschaften sind:

Empfindlichkeit (Verhältnis von Ausgangssignal zur Probemenge), Dynamischer Bereich (Bereich, für den der Detektor genaue quantitative Ergebnisse liefert), Selektivität (Ansprechverhalten auf unterschiedliche Verbindungen).

Man unterscheidet Detektoren auch danach, ob sie die Probemoleküle ohne Zerstörung oder durch Zerstörung detektieren:

Destruktive Detektoren sind der Flammenionisationsdetektor (FID), der Phosphor-Stickstoff-Detektor (PND), der Flammenphotometrische Detektor (FPD) und der Massendetektor (MSD). Alle destruktiven Detektoren arbeiten massenregistrierend, d.h. sie registrieren die, bei der Destruktion entstandenen Teilchen (zumeist Ionen).

Nicht-destruktive Detektoren sind der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der Photoionisationsdetektor (PID) und der Infrarotdetektor (IRD). Alle nicht-destruktiven Detektoren arbeiten konzentrationsabhängig. Bei diesen Detektoren ist das Volumen der Detektionszelle von großer Bedeutung.

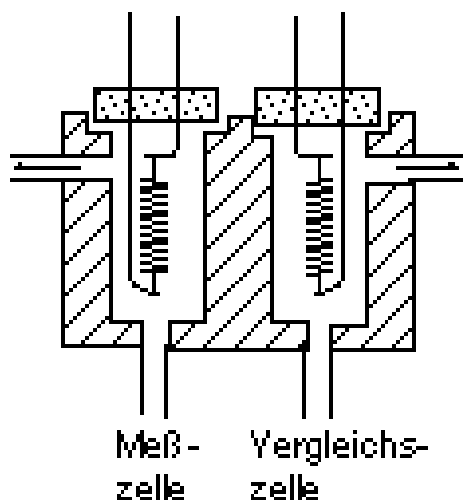
Bei den meisten heute üblichen Detektoren handelt es sich um Differential - Detektoren. Wenn reines Trägergas diesen Detektortyp durchströmt, wird das erhaltene Signal kompensiert. Kommt neben dem Trägergas eine Probenkomponente in den Detektor, dann wird der Unterschied zum reinen Trägergas - Signal als Probensignal ausgegeben. Im Prinzip lässt sich jede Messsonde als Detektor nutzen, die auf solche Unterschiede anspricht.

Die Signale aus dem Detektor werden verstärkt, auf einem Schreiber ausgegeben oder in einem Computer - Integrator weiterverarbeitet. Besonders bei der Schreiberauswertung muss die Ausgangsverstärkung des Detektors groß genug sein, damit alle Peaks messbar sind. Auf der anderen Seite darf sie aber nicht so groß sein, dass einzelne Peaks anschlagen ("off - scale"). Bei sehr unterschiedlichen

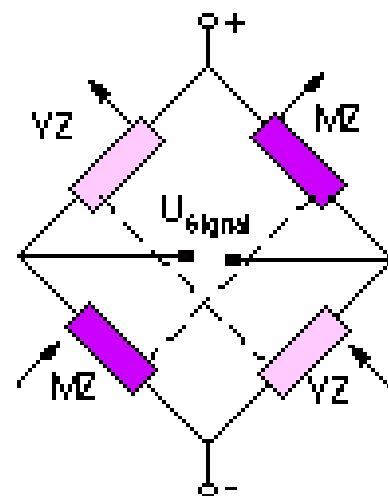
Konzentrationen der einzelnen Probenkomponenten ist es unmöglich, alle Peaks mit der gleichen Verstärkung aufzuzeichnen. In der wissenschaftlichen Literatur sind heute rund 100 verschiedene Detektoren beschrieben. Nur rund 10 davon spielen eine Rolle, die bedeutendsten sollen hier besprochen werden.

7.1 Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Heizdrähten



Wheatstonesche Brückenschaltung

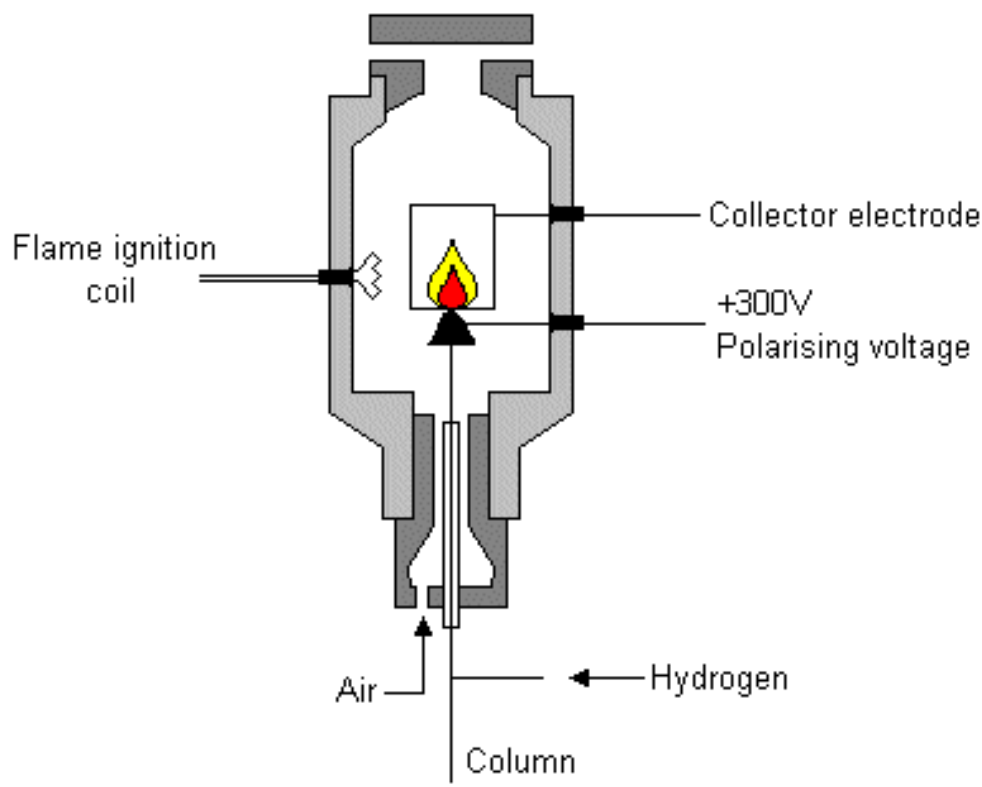


Einer der wichtigsten Detektoren ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Der Detektor besteht aus einem gut thermostatisiertem Metallblock mit vier gleichen Zellen. Zwei Zellen (Messzellen) werden vom Trägergas aus der Trennsäule durchströmt, zwei (Vergleichszellen) vom reinen Trägergas. In allen vier Zellen befinden sich Platin- oder Wolfram-Heizwendeln, die zu einer Wheatstoneschen-Brückenschaltung zusammengeschlossen sind. Alle Heizdrähte werden von elektrischem Strom durchflossen und dadurch erwärmt. Die Temperatur der Drähte, und damit ihre Widerstände hängen von der Wärmeleitfähigkeit der Gase ab, die die Zellen durchströmen. Veränderungen in der Zusammensetzung des Gases, das die Messzellen durchströmt, verursachen Temperaturänderungen und damit Widerstandsänderungen der Drähte in den Messzellen. Da alle Zellen zu einer Wheatstoneschen Brücke zusammengeschaltet sind, gerät die Schaltung aus dem Gleichgewicht, sobald eine Komponente (mit schlechterer Wärmeleitfähigkeit als das Trägergas) aus der Trennsäule in die Messzelle strömt. Die Temperatur der

Heizdrähte in den Messzellen stabilisiert sich durch die Wärmeabfuhr auf einem höheren Niveau. Die Temperatur der Heizdrähte in den Vergleichszellen ändert sich nicht. Diese Temperaturdifferenz der Heizdrähte in Mess- und Vergleichszellen bewirkt einen Spannungsunterschied, der verstärkt auf ein Ausgabegerät gegeben wird. Die Signale sind der Probenkonzentration im Trägergas proportional. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist grundsätzlich für alle Substanzen verwendbar, die ihn nicht durch Korrosion zerstören.

7.2 Flammenionisationsdetektor

The Flame Ionisation Detector

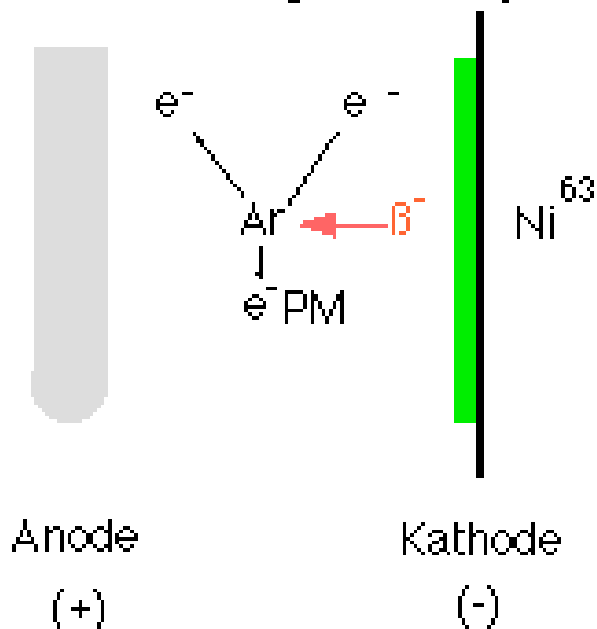


Beim Flammenionisationsdetektor (FID) wird dem Trägergas am Säulenende Wasserstoff als Brenngas beigemischt. Gleichzeitig wird Luft so in den Detektor eingeleitet, dass der Wasserstoff an einer feinen Düse verbrennen kann. Alle Substanzen, die vom Trägergas eluiert werden, verbrennen in der Wasserstoffflamme. Das Detektorsignal beruht auf der Ionenbildung bei der Verbrennung von Substanzen mit C-C und C-H Bindungen. Die Wasserstoffflamme

selbst ist kaum ionisiert. Bei der Verbrennung werden Ionen und Elektronen gebildet, die durch das elektrische Feld der Sammelelektrode aufgefangen werden können. Die Düse, an der Trägergas und Wasserstoff in den Luftstrom eintreten und verbrennen, besitzt ein negatives Potential. Positive Ionen werden dadurch neutralisiert, während die freigesetzten Elektronen an der positiven Sammelelektrode eingefangen werden und den Signalstrom liefern. Der Flammenionisationsdetektor ist für organische Verbindungen verwendbar. Er spricht auf viele anorganische Verbindungen nicht an, z.B. H₂O, CO₂, SO₂, NH₃, CO.

7.3 Elektroneneinfang-Detektor

Elektroneneinfangdetektor (ECD)



β^- = Beta Teilchen (schnelle Elektronen)

Ar = Trägergasatom/molekül

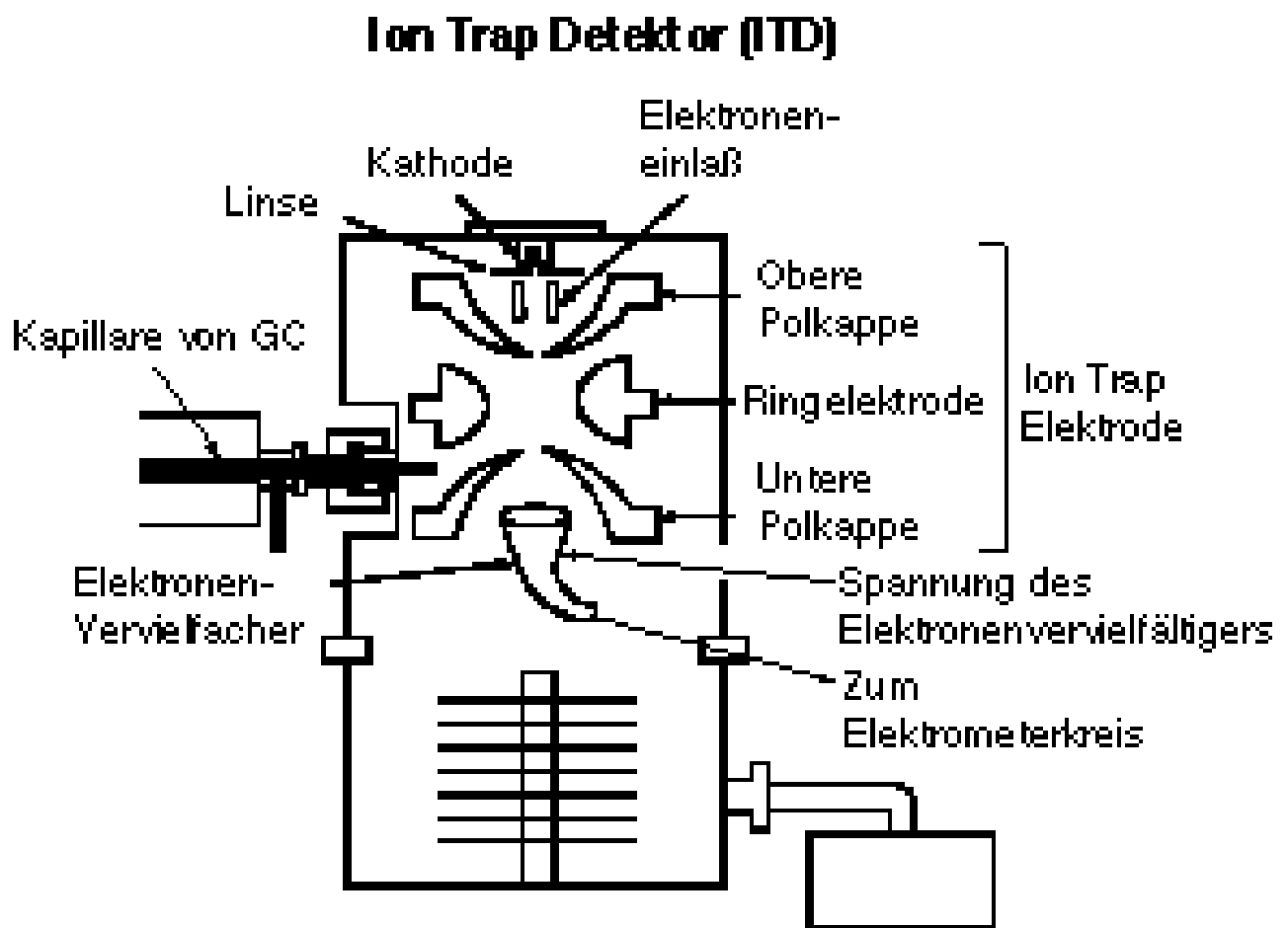
e^- = sekundäre Elektronen mit niedriger Energie

e^-_{PM} = Elektrophiles Molekül mit eingefangenen Elektron

Der ECD ist ein Spezialdetektor, der besondere Empfindlichkeit für Substanzen besitzt, die langsame Elektronen einfangen können. Dies sind in erster Linie halogenhaltige organische Verbindungen. Für diese Verbindungsgruppe ist der ECD um einige Zehnerpotenzen empfindlicher als der FID. Der ECD besitzt ein, mit Ni⁶³ beschichtetes Nickelblech als β -Strahlenquelle. Die Radioaktivität der

Strahlungsquelle beträgt 370 bis 550 MBq. Durch die β -Strahlung wird zunächst das Trägergas ionisiert. Dabei entstehen langsame Elektronen, die durch die Sammelanode eingefangen werden. Solange keine Verbindungen in den Detektor gelangen, die mit den langsamen Elektronen reagieren können, bleibt der Strom konstant (Nullstrom). Eine Rekombination der langsamen Elektronen mit den positiven Trägergasionen ist nicht möglich, da die Anlagerungsenergie gleich der Dissoziationsenergie ist. Kommen mit dem Trägergas auch Moleküle in den Detektor, die Elektronen einfangen können, dann kann die Rekombination auf diesem Umweg erfolgen. Die Moleküle fangen langsame Elektronen ein. Dadurch gelangen weniger Elektronen zur Sammelelektrode. Diese Änderung liefert den Signalstrom. Aus den Molekülen entstehen negativ geladene Ionen, die ihre Elektronen auf die positiven Trägergasionen übertragen können.

7.4 Ion Trap Detektor



Der Ion Trap Detektor ist ein Detektor, der die Massenspektren der

chromatographisch getrennten Substanzen aufnimmt. In Verbindung mit einer Massenspektren-Bibliothek kann eine Substanzidentifikation erfolgen. Besonders in der Umweltanalytik spielt die GC-MS Kopplung heute eine große Rolle.

Der ITD wird im Vakuum betrieben. Die Messzelle besteht aus zwei rotationssymmetrischen Endkappen und einer Ringelektrode. Moleküle, die in die Messzelle eintreten werden durch einen kurzzeitig eingeschalteten Elektronenstrahl ionisiert.

Durch ein stabiles Hochfrequenzfeld werden die Ionen in dem Raum zwischen den Polkappen und der Ringelektrode gefangen gehalten. Durch Variation des Hochfrequenzfeldes verlassen die Ionen in der Reihenfolge ihrer m/e -Werte den Raum zwischen den Polkappen und der Ringelektrode und gelangen zum Verstärker.