



Chromatographie IV

GC

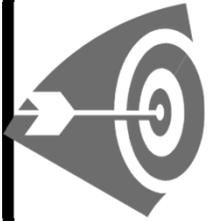
Seminar

GC Seminar

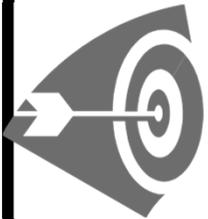
- I.1 **Einleitung** (*siehe Skript Praktikum*)
- I.2 **Ziele des Praktikums**
- I.3 **Die stationäre Phase**
- I.4 **Die mobile Phase**
- I.5 **Der Säulenofen**
- I.6 **Die Injektionseinheit**
- I.7 **Die Detektoreinheit**
- I.8 **Die Software**
- I.9 **Die Methode des ISTD** (*siehe Skript Praktikum*)
- I.10 **Aufgaben zum theoretischen Teil**

I.2 Ziele des Praktikums

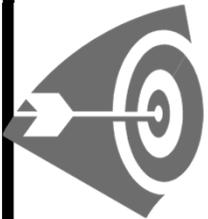
Nach diesem Praktikum soll man u.a.:



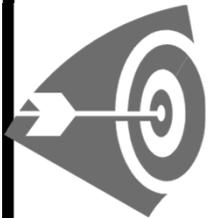
Ziel 1 Über den Aufbau einer GC-Anlage, sowie über stationäre und mobile Phase Bescheid wissen.



Ziel 2 Über die Einzelbestandteile (z.B. Säulenofen, Injektoreinheit und Detektoren Bescheid wissen.



Ziel 3 Wichtige chromatographische Kenngrößen (z.B. t_m , $t_R(X)$, V_m , $V_R(X)$, u_m , $u(X)$, k etc.) bestimmen können.

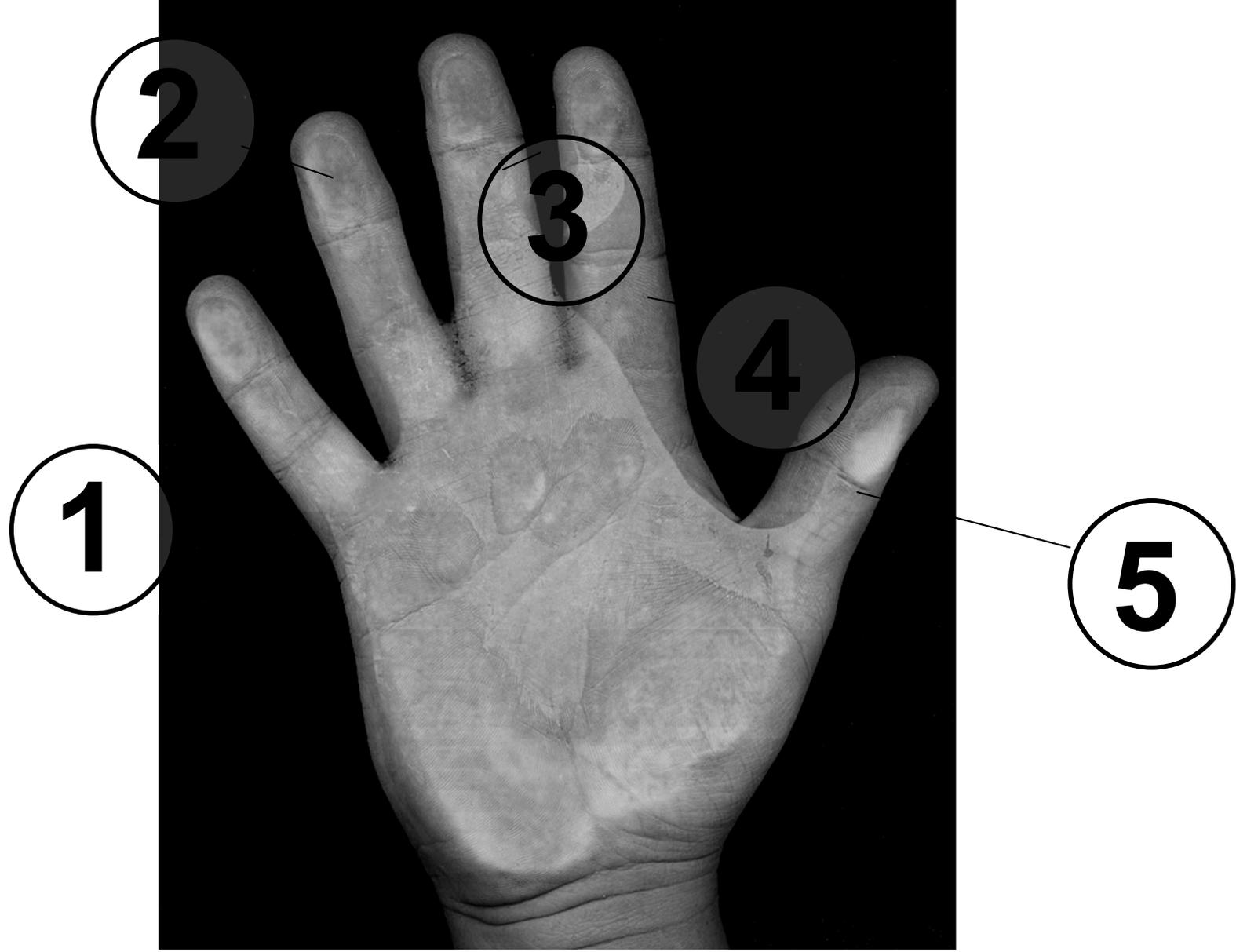


Ziel 4 Eine quantitative Bestimmung mit der Methode des Internen Standards durchführen können.



Chromatographie IV
WS 2022/23 R. Vasold

Kapitel I Theoretischer Teil



I Theoretischer Teil

I.2.1 Komponenten der GC Anlage

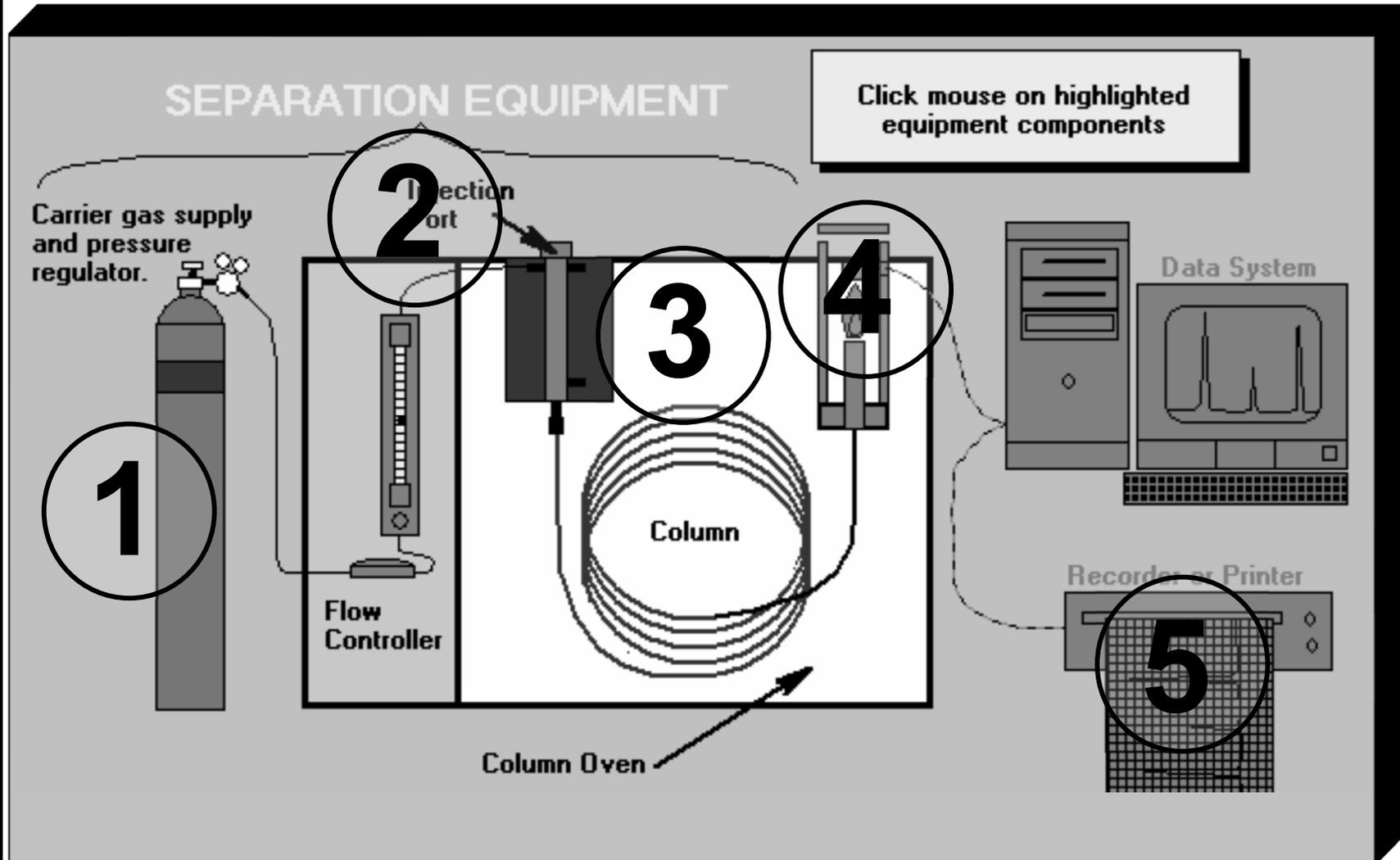
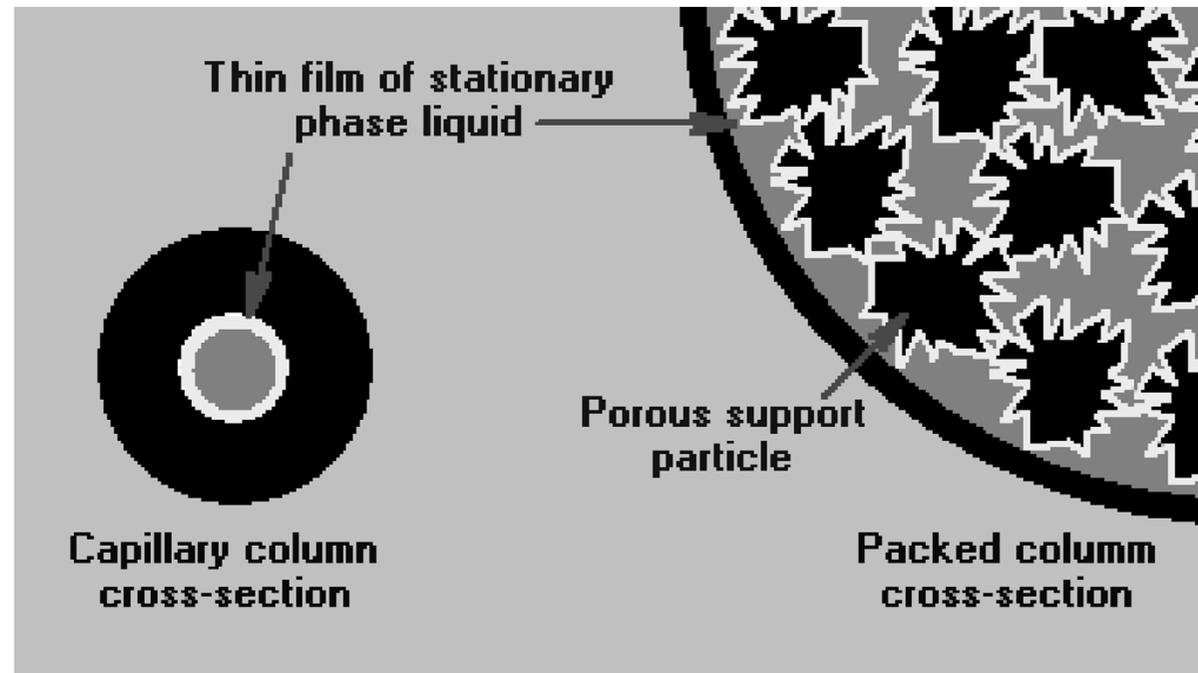


Abb. 1.2.1. Komponenten eines GC-Systems

GC Säulen lassen sich einteilen in:

Gepackte Säulen (*Länge 4-5 Meter*)



Kapillar-Säulen (*Länge 30-60 Meter*)

Kapillar-Säulen lassen sich einteilen in:

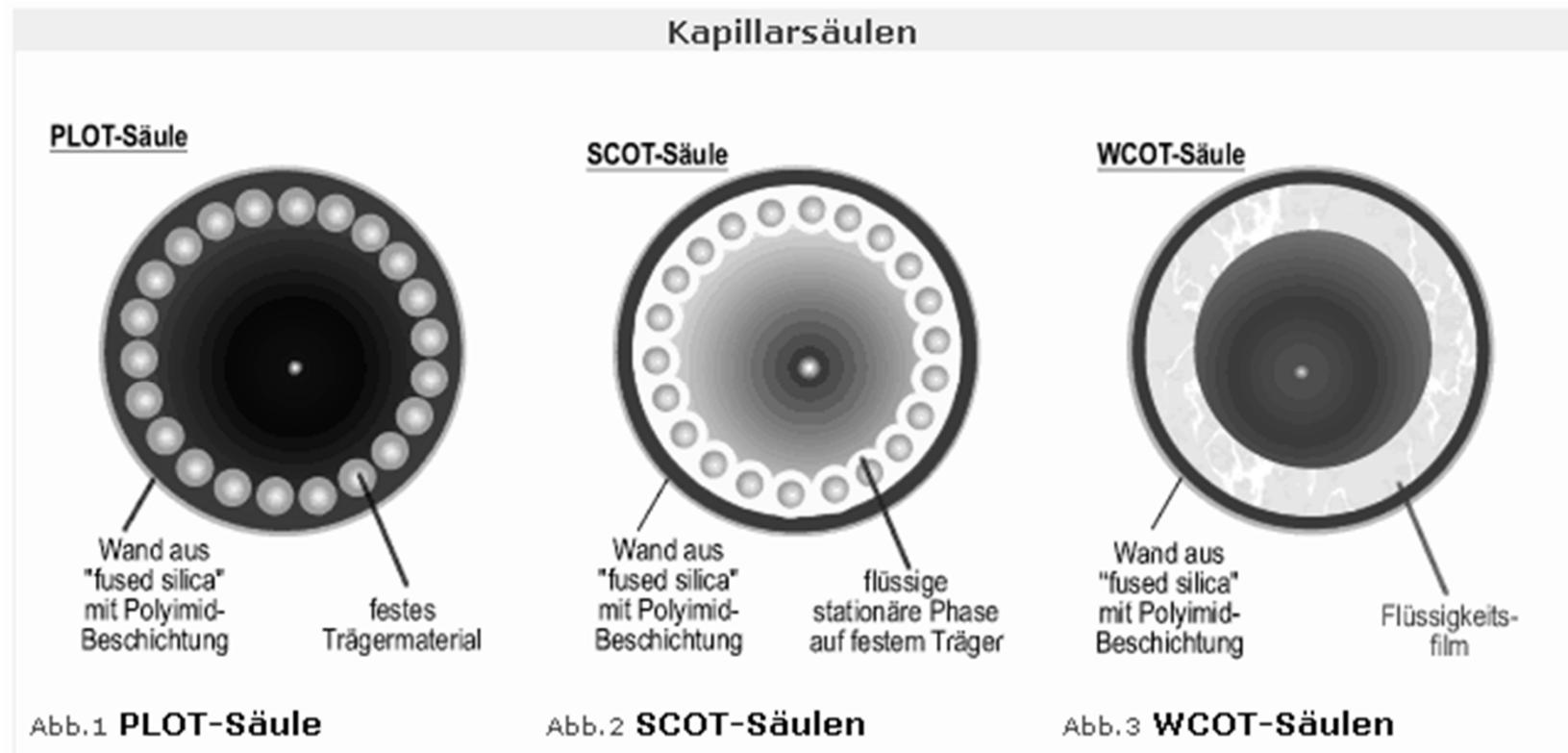


Abb. 1.3. Verschiedene Arten von Kapillarsäulen

PLOT-Säule

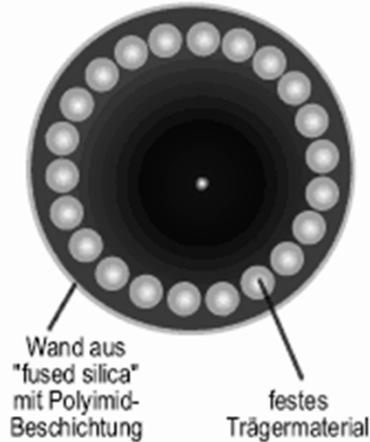


Abb.1 PLOT-Säule

Die PLOT-Säulen

(engl. porous-layer-open-tubular-column)

Feste stationäre Phase befindet sich innen an der Kapillarwand

Die Menge an stationärer Phase ist sehr groß (relativ gesehen)

Für Analyten, die nicht an einer flüssigen stationären Phase getrennt werden können (z.B. Permanentgase, kurzkettige Kohlenwasserstoffe)

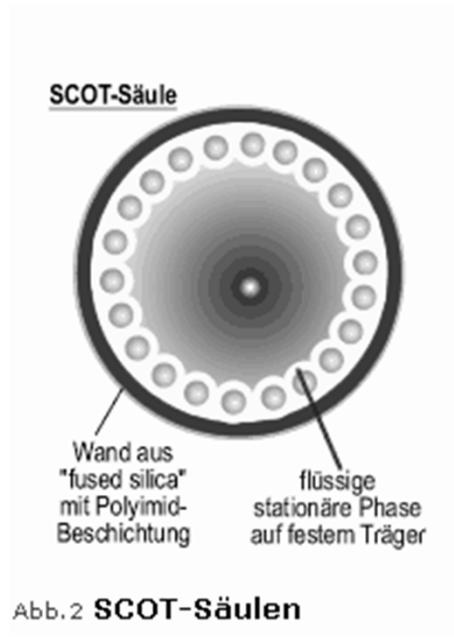
Gas-fest-Adsorptions-Chromatographie

Die SCOT-Säulen

(engl. support-coated-open-tubular-column)

stationäre Phase ist ein Flüssigkeitsfilm, der auf einen festen Träger an der Kapillarwand aufgebracht ist.

Die Menge an stationärer Phase ist größer als bei wandbeschichteten Kapillaren (z.B. WCOT)



Trennung von leichtflüchtigen Verbindungen, die zu stark auf PLOT-Säulen retardiert (zurückgehalten) werden.
Schlechtere Trennleistung als bei WCOT-Säulen

Gas-flüssig-Verteilungs-Chromatographie

Die WCOT-Säulen

(engl. wall-coated-open-tubular-column)

stationäre Phase befindet sich als dünner Flüssigkeitsfilm, direkt an der Innenseite der Kapillarwand.

Diese Säulen besitzen die höchste Trennleistung

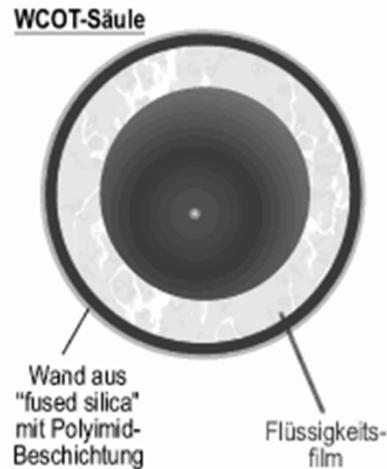
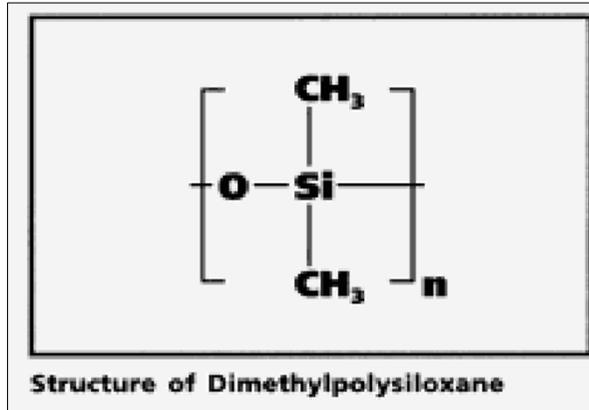


Abb.3 WCOT-Säulen

Einsatz der WCOT-Säulen vor allem in der Spurenanalytik (nur geringe Probenmengen auftragbar)

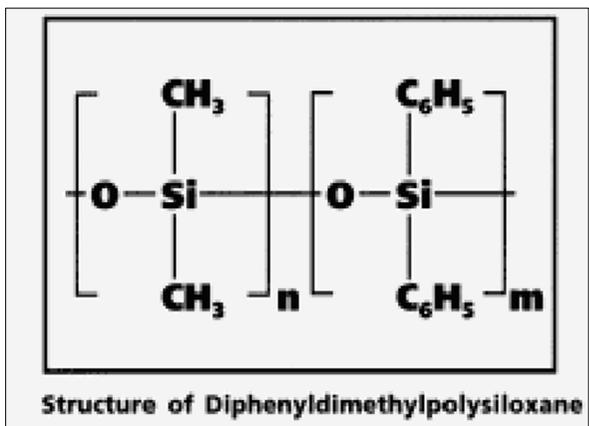
Gas-flüssig-Verteilungs-Chromatographie

I.3.1 Beispiele stationärer Phasen



Bei $n = 100\%$ besteht die Trennflüssigkeit aus reinem Polydimethylsiloxan.

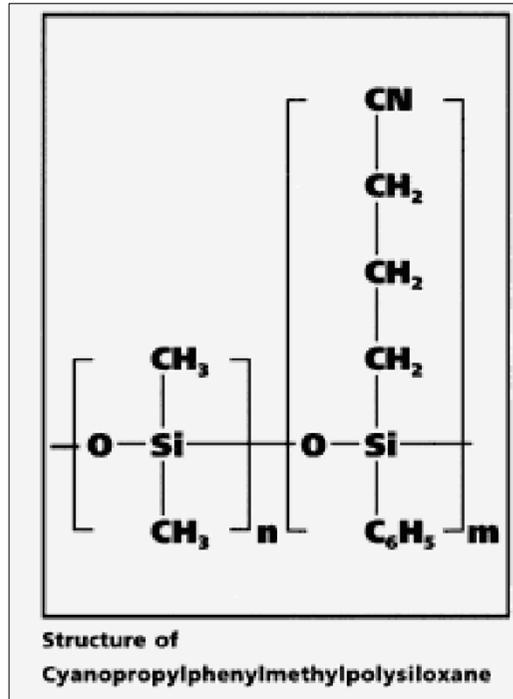
Folge: Sehr unpolare stationäre Phase



Die Trennflüssigkeit besteht neben n Anteilen an Polydimethylsiloxan auch aus unterschiedlichen Anteilen an Diphenylpolysiloxan m mit $(n=100\%-m)$.

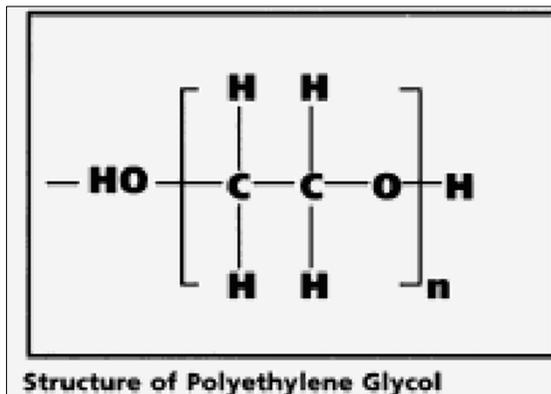
Folge: Zunehmend höhere Polarität der stationäre Phase

I.3.1 Beispiele stationärer Phasen



Die Trennflüssigkeit besteht neben n Anteilen an Polydimethylsiloxan auch aus unterschiedlichen Anteilen an Cyanopropylphenylpolysiloxan m mit $(n=100\%-m)$.

Folge: Zunehmend höhere Polarität der stationären Phase



$(n=100\%)$ Die Trennflüssigkeit besteht aus 100% Polyethylenglykol.

Folge: Sehr hohe Polarität der stationären Phase.

Achtung !! Empfindlich gegenüber Sauerstoff und hohen Trenntemperaturen.

I.3.1 Beispiele stationärer Phasen

Im Praktikumsversuch wird folgende Säule eingesetzt:

<i>Hersteller:</i>	<i>J+W Scientific</i>
<i>Typ:</i>	<i>HP-5MS[©]</i>
<i>Länge:</i>	<i>30 Meter</i>
<i>I.D.</i>	<i>0.25 mm</i>
<i>Film</i>	<i>0.25 μm</i>
<i>Material:</i>	<i>Polydimethylsiloxan (mit 5% Diphenyl-Anteil)</i>
<i>Temp. Limit:</i>	<i>-60°C – 325°C (350°C)</i>

I.4 Die mobile Phase

Anforderungen an die mobile Phase (*Trägergas*):



Besondere Reinheit (mind. 5.0 Qualität)

= 99,9990 % Reinheit

Besser noch (6.0 Qualität)

= 99,99990 % Reinheit

Keine Reaktion bei hohen Temp.

mit Säulenmaterial und Trennkomponente

gebräuchlich sind He, H₂, (N₂)

**Versorgung aus Gasbomben
mit Druckminderer (4 bar)**

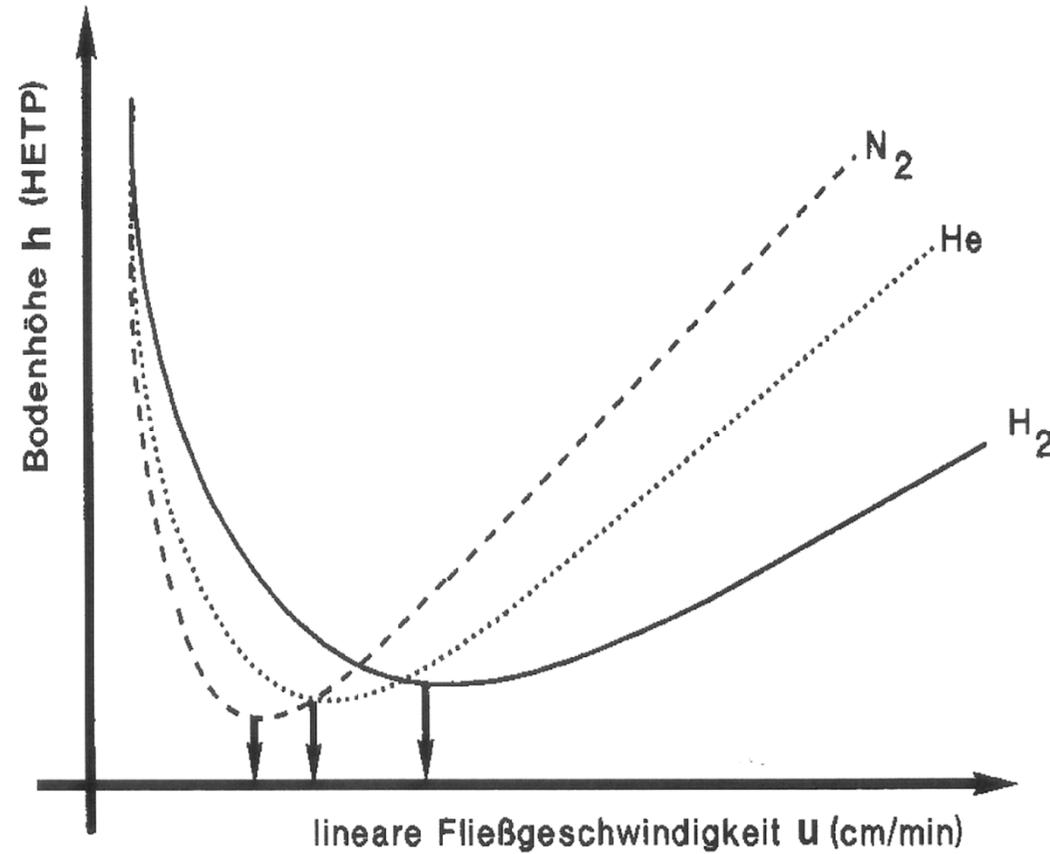


Abb. I.4: Van-Deemter-Kurven für N₂, He, H₂

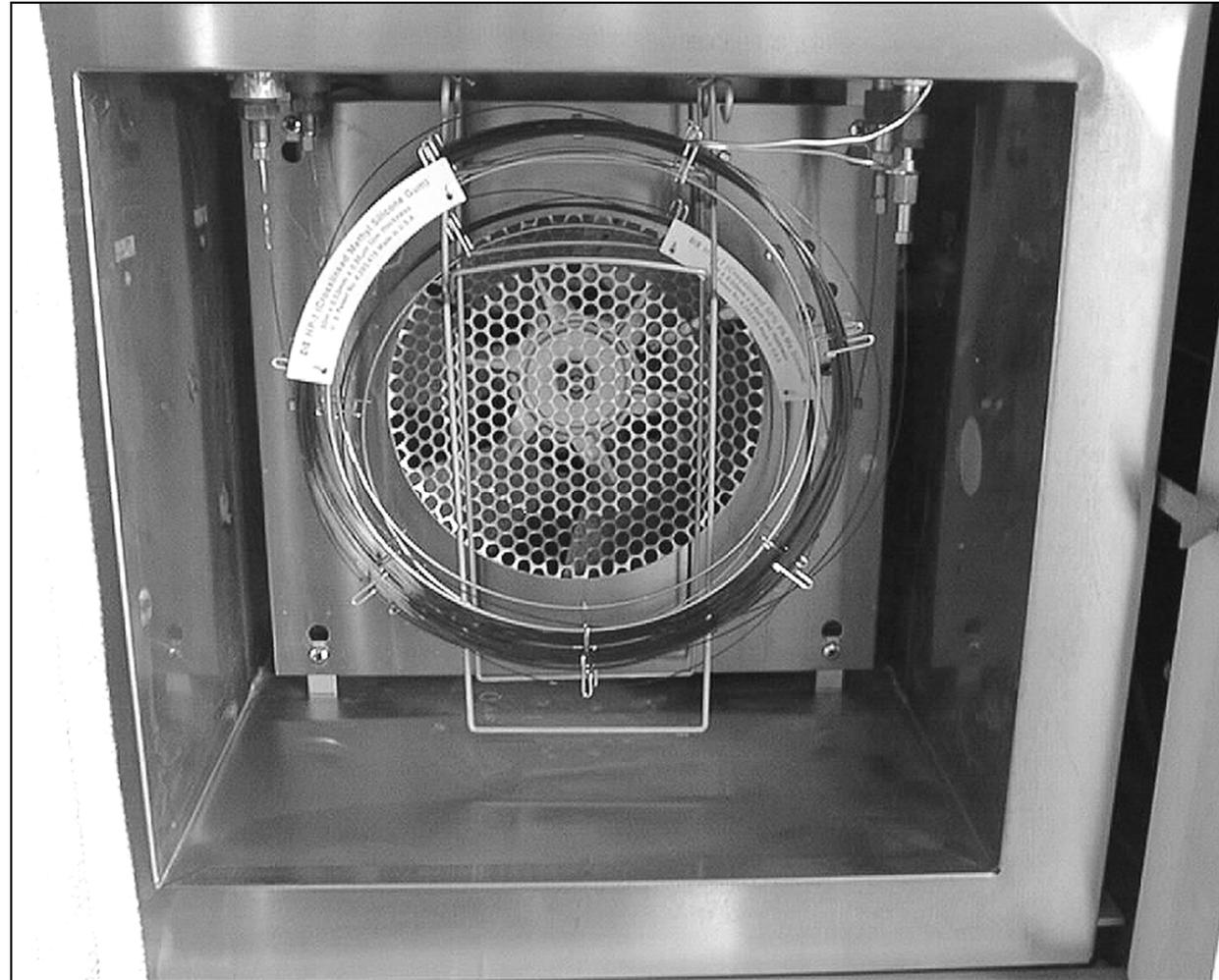


Abb. I.5.0: GC-Säulenofen

I.5. Der Säulenofen

I.5.1 Die isotherme GC

Die Temperatur im Säulenofen ändert sich während der chromatographischen Trennung nicht:

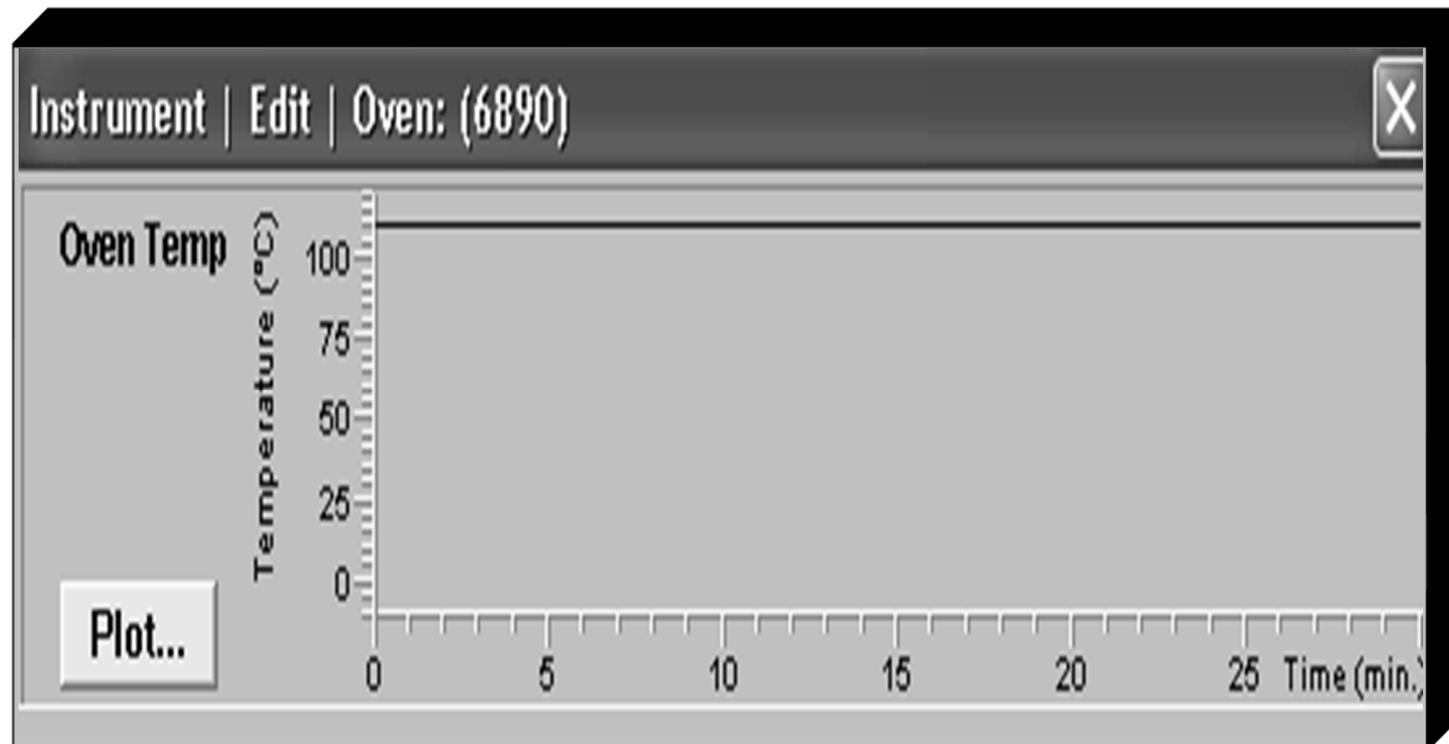


Abb. I.5.1: Temperaturverlauf bei isothermer GC

I.5.2 Die temperaturprogrammierte GC

Die Temperatur im Säulenofen ändert sich während der chromatographischen Trennung:

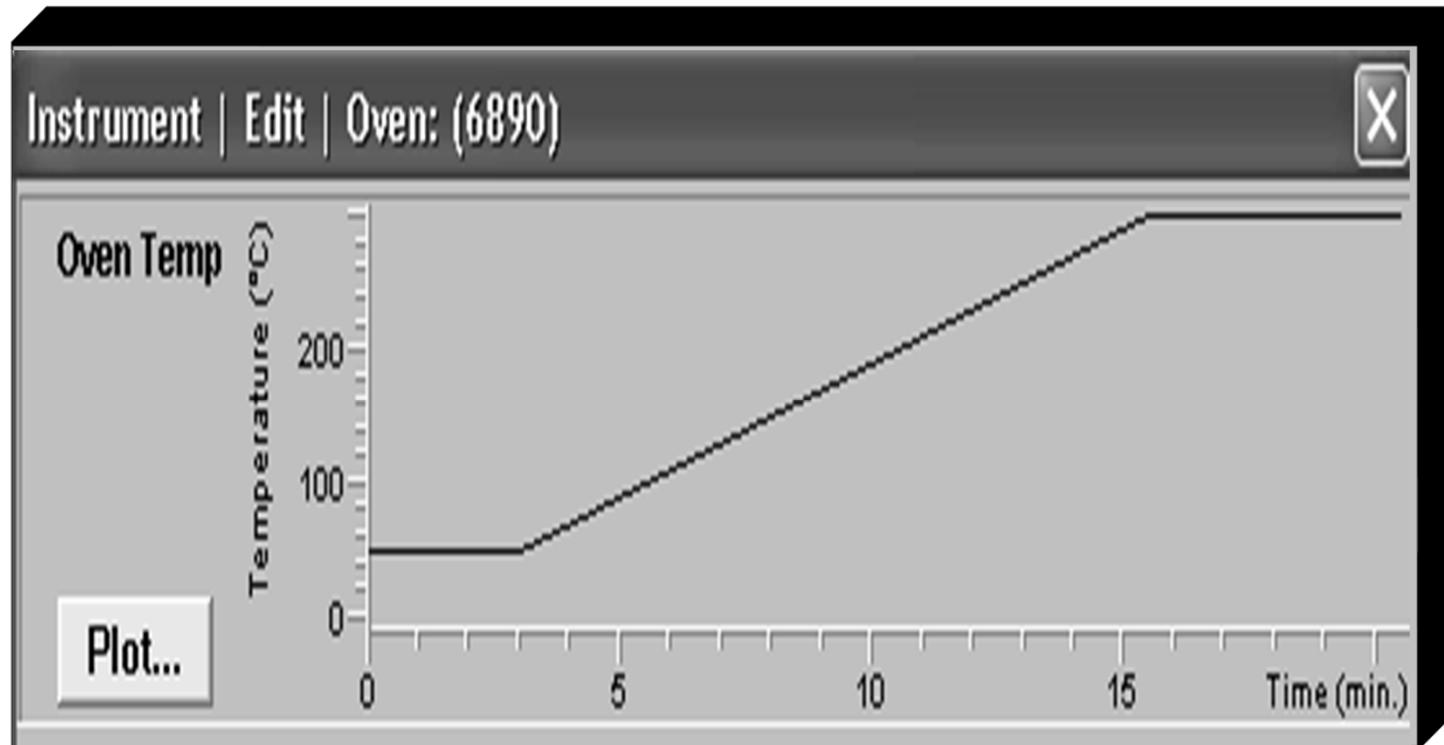


Abb. I.5.2: Temperaturverlauf bei temperaturprogrammierter GC

I.6. Die Injektionseinheit

I.6.1 Der Split/Splitless Injektor

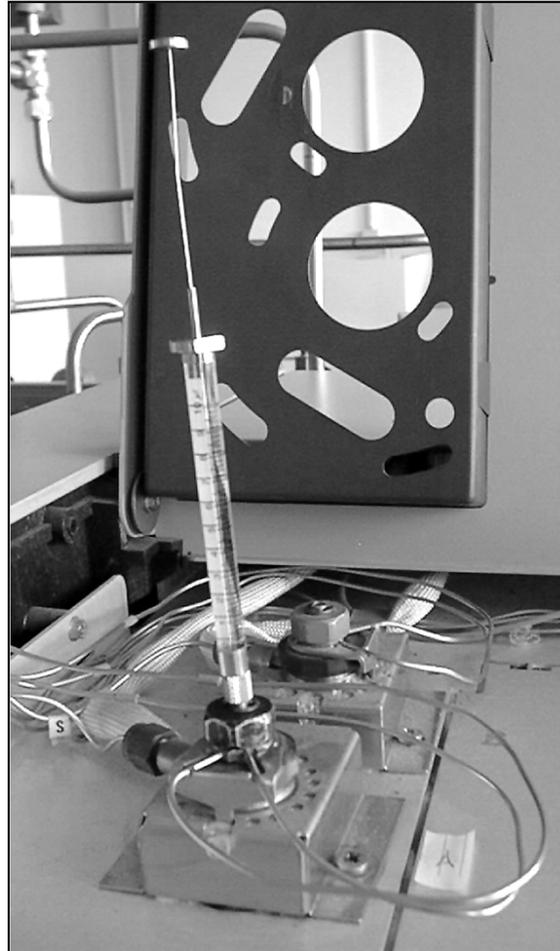


Abb. I.6.0: Split/Splitless -Injektor

I.6. Die Injektionseinheit

I.6.1 Der Split/Splitless Injektor

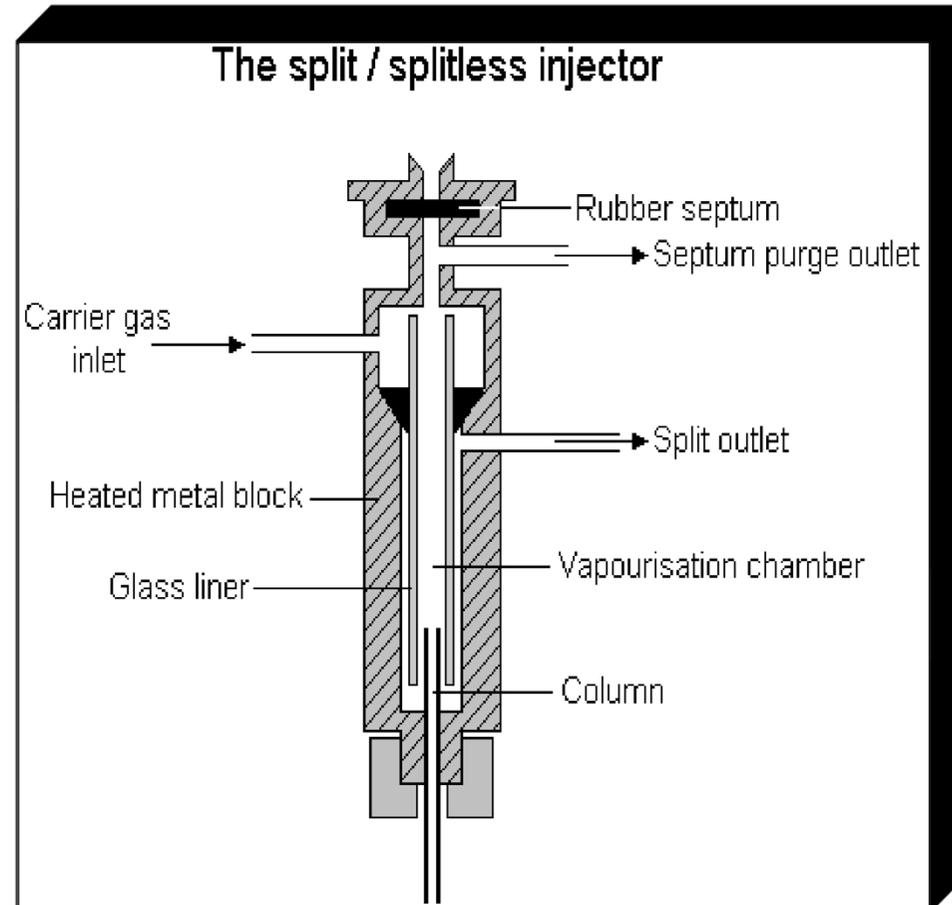


Abb. I.6.1: Split/Splitless –Injektor (schematisch)

I.6. Die Injektionseinheit

I.6.2 Der On-Column-Injektor

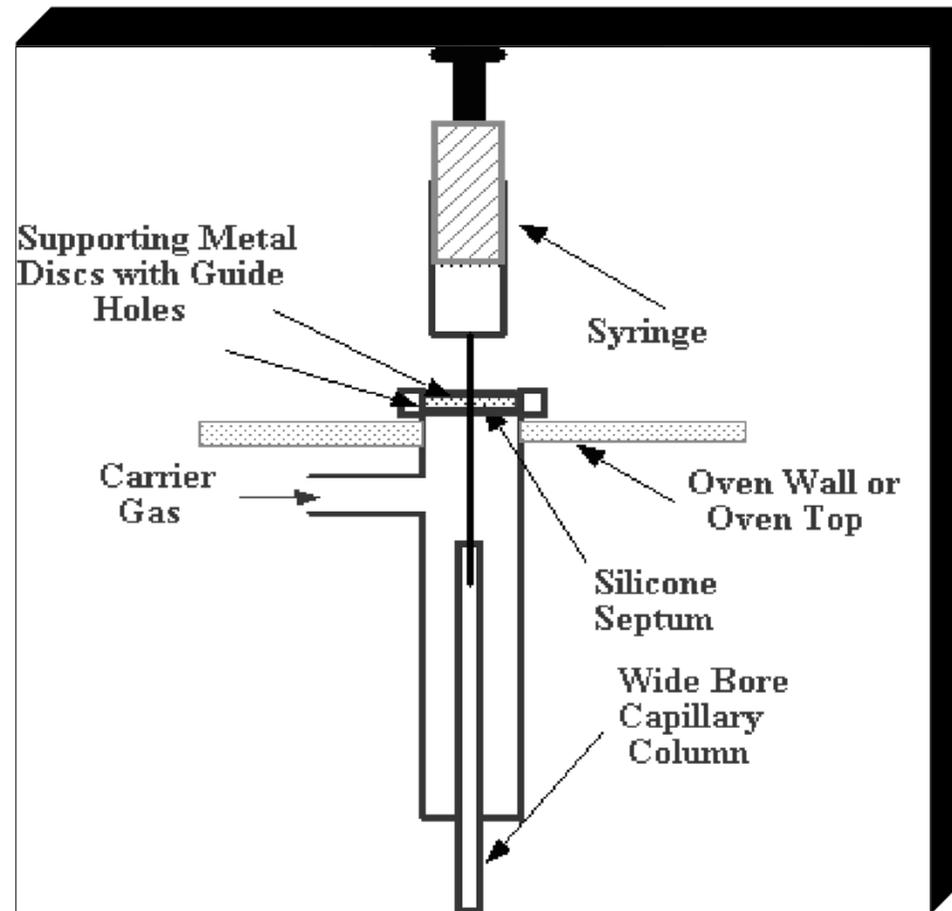


Abb. I.6.2: On-Column-Injektor

I.7. Der Detektor

I.7.1 Der Flammenionisationsdetektor (FID)



Abb. I.7.0: Flammenionisationsdetektor (FID)

I.7. Der Detektor

I.7.1 Der Flammenionisationsdetektor (FID)

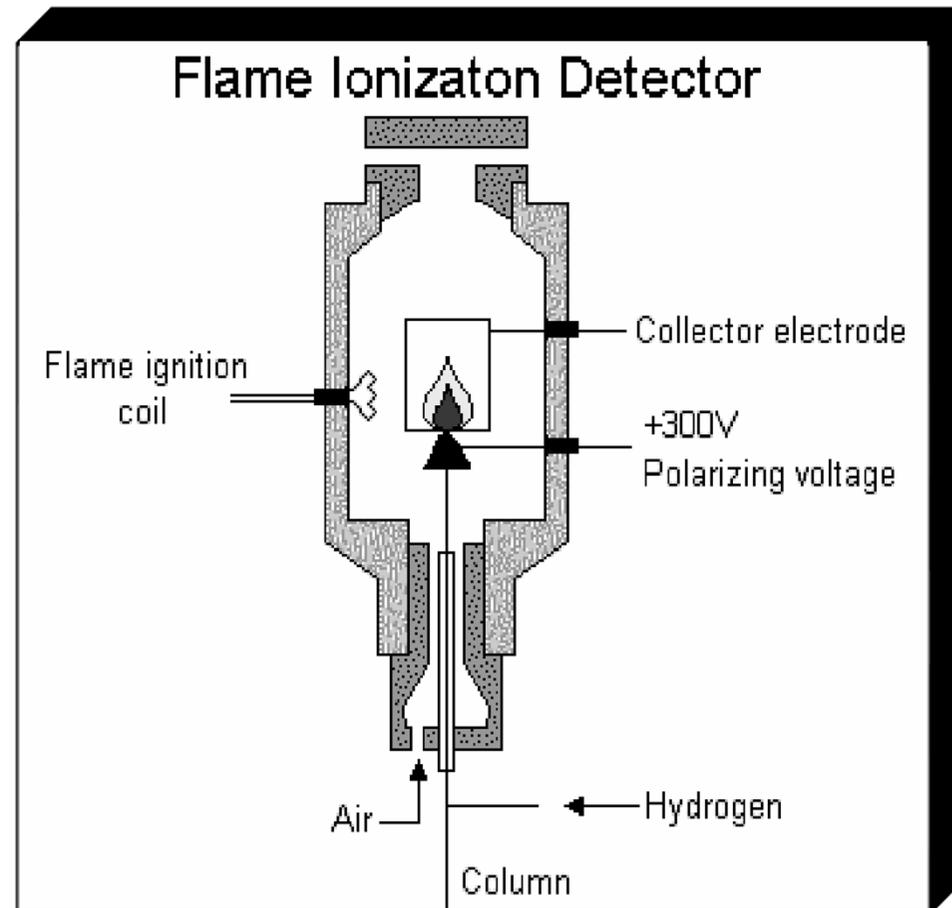


Abb. I.7.1: FID (schematisch)

I.7. Der Detektor

I.7.2 Der massenselektive Detektor (MSD)

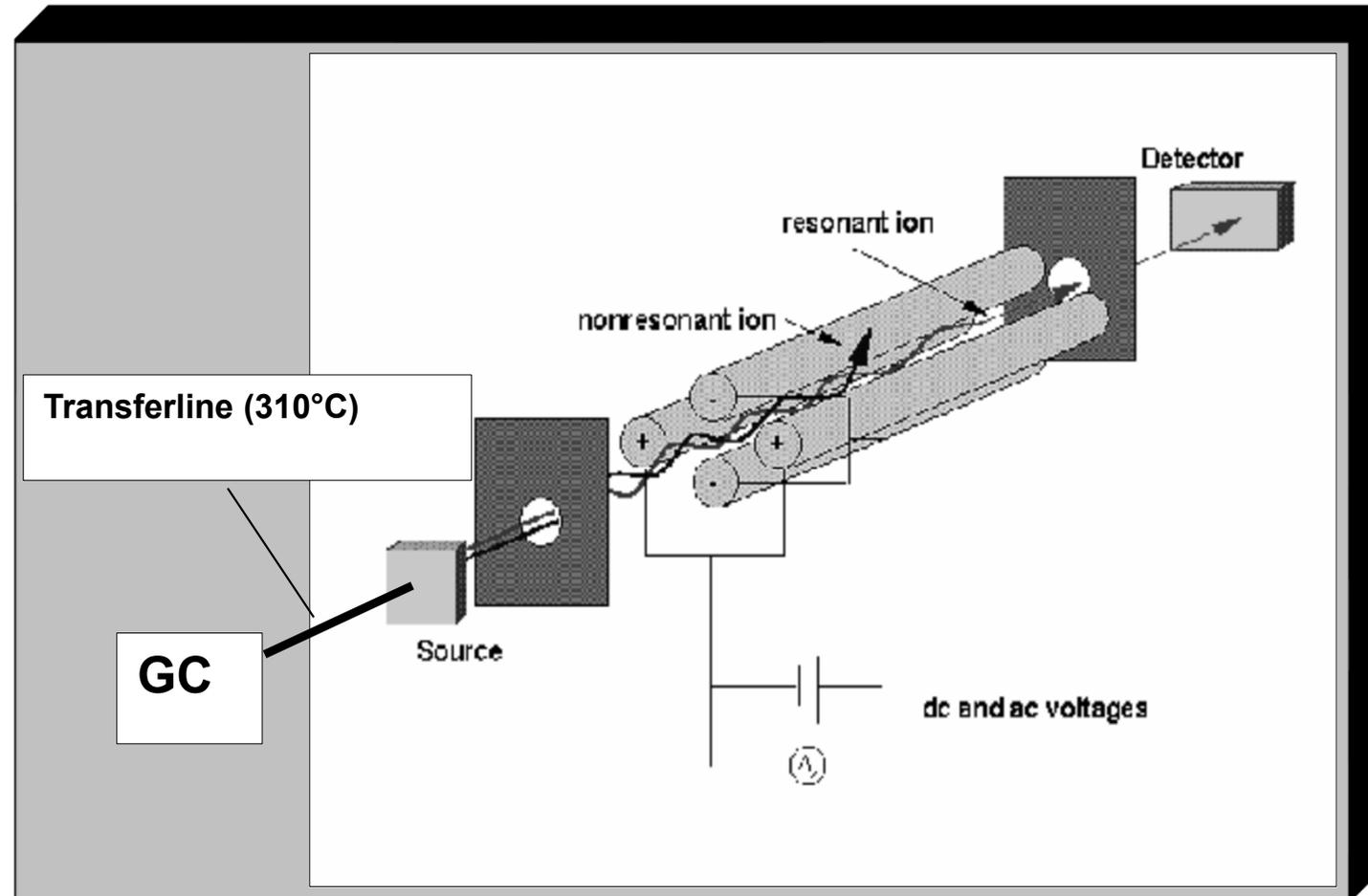


Abb. I.7.2: massenselektiver-Quadrupol-Detektor (MSD)-

I Theoretischer Teil

I.7.3 GC-Detektoren (Auswahl)

<i>GC-Detektoren</i>	<i>Anwendung</i>	<i>Nachweisgrenze</i>	<i>Linearität</i>
FID (flame ionization detector)	selektiv nur ionisierbare Komponenten in H ₂ /Luft-Flamme	ca. 10 -100 pg* organic compd	1 x 10 ⁷
TCD (WLD) (thermal conductivity detector)	für alle Analyte mit unterschiedlicher thermischer Leitfähigkeit zum Trägergas	< 400 pg*	1 x 10 ⁶
ECD (electron capture detector)	selektiv; besonders für Analyte mit Heteroatomen	0,05 - 1 pg*	1 x 10 ⁴
NPD (nitrogen-phosphorus detector)	selektiv für Stickstoff und -phosphorhaltige organische Analyte	0,1 – 10 pg*	1 x 10 ⁴
MSD (mass selective det.)	für alle im MS ionisierbaren Analyte	10 pg – 10 ng*	1 x 10 ⁵

Quelle: Buffington R., Wilson M.K., „Detectors for Gas Chromatographie“ a practical primer, Hewlett Packard, 1987

Abb. I.7.3: häufig eingesetzte GC-Detektoren

I.8. Software



Abb. I.8: Software MSD-ChemStation D.01.02.16 (Jun 2004)

I.10 Fragen zum Theoretischen Teil (Auszug)

- 1.) Nennen Sie neben der Adsorptionschromatographie eine weitere Chromatographieart, die in der GC hauptsächlich eingesetzt wird.
- 2.) In der Gaschromatographie unterscheidet man im Wesentlichen zwischen zwei unterschiedlichen Kategorien von Trennsäulen. Wie heißen sie und worin unterscheiden sie sich?
- 3.) Nennen sie drei Beispiele fester Adsorbentien, die bei gepackten Säulen als stationäre Phase zum Einsatz kommen und für welche Substanzen sie verwendet werden.
- 4.) Nennen sie einen wesentlichen Vorteil, bei der Verwendung von Kapillarsäulen.
- 5.) Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Schichtdicke (Film) der Trennflüssigkeit in Kapillarsäulen und der Kapazität der Trennsäule bzw. der Trennleistung der Kapillarsäule.
- 6.) Aus welchem Material ist in der Regel die Kapillarwand einer Kapillarsäule hergestellt. Wie heißt der entsprechende Fachausdruck?
- 7.) Was versteht man unter Säulenbluten, wie kommt es zustande und wie macht es sich bemerkbar?
- 8.) Wie kann eine Säule hinsichtlich des aufgetragenen stationären Trägermaterials modifiziert werden, um Säulenbluten zu minimieren und wie nennt man eine so veränderte Phase?
- 9.) Wann wird in der GC eher mit Split-Injektion und wann im Splitless-Mode gearbeitet ?
- 10.) Nennen Sie ein Beispiel für ein sog. kaltes Injektionsverfahren und bei welchen Substanzen wird es überwiegend verwendet ?
- 11.)



Kapitel II Experimenteller Teil

Kapitel II: Experimenteller Teil

II.1 Einleitung (*siehe Skript Praktikum*)

II.2 Versuchsdurchführung

II.2.1 Vorbereitung der Lösungen (*siehe Skript*)

II.2.1.1 Vorbereitung der Stammlösungen
(*siehe Skript Praktikum*)

II.2.1.2 Vorbereitung der Eich-(Kalibrierlösung)
(*siehe Skript Praktikum*)

II.2.1.3 Vorbereitung der Probenlösungen
(*siehe Skript Praktikum*)

II.2.2 Durchführung der GC/MS-Analysen

II.3 Aufgaben zum experimentellen Teil

II Experimenteller Teil GC-Bestimmung von

Cumarin Parfums

Chromatographie IV
WS 2022/23 R. Vasold



II Experimenteller Teil

II.2.2 Durchführung der GC/MS-Analysen

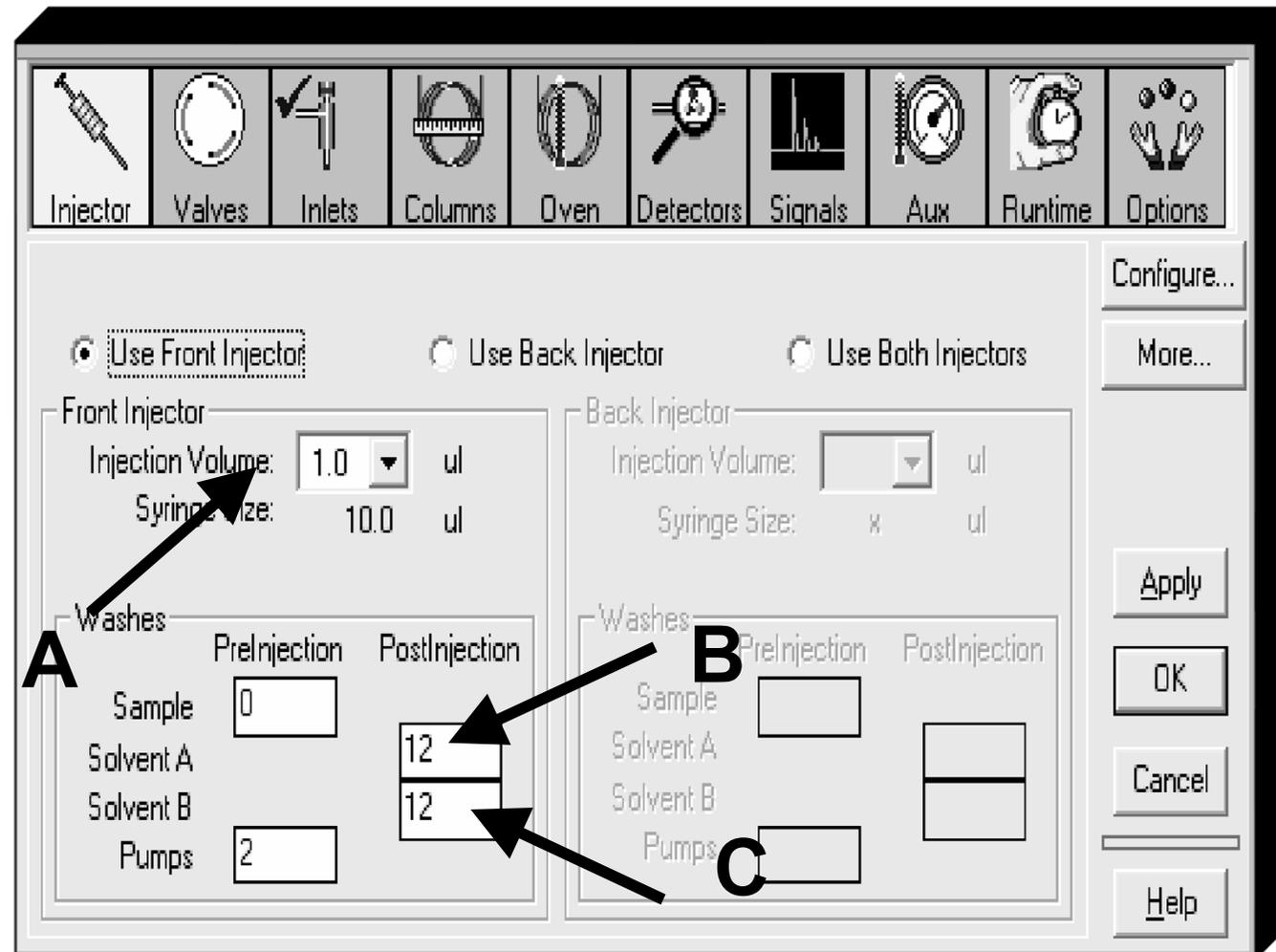


Abb. II.2.2.a: Die Injektor-Programmierung

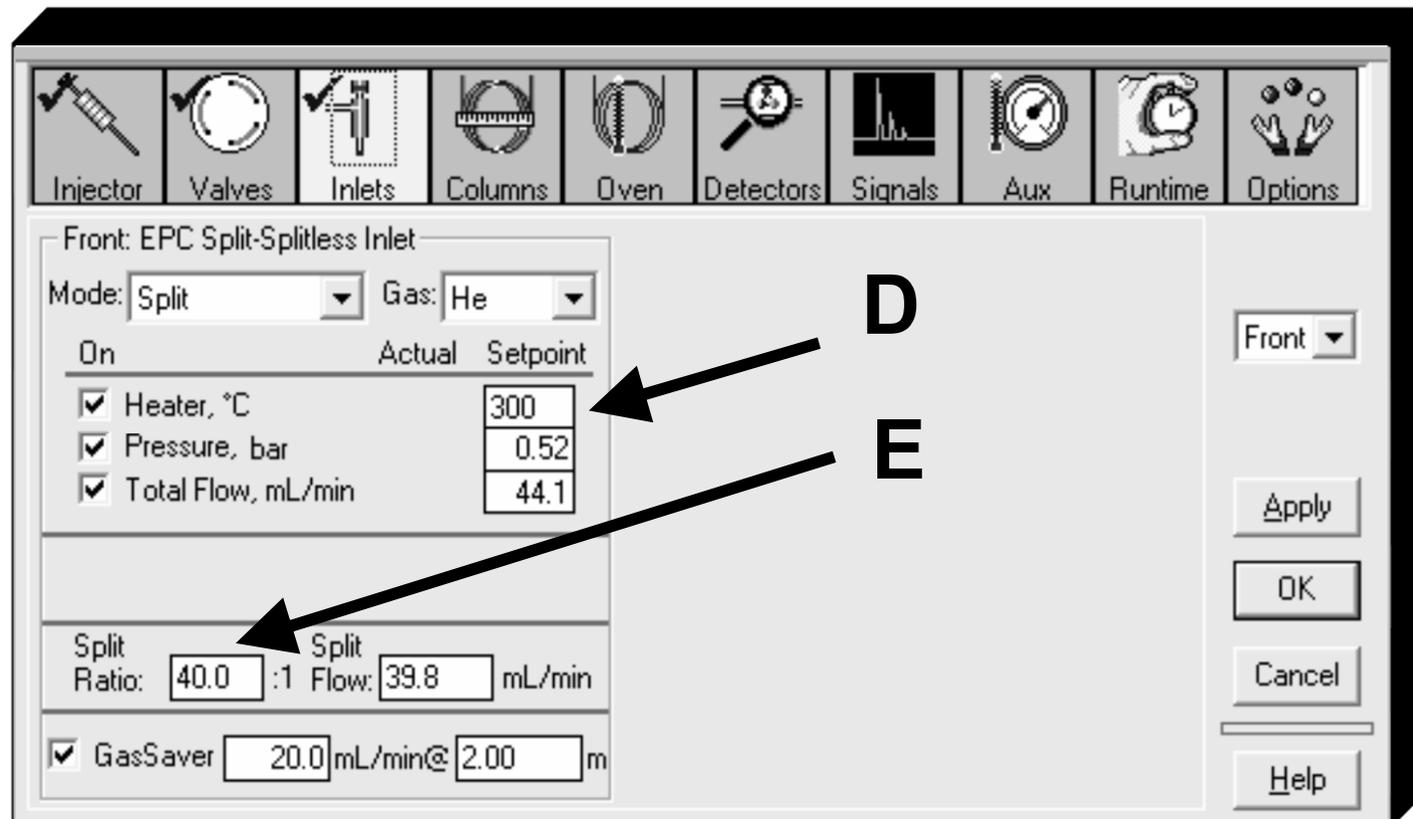


Abb. II.2.2.b: Der Injektionsmodus

II.2.2 Durchführung der GC/MS-Analysen

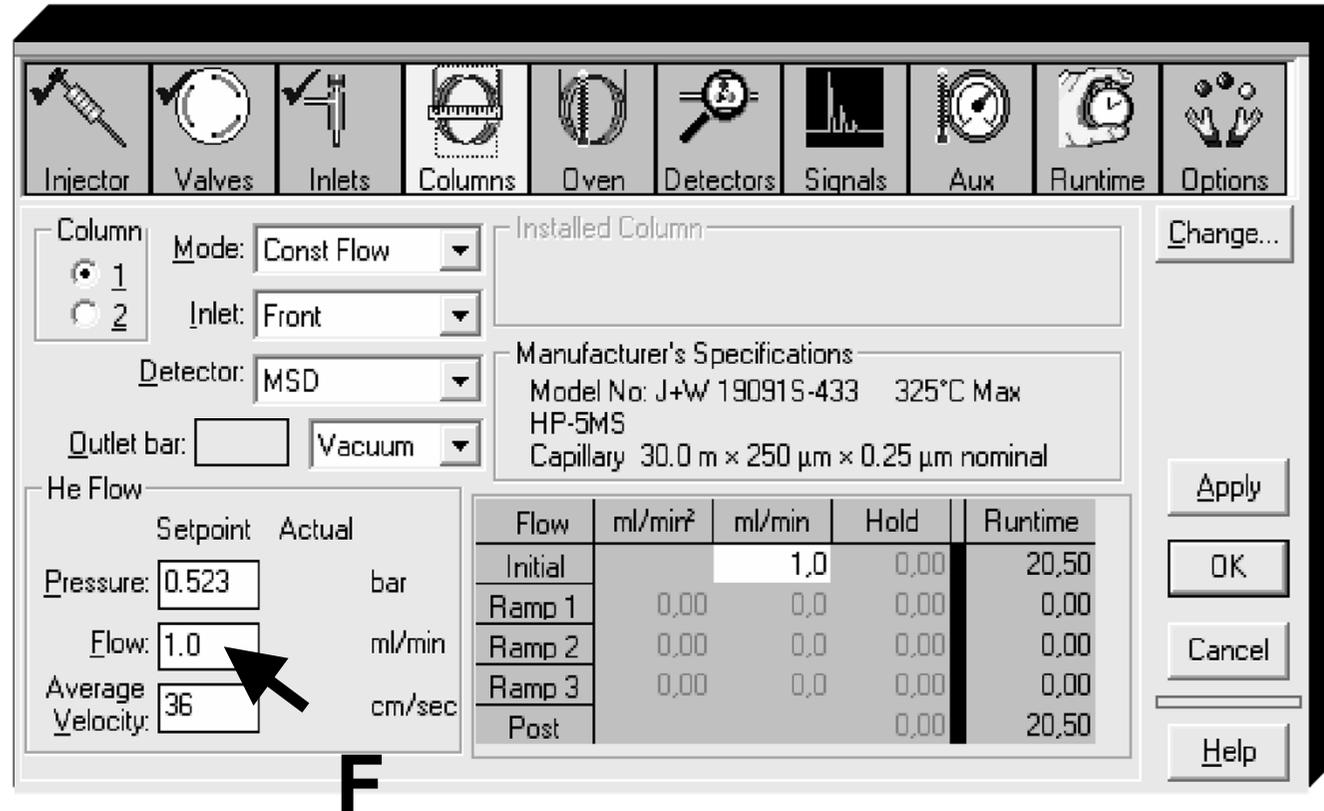


Abb. II.2.2.c: Die Programmierung des Säulenflusses

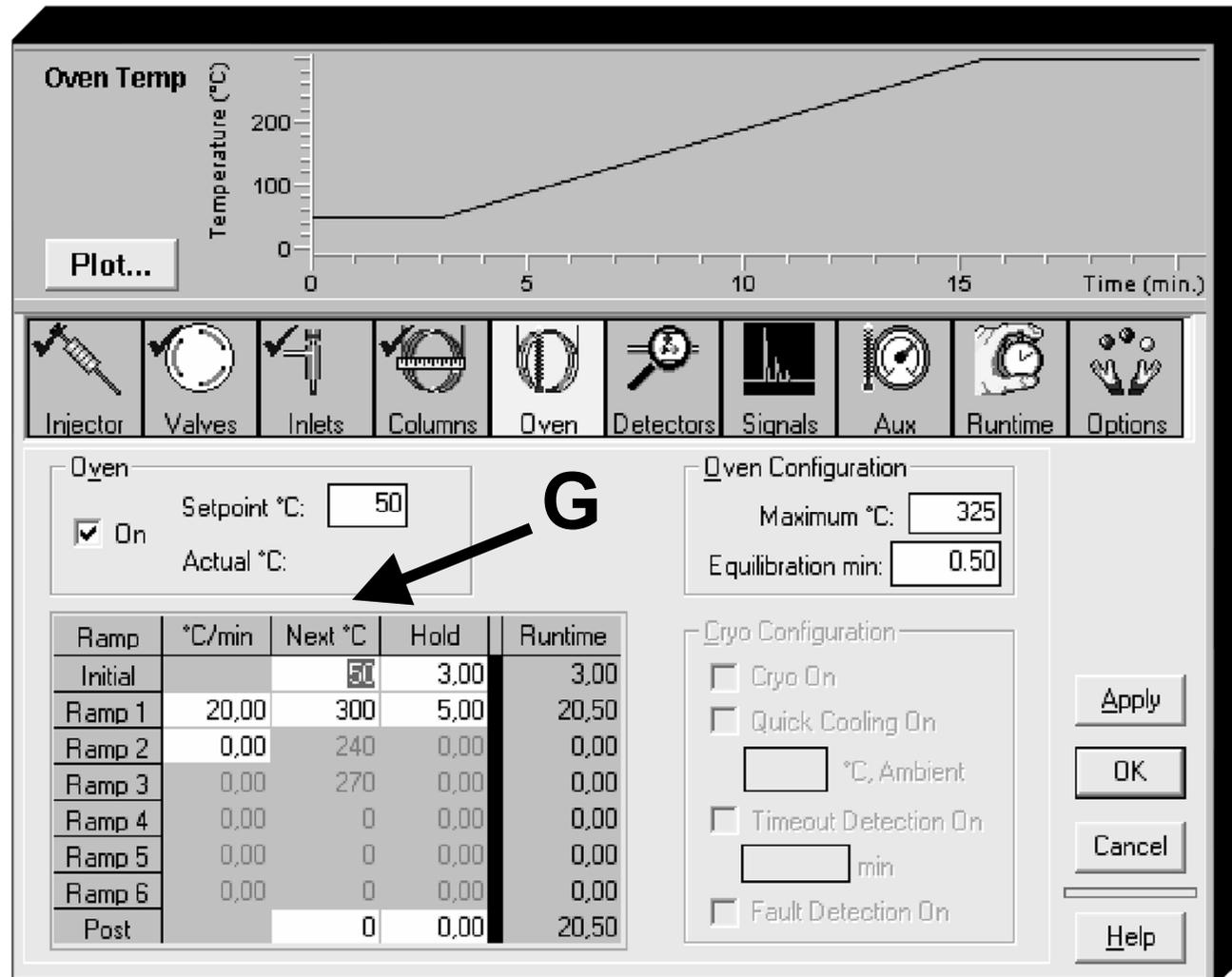


Abb. II.2.2.d: Die Programmierung des Säulenofens

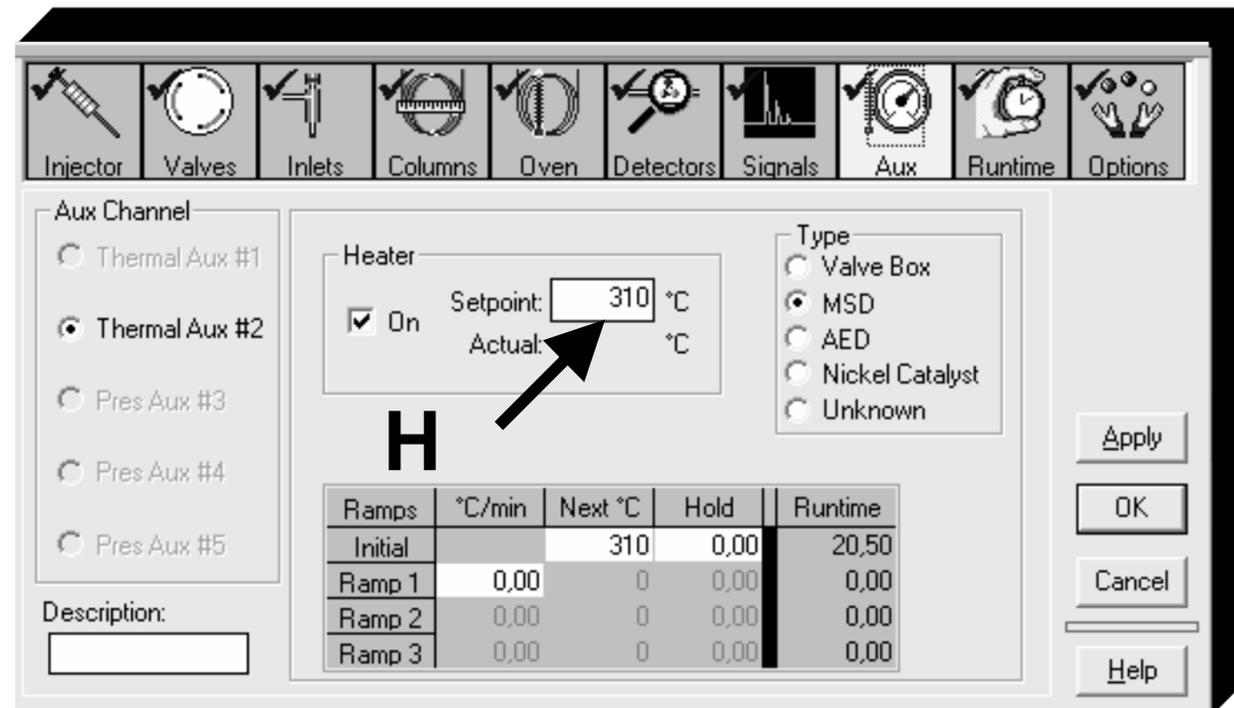


Abb. II.2.2.e: Die Einstellung der Transferline-Temperatur

II.2.2 Durchführung der GC/MS-Analysen

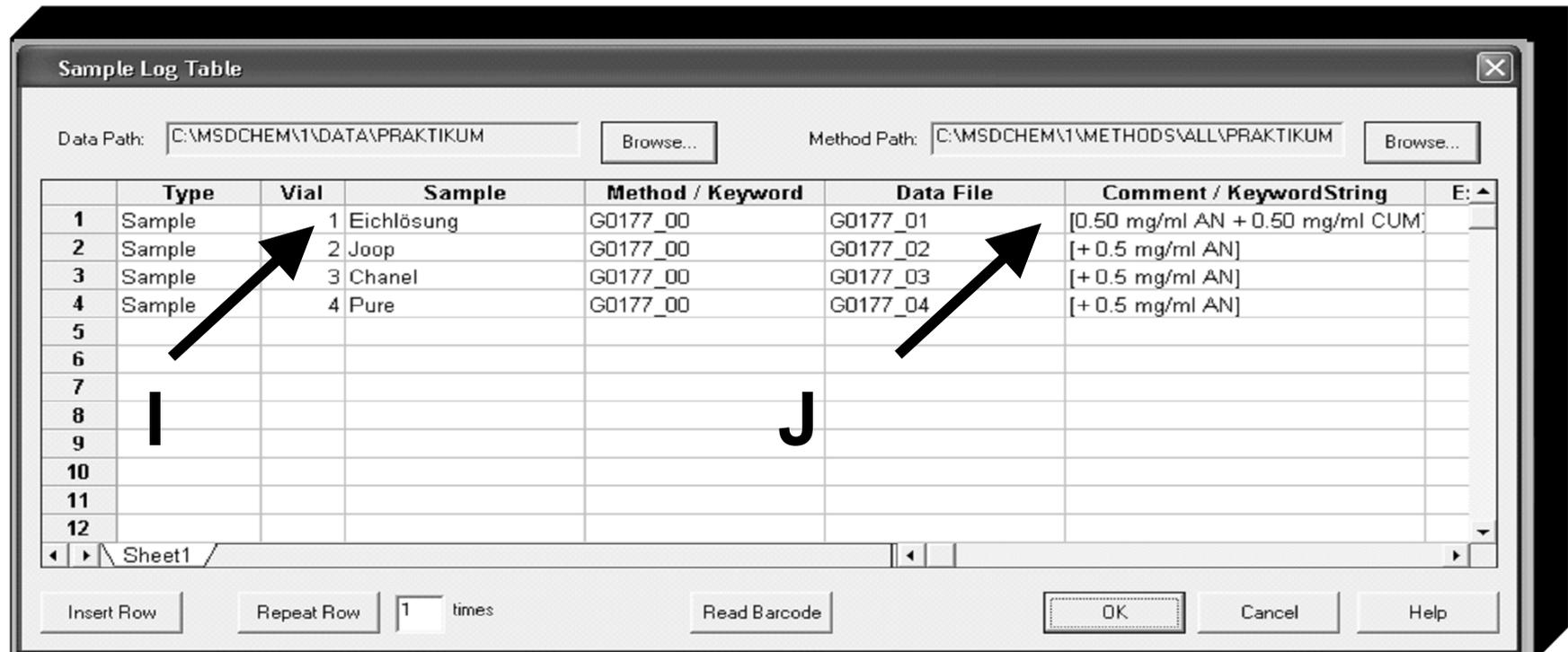


Abb. II.2.2.f: Die Programmierung des Autosamplers

II.2.2 Durchführung der GC/MS-Analysen

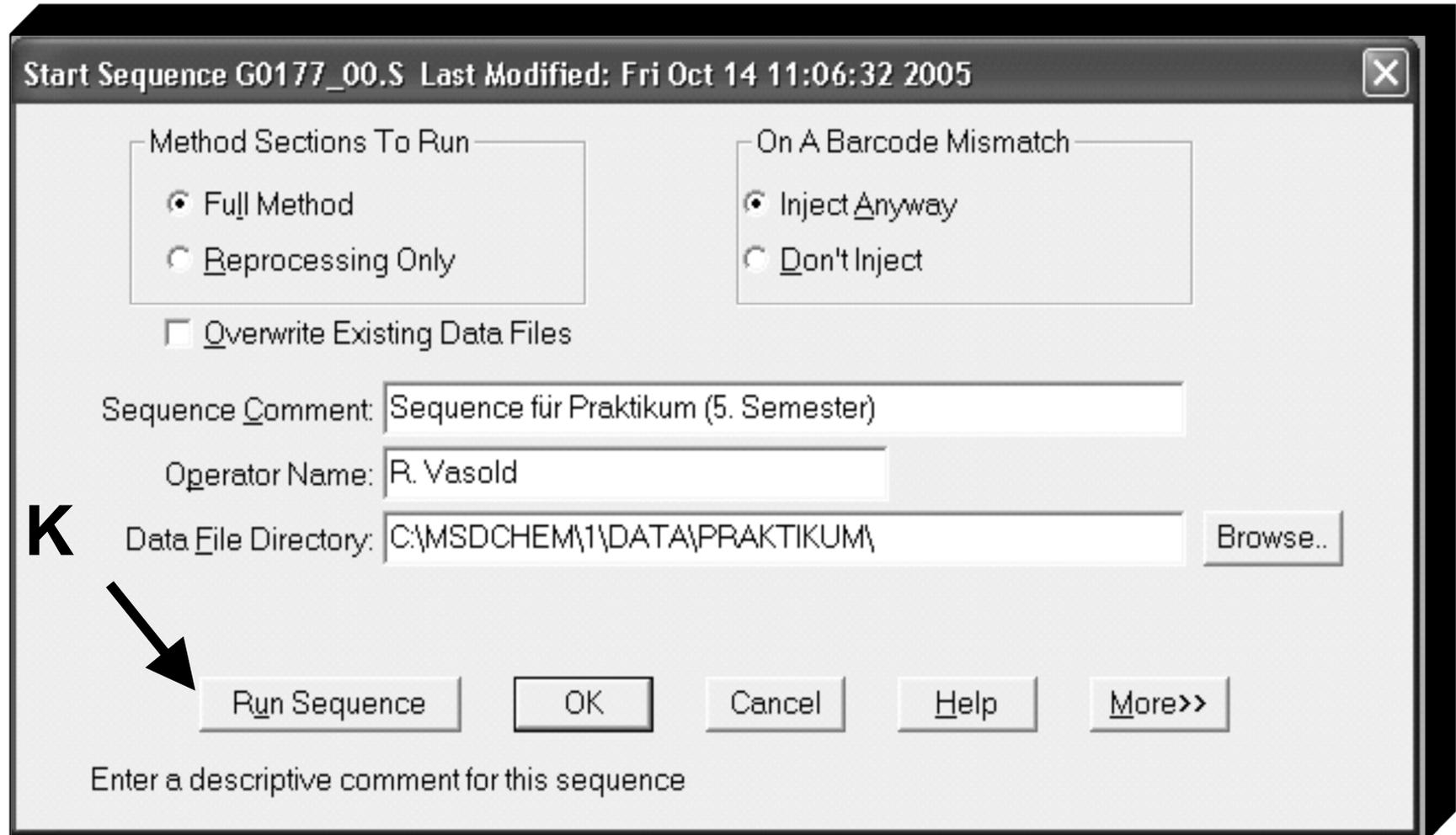


Abb. II.2.2.g: Das Starten der Probensequenz

II Experimenteller Teil

II.2.2 Durchführung der GC/MS-Analysen

Chromatographie IV
WS 2022/23 R. Vasold

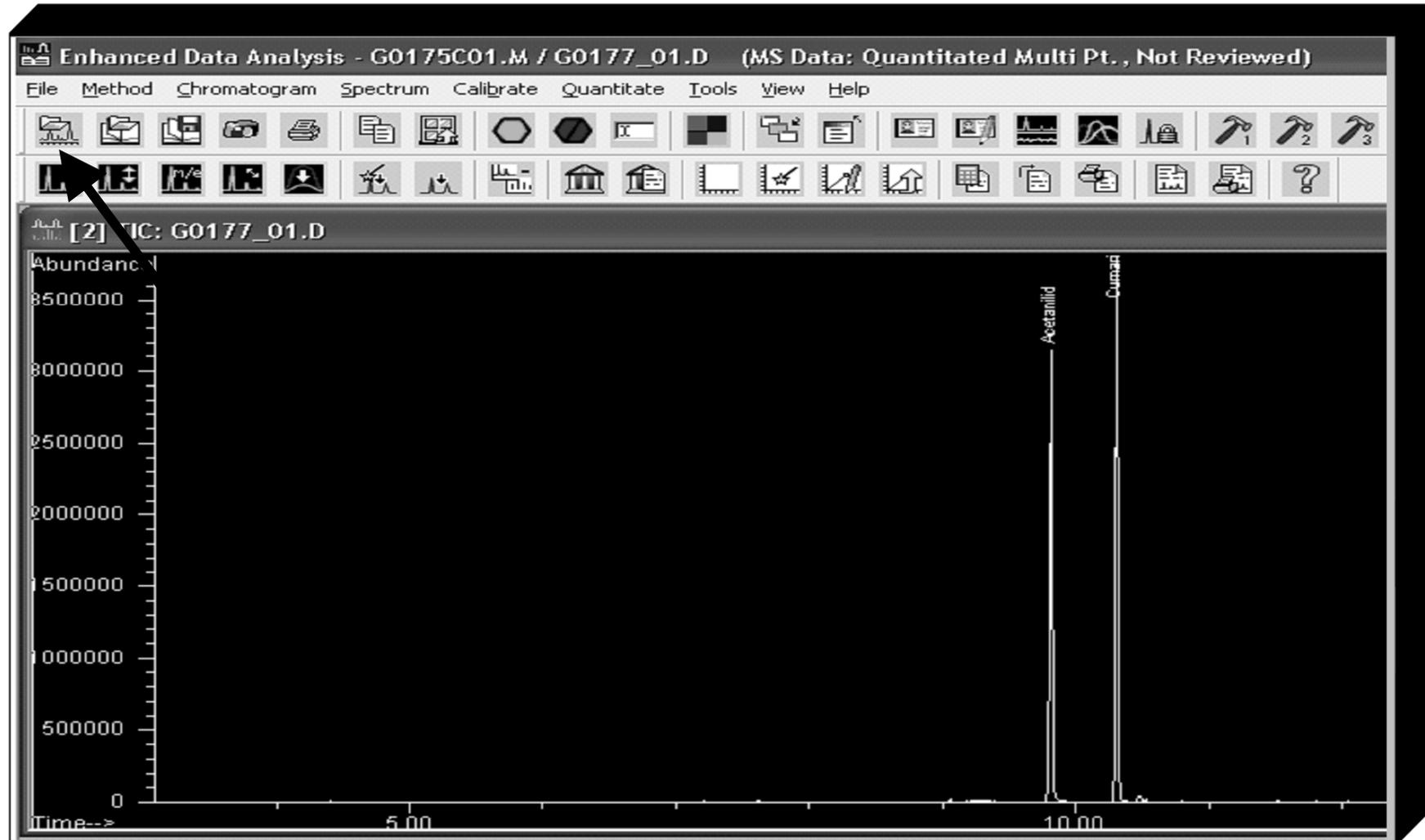


Abb. II.2.2.h: Der Menüpunkt: Data-Analysis

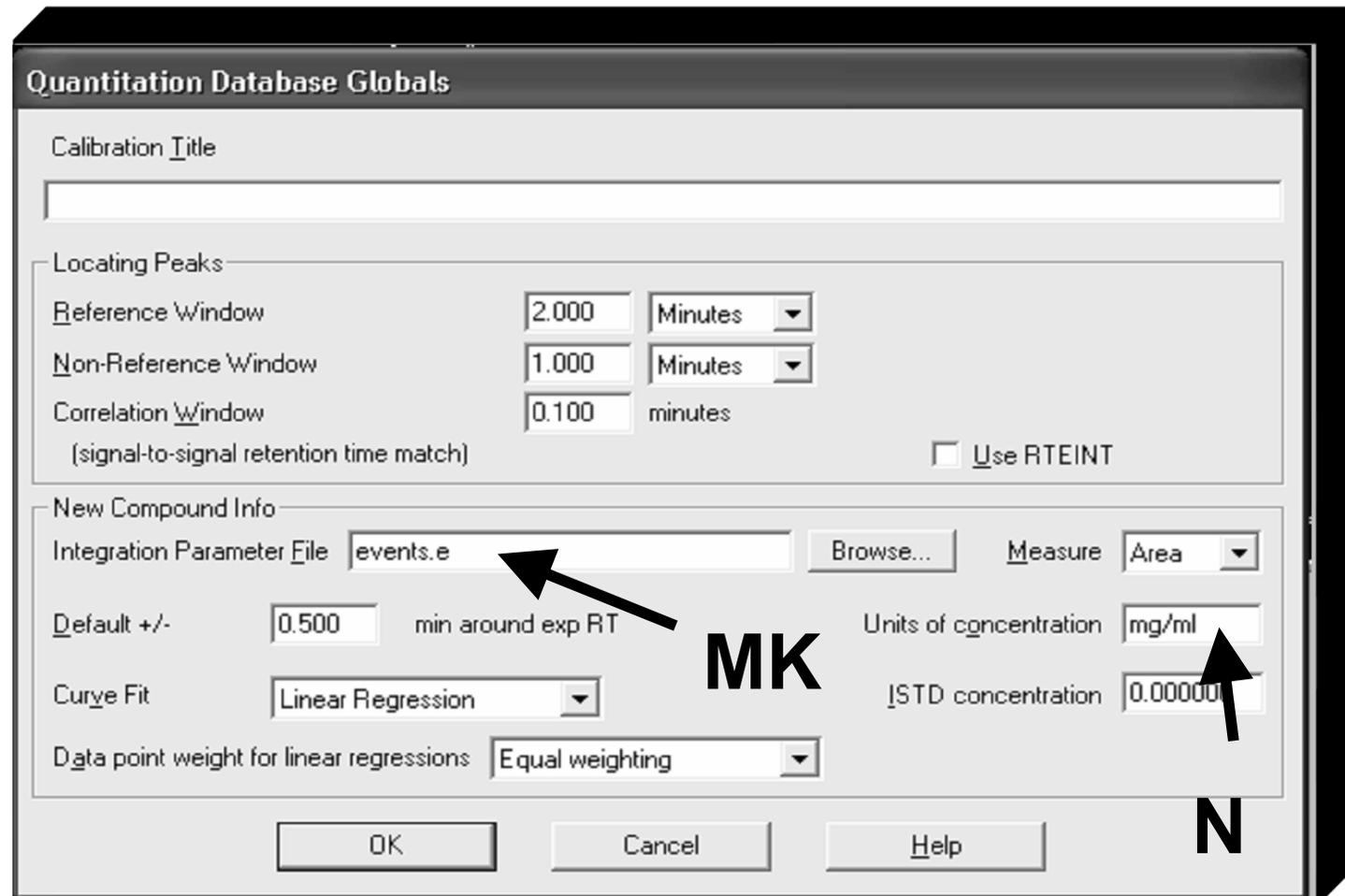


Abb. II.2.2.i: Das Erstellen der Kalibriertabelle

Quantitation Report (Not Reviewed)						
Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\PRAKTIKUM\						
Data File : G0177_04.D						
Acq On : 14 Oct 2005 12:39						
Operator : R. Vasold						
Sample : Pure						
Misc : [+ 0.5 mg/ml AN]						
ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1						
Quant Time: Oct 20 10:47:45 2005						
Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\ALL\PRAKTIKUM\G0175_01.M						
Quant Title :						
QLast Update : Thu Oct 20 10:47:01 2005						
Response via : Initial Calibration						
Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
1) Acetanilid	9.81	TIC	42833309	___	mg/ml	0.00
Target Compounds						Qvalue
2) Cumarin	10.31	TIC	6853012	___	mg/ml	100

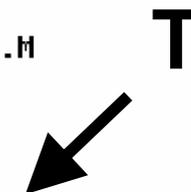


Abb. II.2.2.j: Das Erstellen des Quantitativen Reports

II.3. Aufgaben zum experimentellen Teil (Auswahl)

- 1.) Für das verwendete chromatographische System sei eine Durchbruchzeit von 2.5 min gegeben. Berechnen Sie die lineare Wanderungsgeschwindigkeit der mobilen Phase u_m in [cm/s] (Länge der Säule 30 Meter).
- 2.) Wie würde sich die Trennleistung der Säule verändern, wenn Sie die lineare Wanderungsgeschwindigkeit u_m drastisch erhöhen oder drastisch reduzieren würden. Begründen Sie Ihre Aussage mit der Van-Deemter-Gleichung.
- 3.) Ermitteln Sie aus dem Eich-Chromatogramm die Retentionszeiten t_R von Acetanilid und Cumarin. Berechnen Sie für beide Komponenten den jeweiligen Kapazitätsfaktor k und bestimmen Sie den Trennfaktor α zwischen Acetanilid und Cumarin.
- 4.) Berechnen Sie ausgehend von den erhaltenen chromatographischen Ergebnissen der Kalibriermessung den KF-Wert für Cumarin.
- 5.) Berechnen Sie mit Hilfe des ermittelten KF-Wertes die Konzentration an Cumarin [mg/ml] in den Parfums Joop und Chanel No5.
- 6.) Überprüfen Sie das Chromatogramm des Parfums Pure (Jil Sander) mit Hilfe der MS-Spektren auf den möglichen Inhaltsstoff Cumarin.
- 7.) Untersuchen Sie anhand der erhaltenen EI-Massenspektren das Chromatogramm des Parfums Chanel auf den möglichen Inhaltsstoff Moschusketon (MW 294).

INSTITUT FÜR
ANALYTISCHE CHEMIE, CHEMO- UND BIOSENSORIK

Praktikum der Analytischen Chemie II

Für Studierende der Chemie

