

Kapillar-Gaschromatographie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theoretische Ansätze	
2.1	Van-Deemter und Bandenverbreiterung	3
2.2	Retentionsfaktor und Trennfaktor	6
2.3	Energetische Aspekte der Chromatographie	5
2.3.1	Theorieaspekt der Verteilungsgaschromatographie	9
2.4	Auflösung	9
3	Retentionsindexsystem	10
3.1	Kovats-Index	10
3.2	Charakterisierung stationärer Phasen	11
3.2.1	Rohrschneider Konstanten	11
4	Apparatives	13
4.1	Injektoren	13
4.2	Detektoren	14
5	Literatur	15
6.	Anhänge	
6.1.	Anhang 1: Kapillarchromatogramm von α -Alkanen und PAHs	
6.2	Anhang : Stationäre Phasen	

Einleitung

Die Kapillargaschromatographie wird als Methode der instrumentellen Analytik dort optimal eingesetzt, wo seitens der Stoffe die Voraussetzungen zur Gaschromatographie gegeben sind und zugleich Stoffähnlichkeiten vorliegen, die eine Trennung auf anderem Wege quasi ausschließt und im Falle von Proben komplexer Zusammensetzung. Solche Situationen trifft man überwiegend bei der Untersuchung von Gemischen an, in denen organische Verbindungen nachzuweisen und zu bestimmen sind.

Die beiden Ausführungsformen - gepackte Säule und Kapillare - unterscheiden sich nicht grundsätzlich. Mehrheitlich wirksame Trennprinzipien in der Gaschromatographie sind in beiden Formen die Adsorption und die Verteilung der in der gasförmigen Transportphase befindlichen Stoffe. In der Praxis nutzt man die Adsorption seltener. Entsprechend dieser Realität wurden im Grundpraktikum gaschromatographische Trennungen auf einer verteilungschromatographischen Basis in beiden Ausführungsformen durchgeführt. Die Trennung aufgrund der unterschiedlichen Gas-Flüssig-Verteilung der Stoffe zwischen Trägergas und der flüssigen Beschichtung (auf dem Trägermaterial bzw der Kapillarwand) als Gas-Verteilungs-Chromatographie (GLC) vorgestellt wurde. Bei einer Gas-Adsorptionschromatographie erfolgt die Trennung auf unbelegtem Trägermaterial bzw. auf festen Schichten, die sich auf der Kapillarenwand befinden. In theoretischer Hinsicht unterscheiden sich die Ausführungsformen nur im Hinblick auf die Quellen für Bandenverbreiterung. In der Kapillare entfällt die Streudiffusion.

In der Gas-Verteilungschromatographie unterscheidet man weiter nach der Schichtdicke der stationären flüssigen Phase in Dünnfilm- und Dickfilm. Den Film auf dem Trägermaterial für gepackte Säulen bringt man auf das Trägermaterial ausserhalb der Trennsäule auf, indem man die in einem geeigneten Lösemittel gelösten Trennflüssigkeiten (z.B. Polymethylsiloxan, Polyethylenglycol) auf das Trägermaterial einwirken lässt und den Film durch Entfernen des Lösemittels erhält. Den Film bei den Kapillaren erhält man durch Einwirkung mit gleichartigen Lösungen in zwei unterschiedlichen Prozeduren, nämlich entweder statisch oder dynamisch. Den Vorgang der Schichtauftragung bezeichnet man als die Belegung.

Das Trägermaterial bzw. die Kapillarenwand werden vor der Belegung gewöhnlich deaktiviert, damit der Einfluss des "Untergrunds" herabgesetzt wird. Wenngleich die verwendeten Filmbildner möglichst höhermolekulare Stoffe sind, erweisen sich derartige Filme als mehr oder weniger flüchtig, sie sind bei den obwaltenden Bedingungen (Gasstrom und Temperatur) nicht fest gebunden und können sich ablösen. In der Gaschromatographie bezeichnet man dieses Ablösen als "Säulenbluten". Durch diese Verflüchtigung verändert sich die Filmdicke und damit eher die Trennkapazität als die Art der Wechselwirkungen. Erst wenn die Belegung der Oberfläche nicht mehr vollständig ist, wird auch das Trennverhalten massgeblich beeinflusst. Darüber hinaus beeinträchtigt das Austreten der stationären Phase aus dem Trennsystem die nachgeschaltete Detektion, was sich zumindest an der Grundliniendrift zeigt. Diesen Nachteil der klassischen Belegung begegnet man durch eine anschliessende Vernetzung des aufgebrachtten Films oder wenn möglich durch chemische Bindung auf der Trägeroberfläche, wodurch die heute dominierenden chemisch gebundene Phasen resultieren.

Zur GC-Trennung von Stoffen mit asymmetrischen C-Atomen werden chirale flüssige Phasen eingesetzt.

Dünnschichtkapillaren werden erhalten, wenn man eine dünne Schicht feinsten Partikel (z.B. Aluminiumoxid, chemisch modifiziertes Cyclodextrin) auf der Kapillarenwand aufbringt. Die Dünnschichtkapillare ist die Entsprechung der gepackten Säule mit unbehandeltem Packungsmaterial.

In beiden Ausführungsformen kann darüber hinaus das Ausschlussprinzip (Molekularsiebeffekte) realisiert werden. Man nutzt dieses grössenorientierte Trennen eher beim Arbeiten mit gepackten Säulen. In diesem Fall verwendet man poröses Packungsmaterial.

In der Praxis dominiert die Gas-Verteilungschromatographie sowohl bei Anwendung von gepackten Säulen als bei Kapillaren. Gas-Adsorptionchromatographie wird zur Trennung von Gasmischungen und das Ausschlussprinzip für Spezialtrennungen verwendet.

Als Säulenmaterial verwendet man für die Gaschromatographie mit gepackten Säulen Glas- und Metallrohre, während für Kapillaren heute überwiegend Quarz eingesetzt wird. Wegen der Bruchanfälligkeit werden Quarzkapillaren mit einem schützenden Polyimidfilm umgeben.

Gepackte Säulen haben meistens einen Innendurchmesser um 4mm und werden mit einem Packungsmaterial im Korngrößenbereich vom 60 bis 120 µm gefüllt. Gepackte Säulen verwendet man in Längen von bis zu 2.5 m. Sofern Filme aufgebracht wurden, haben diese je nach Belegung Filmdicken bis zu wenigen µm, bei Kapillaren ist 0.5 µm Standard.

Bei Kapillaren spricht man je nach Innendurchmesser bis 100 µm von narrow bore, bis 800 µm von wide bore-Kapillaren. Gewöhnlich setzt man Kapillaren von 10 bis 100m zu Trennungen ein.

Stellt man Kapillare und gepackte Säule gegenüber, so liegen die festzustellenden Bodenhöhen und die lineare Trägergasgeschwindigkeit in einer Größenordnung. Bei geringen Eingangsdrücken ist das Arbeiten mit längeren Kapillarsäulen gut möglich, wodurch notwendigerweise die Anzahl der Trennstufen ("Böden") steigt.

Die darausfolgende Trennstufenzahl (Bodenzahl) N ($N = \text{Säulenlänge}L / \text{Trennstufenhöhe}H$) ist formal, sie beschreibt allerdings die Güte der Kapillarsäulen nur unzureichend. Dieses führte zur Einführung der **Trennzahl** TZ (nach Kaiser), die angibt wie viele Signale "peaks" zwischen zwei benachbarten n-Alkanhomologen getrennt werden können. Gleichbedeutend ist der Ausdruck 'separation number' **SN**:

$$(1) \quad TZ = \frac{t_{r(z+1)} - t_{r(z)}}{w_{h(z+1)} + w_{h(z)}} - 1 = SN$$

Trennzahlen von 80 bis 100 findet man nur ausnahmsweise, es handelt sich dann um extrem "leistungsfähige" Kapillaren. In der Praxis gibt man sich mit solchen bis 30 zufrieden.

2. Grundlagen Theoretische Ansätze

Wie Sie aus dem Grundpraktikum wissen, kommt dem Trägergas als mobiler Phase bei der Gaschromatographie nur die Transportfunktion zu. Über die Trägergas-Geschwindigkeit beeinflusst sie das Chromatographieergebnis. Man behandelt die chromatographische Verteilung als einen quasi-stationären Vorgang, wenngleich es sich um Austauschprozesse in einem dynamischen System handelt, bei denen sich die Betrachtung auf Vorgänge bezieht, die im Milli- bis Nanosekundenbereich erfolgen. Bei einer 60 m Kapillare sind Trägergas-geschwindigkeiten um 1ms^{-1} die Regel.

Aus der Destillation kennt man den Begriff der Bodenzahl als ein Kriterium inwieweit mit einer Destille Stoffe mit vorgegebenem Siedepunktunterschied zu trennen sind. Hier hat die Chromatographie sprachlich Anleihe genommen. In der Chromatographie charakterisiert man Trennsäulen nach ihrer Bodenzahl N , als der Anzahl von Bereichen, in denen eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Daraus ergibt sich zwingend bei einer vorgegebenen Säulen- oder Kapillarlänge die Höhe eines solchen Bereichs, den man die Trennstufenhöhe H nennt.

2.1 Van Deemter Gleichung und Bandenverbreiterung

Die **van Deemter-Gleichung** stellt den Zusammenhang zwischen der theoretischen Trennstufenhöhe H und der mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit u her.

$$(2) \quad H = A + \frac{B}{u} + C\bar{u}$$

Die Trennstufenhöhe setzt sich danach aus drei Termen zusammen. Man bezeichnet A als die Streudiffusion oder den Eddy-Term. In den zweiten Term B/u geht die Longitudinal-Diffusion ein. Der Term C*u beschreibt den Massentransfer.

Der Massentransferterm setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen:

$$(2a) \quad C = C_m + C_s$$

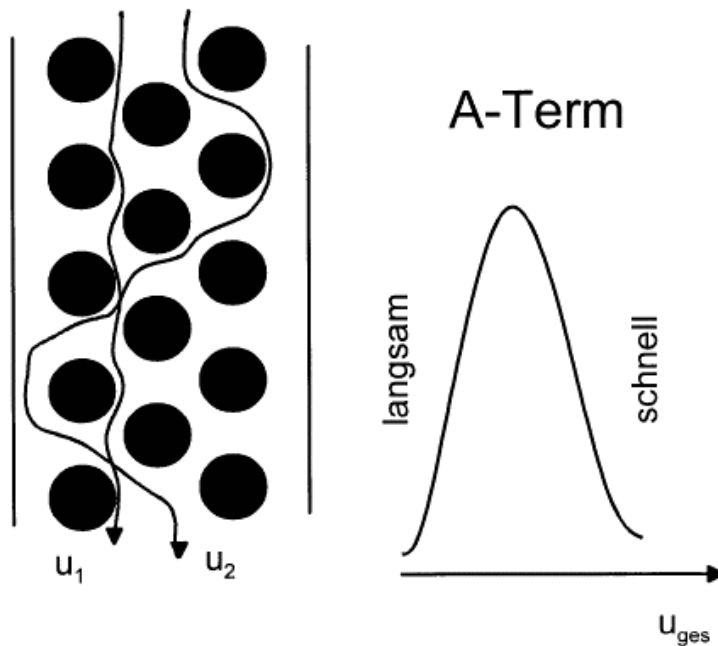
Die Indices m und s stehen für den Einfluss des Massenübertrages, der von der mobilen Phase und der stationären Phase herrührt.

In den weiteren Ausführungen werden die Verhältnisse für die Gas-Verteilungschromatographie behandelt.

Aus der Gleichung für die Trennstufenhöhe leitet sich die Bandenverbreiterung ab. Man stelle sich vor, dass die Probenaufnahme in einem denkbar kleinen Volumenelement erfolgt. Auf ihrem Transport durch die gepackte Trennsäule können die Analyten aufgrund der Packung verschiedene Wege zurücklegen. Man nennt diesen Einfluss daher auch Streudiffusion, dessen Umfang von der geometrischen Form des Packungsmaterials und der Packungsgüte abhängig ist. In der nachfolgenden Abbildung ist der mögliche Mehrweg dargestellt.

$$(3) \quad A = 2\lambda d_p f$$

Es ist f der Formfaktor, in den die Teilchengengeometrie mit d_p dem Teilchendurchmesser und λ dem Korngrößenbereich eingeht.



Der A-Term ist optimierbar durch:

- einheitliche Partikelgrösse; kleine Partikel; geringe Totvolumina

Der Streueffekt kann in einer Kapillare nur beim Stoss auf die Innenwand erfolgen und führt deshalb praktisch zu einer unmerklichen Bandenverbreiterung. Diese ist deutlich geringer als diejenige, die infolge der endlichen Breite der Aufgabewolke bei Direktinjektion resultiert. Dieses trifft auch für die Aufgabebedingungen bei on-column- und cold-trap-Technik zu.

Diesen Sachverhalt drückt die Golay-Gleichung aus, mit dem die Trennstufenhöhe für Kapillarchromatographie formuliert wird.

$$(4) \quad H = \frac{B}{u} + (C_s + C_m)\bar{u}$$

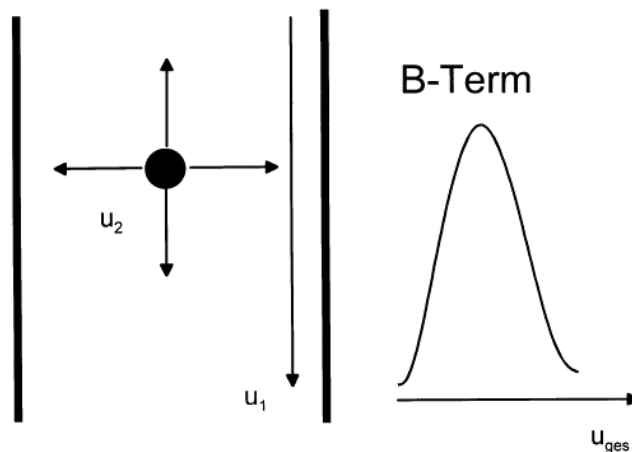
In den hyperbolischen Term B geht der Diffusionskoeffizient der mobilen Gasphase D_m mit dem Faktor zwei ein.

$$(5) \quad B = 2D_m$$

Die nachfolgende Abbildung zeigt die allseitige Diffusionsbewegung, sie bedingt die echte Diffusionsverbreiterung (thermische Diffusion). Unter Bandenverbreiterungsaspekten ist der vektorielle Betrag der Diffusion in und entgegen der Fließrichtung der mobilen Phase von Bedeutung, weshalb man von dem Beitrag in Richtung und entgegen der Fließrichtung ausgeht. Man bezeichnet sie deshalb als Einfluss der Longitudinaldiffusion. Die Longitudinaldiffusion ist durch hohe Strömungsgeschwindigkeit optimierbar, wodurch der Auswirkung der Diffusion entgegengewirkt wird. Ergebnis einer grossen Fließgeschwindigkeit sind kurze Analysenzeiten.

Die Diffusionskoeffizienten in Gasen und Flüssigkeiten unterscheiden sich erheblich. Im Gas sind sie gegenüber der Flüssigkeit grössenordnungsmässig mindestens das Tausendfache

$$(6) \quad \frac{D_{gas}}{D_{Flüssigkeit}} \approx \frac{10^3}{1}$$

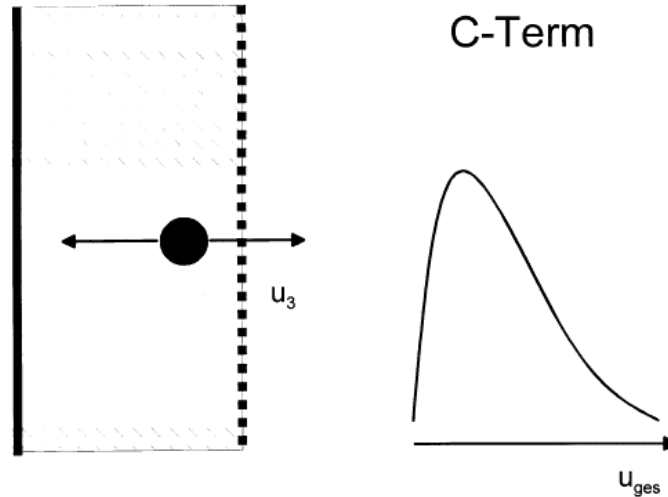


Der Einfluss auf die Bandenverbreiterung durch den Massentransport wird im dritten Term der van-Deemter-Gleichung erfasst. Zu betrachten ist der Massentransport in der stationären Phase, wobei C_s folgende Abhängigkeiten von der Filmdicke d_f und dem Diffusionskoeffizienten D_s zeigt:

$$(7) \quad C_s \sim \frac{d_f^2}{D_s} \quad (7a) \quad C_s \sim d_f^2 \quad (7b) \quad C_s \sim \frac{1}{D_s}$$

In dem Massentransportterm der mobilen Phase C_m gehen Kapillardurchmesser d_c und Diffusionskoeffizient D_m gleichartig ein. In Gleichungen für die Chromatographie in gepackten Säulen findet man d_p für den Partikeldurchmesser anstelle des Kapillardurchmessers.

(8)
$$C_m \sim \frac{d_c^2}{D_m}$$



Die Golay-Gleichung für die Kapillarchromatographie ergibt sich zu:

(9)
$$H = \frac{2D_m}{u} + \frac{2}{3} \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_s} u + \frac{1+6k'+11k^2}{96(1+k)^2} \frac{d_c^2}{D_m} u$$

Auf beide Teilterme des Massentransports wirkt der Retentionsfaktor k .

Die Trennleistung eines Kapillar-Gaschromatographie-Systems ist von folgenden Einflüssen abhängig:

- der Kapillare über Länge, Durchmesser und Filmdicke
- die Art der stationären Phase (einschliesslich der Deaktivierung des Untergrunds) über Diffusionskoeffizient und Polarität
- das Trägergas über Diffusionskoeffizient und mittlere Strömungsgeschwindigkeit
- die Bedingungen der Systemanwendung, wie korrekter Einbau, Injektionstechnik
- instrumentellen Vorgaben wie: Injektionsvolumen, Totvolumen des Detektors

2.2 Retentionsfaktor und Trennfaktor

Einfache Grössen sind bereits im Grundpraktikum vorgestellt worden. Die Bruttoretentionszeit t_R drückt die Gesamtzeit im Trennsystem als Summe von Totzeit t_0 und Nettoretentionszeit t_R' .

So drückt der Retentionsfaktor k (früher Kapazitätsfaktor k') das Verhältnis von Nettoretentionszeit zu Totzeit aus:

(10)
$$k \equiv \frac{t_R'}{t_0}$$

Der Retentionsfaktor k ist eine anschauliche Masszahl, die ausdrückt, um wie vielmal länger sich eine Substanz in der stationären Phase als in der mobilen aufhält.

Die Nettoretentionszeit, die mit der Aufenthaltszeit in der stationären Phase ein Mass für die Stärke der Wechselwirkung darstellt, ist für konstanten Fluss proportional zum Verteilungskoeffizienten K_p (partition coefficient), wobei K_p das Konzentrationsverhältnis eines Stoffes in der stationären zur mobilen Phase ausdrückt.

Wichtig ist die Beziehung der Retention zum Verteilungskoeffizient:

$$(11) \quad K_p = \frac{\frac{n_l}{V_l}}{\frac{n_g}{V_g}} = \frac{n_l}{n_g} \frac{V_g}{V_l} \equiv k' \frac{V_g}{V_l} \quad \text{mit} \quad \frac{V_g}{V_l} = \beta$$

Definitionsgemäß ergibt sich der Verteilungskoeffizient K_p aus dem Quotienten des Verhältnis von Molzahl des Stoffes zu zugehörigem Volumen. Man bezeichnet das Volumenverhältnis von mobiler Phase zu stationärer Phase als Phasenverhältnis β . In der Verteilungsgaschromatographie ist die mobile Phase das Trägergas.

Verknüpft man die Molzahlen mit den Molenbrüchen und dem Raoultischen Gesetz ergibt sich der Zusammenhang des Retentionsfaktors k mit dem Dampfdruck p^o :

$$(12) \quad k = \frac{\phi RT}{\gamma^\infty p^o M} \frac{V_l}{V_g}$$

mit γ^∞ , dem Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung; ϕ und M stehen für Eigenschaften der stationären Phase

Die Netto-Retentionszeit t_r' ist die makroskopische Grösse, die etwas über die Summe der molekularen Wechselwirkungen aussagt und deshalb nicht nur von thermodynamischen Eigenschaften sondern auch vom Verteilungsverhältnis und dem vorliegenden Phasenverhältnis abhängt.

Der Trennfaktor α (früher relative Retention) drückt die Selektivität einer Trennphase aus, er gibt das Verhalten zweier Stoffe im Trennsystem an. Zugleich entspricht der Trennfaktor dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten aus. Der Trennfaktor α ist definiert als:

$$(13) \quad \alpha = \frac{t_{r2}'}{t_{r1}'} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{K_p''}{K_p'} \quad \text{Trennung bedeutet} \quad \alpha \neq 1$$

Berücksichtigt man den vorgenannten Bezug, dann ergibt sich für die Verteilungsgaschromatographie der Trennfaktor auch zu:

$$(13b) \quad \alpha = \frac{\gamma_1^\infty P_1^o}{\gamma_2^\infty P_2^o}$$

Durch Logarithmieren erhält man eine anschauliche Beziehung, die als **Trennformel nach Herrington** bezeichnet wird:

$$(14) \quad \log \alpha = \log \frac{p_1^o}{p_2^o} + \log \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty}$$

Der Dampfdruckterm ist nicht durch die stationäre Phase zu beeinflussen, man nennt ihn den Flüchtigkeitsterm. In den zweiten Term geht der Einfluss der stationären Phase ein, er wird daher auch Selektivitätsterm genannt.

2.3 Energetische Aspekte der Chromatographie

Es lohnt sich die Chromatographie unter thermodynamischen Gesichtspunkten zu behandeln. Betrachtet man die molare freie Lösungsenthalpie ΔG_l bzw. die molare freie Adsorptionenthalpie ΔG_{ad} , dann gilt für die zugrundeliegenden Verteilungs-Prozesse:

$$(15) \quad \Delta G = -RT \ln K_p$$

Durch formales Logarithmieren des Ausdrucks für den Trennfaktor α erhält man:

$$(15a) \quad \ln \alpha = \ln \frac{K_p''}{K_p'} = \ln K_p'' - \ln K_p'$$

$$(15b \text{ und } c) \quad \ln \alpha = -\frac{\Delta G''}{RT} + \frac{\Delta G'}{RT} \quad \text{sowie} \quad RT \ln \alpha = \Delta G' - \Delta G''$$

Nutzt man den Fundamentalzusammenhang zwischen freier Enthalpie und Entropie

$$(16) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{folgt:}$$

$$(16a) \quad \ln \alpha = \frac{\Delta H' - \Delta H''}{RT} + \frac{1}{R}(\Delta S'' - \Delta S')$$

Die Gleichung zeigt die Temperaturabhängigkeit der beiden Ordnungsglieder, das enthalpische Glied ist temperaturabhängig, während das entropische temperatur-unabhängig wirkt.

In das kalorische Glied $\frac{\Delta H' - \Delta H''}{RT}$ gehen die ungerichteten Dispersions-Wechselwirkungen ein,

$(\Delta S'' - \Delta S')$ wird durch gerichtete Wechselwirkungen (Polarität und Orientierung) bestimmt.

$$(17) \quad \Delta G = -RT \ln k * \beta \quad \text{führt zu:}$$

$$(17a) \quad \ln k = \frac{\Delta G}{RT} + \ln \beta = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \beta$$

ΔH setzt sich aus der dominierenden Verdampfungsenthalpie und der Lösungsenthalpie zusammen.

ΔS ergibt sich aus der Verdampfungsentropie und der dominierenden Lösungsentropie.

In homologen Reihen gilt nach der Pictet-Trouton-Regel die Konstanz der Verdampfungsentropien.

Vereinfachend lässt sich sagen, dass in den enthalpischen Beitrag die Siedepunkte oder zutreffender die Partialdampfdrucke eingehen. D.h. auf unpolaren Phasen werden unpolare Stoffe wie n-Alkanhomologe nach ihren Siedepunkten getrennt, da die Wechselwirkung zwischen der Phase selbst und derjenigen mit den Kohlenwasserstoffen nur auf Dispersion zurückzuführen ist. Die Temperaturniedrigung führt notwendigerweise zu einer verbesserten Trennung.

Das entropische Glied wird bei gerichteter Wechselwirkung und ist demnach bedeutungsvoller mit steigender Polarität und greift optimal im flüssigkristallinen Zustand von stationären Phasen.

2.3.1 Theoretische Aspekte bei der Verteilungschromatographie

Die Retentionszeit wird beim Arbeiten auf unpolaren Phasen überwiegend durch den Dampfdruck p^0 des Stoffes bestimmt. Nach Clausius-Clapeyron ist dieser temperaturabhängig.

$$(18) \quad \ln p^0 = \frac{\Delta H^v}{RT} + Const.$$

mit ΔH^v der molaren Verdampfungsenthalpie.

Die logarithmische Zunahme des Dampfdrucks gilt für die Nettoretentionszeit entsprechend:

$$(19) \quad \ln t'_s = \frac{\Delta H^v_s}{RT} + Const.$$

wobei ΔH^v_s die molare Verdampfungsenthalpie des in der stationären Phase gelösten Stoffes darstellt.

Aus diesem Zusammenhang resultiert die logarithmische Abhängigkeit der Retentionszeit von der Temperatur.

2.4 Auflösung

Da das Ziel jeder Chromatographie die Trennung von Stoffen darstellt, hat man aus benachbarten chromatographierten Peaks die Auflösungsformel entwickelt, aus der sich die Trennungsgüte ergibt.

$$(20) \quad R_s = 2 \frac{|t'_r - t''_r|}{w'_b + w''_b} = \frac{|t'_r - t''_r|}{2(\sigma' + \sigma'')}$$

Aus der Retentionszeitdifferenz Δt_r und den Basisbreiten w_b bzw. den Beträgen für die Standardabweichung σ bei gaussförmigen Signalprofilen der benachbarten Peaks wird die Auflösung R berechnet. Bei einem Zahlenwert von $R_s = 1$ werden benachbarte Peaks von annähernd gleicher Größe zu ca. 98%, bei $R_s = 1.5$ vollständig getrennt.

Für die Auflösung lässt sich weiterhin ein Zusammenhang mit dem Trennfaktor α und dem Retentionsfaktor k entwickeln (21).

$$(21) \quad R_s = \frac{1}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \frac{k}{(1 + k)} \sqrt{N}$$

Ausser von α und k ist die Auflösung auch noch von der Wurzel der "Bodenzahl" N abhängig.

Die notwendige Trennstufenzahl (Bodenzahl) für eine vollständige Trennung ergibt sich damit zu:

$$(22) \quad N_{eff} = 16 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 * \left(\frac{1+k}{k} \right)^2 * R_s^2$$

3. Retentionsindexsystem:

Die Verdampfungsenthalpie ΔH^V eines reinen Stoffes ist von dessen chemischer Struktur abhängig, bei der Verdampfung aus Lösungen (oder hier der stat. Phase) auch von der Struktur des Lösemittels, denn die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und der stationären Phase bestimmt die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Molekül aus der flüssigen Umgebung in die Gasphase zu überführen.

ΔH^V nimmt bei homologen Reihen (gleiche funktionelle Gruppe, unterschiedliche Länge der Alkylkette) mit jedem zusätzlichen C-Atom um denselben, nahezu konstanten Betrag zu (gilt auch für den Siedepunkt).

Für die homologe Reihe der n-Alkane gilt also auch ein linearer Zusammenhang zwischen $\log t'_R$ und der C-Zahl n.

3.1 Definition des Kovats-Index I:

Es erschien zweckmässig aus der Erkenntnis der vorgenannten Relation eine Art Skalierung für stationäre Phasen zu entwickeln. Relativ erfolgreich ist der Ansatz von Kovats. In diesem Indexsystem sind die homologen n-Alkane Standardverbindungen für die Skalierung. Eine Komponente x, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden n-Alkanen mit den C-Zahlen z und z+1 eluiert, wird im Indexsystem folgendermassen erfasst:

bei $T = \text{const.}$, d.h. unter isothermen Bedingungen gilt:

$$(23) \quad I_T = 100 \cdot z + 100 \cdot \frac{\log(t'_R)_x - \log(t'_R)_z}{\log(t'_R)_{z+1} - \log(t'_R)_z}$$

bei $\Delta T = \text{const.}$, d.h. unter temperaturprogrammierten Bedingungen gilt:

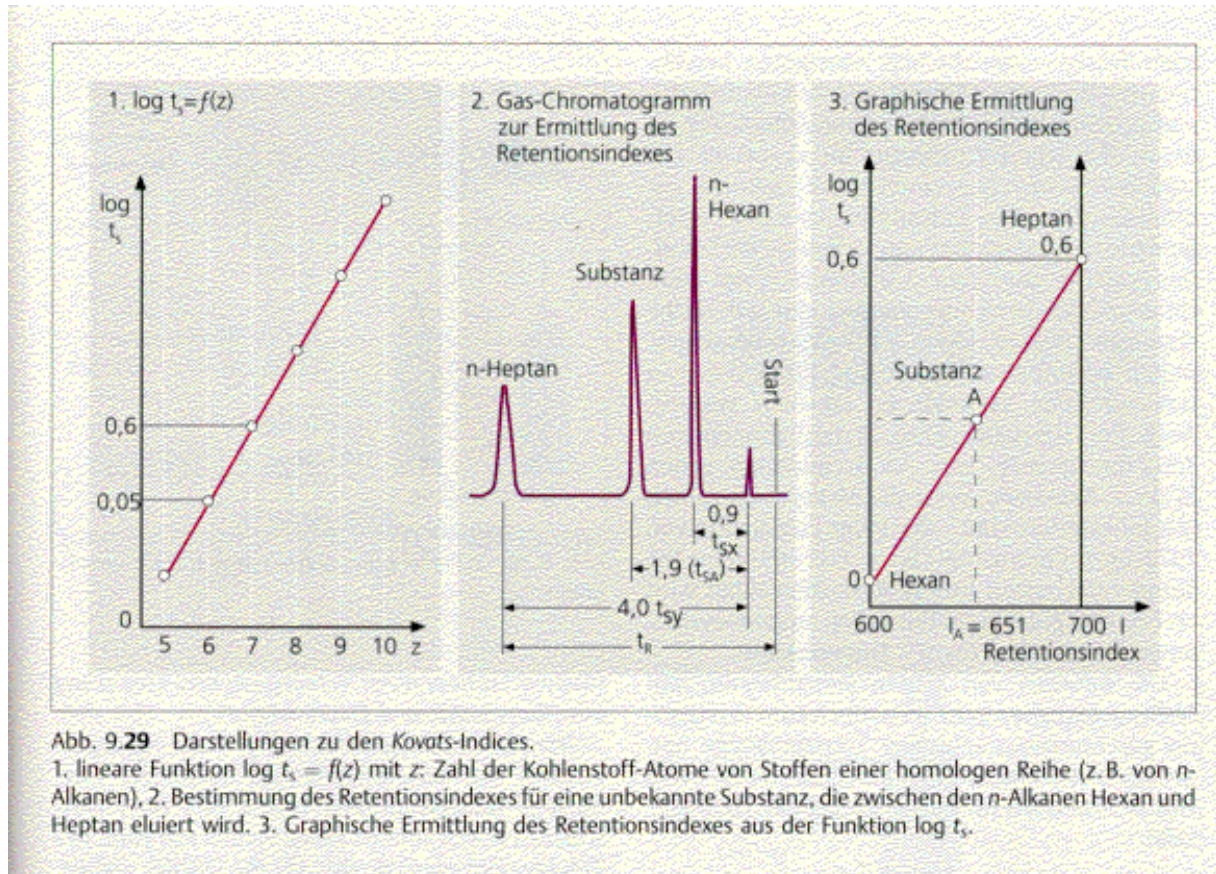
$$(24) \quad I_T = 100 \cdot \left(\frac{(t_R)_x - (t_R)_z}{(t_R)_{z+1} - (t_R)_z} + z \right)$$

Die definierten Indizes für die n-Alkane gelten auf allen Phasen. Sie werden hier als "unpolar" angesehen.

Alle anderen Stoffklassen und deren einzelne Verbindungen zeigen aufgrund ihrer stärkeren intermolekularen Wechselwirkungskräfte (Dipol-Dipol-WW, etc.) mit der stationären Phase eine Verschiebung zu höheren Indexwerten gegenüber den n-Alkanen.

Diese Verschiebungen sind charakteristisch für die in den Verbindungen enthaltenen funktionellen Gruppen, ihre räumliche Anordnung im Molekül und deren Wechselwirkung mit der stationären Phase. Man hat die Zusammenhänge gründlich untersucht und gelangte so zu stoffspezifischen Beträgen (die Inkremente) im Indexsystem.

⇒ Inkremente können bei der Identifizierung unbekannter Stoffe in einem Gaschromatogramm hilfreich sein. Dieses begründet sich auch in der festzustellenden Additivität dieser Inkremente, sofern sie sinnvoll ermittelt wurden. Inkrementaddition erlaubt dann eine Vorhersage von RI-Werten auf der Basis bestimmter Strukturelemente.



3.2 Charakterisierung von stationären Phasen über RI-Werte:

Aus den RI-Werte derselben polaren Komponenten auf zwei verschiedenen stationären Phasen,

erhält man aus deren Differenz die sog. ΔI -Werte: $\Delta I = I^P - I^A$

Retentionsindex: auf einer polaren Phase (p); auf einer möglichst apolaren Phase (A)

Eine Aussage anhand von ΔI -Werten über die Polarität der stationären Phase ist nur bei Definition eines Polaritätsnullpunkts möglich.

3.2.1 Rohrschneider Konstanten

Als Bezugspunkt dient Squalan $C_{30}H_{56}$, ein ungesättigter KW, der nur Dispersionswechselwirkung zeigt (in der Praxis auch Methylpolysiloxane). Als weitergehende Beschreibungssysteme stationäre Phasen haben sich die Ansätze von Rohrschneider und McReynolds anzusehen. Nach Rohrschneider und McReynolds wird die Selektivität einer Trennphase auf vier unterschiedliche Kräfte zurückgeführt und charakterisiert:

- London-Kräfte (unpolar)
- Kessom-Kräfte (permanente Dipole)
- Debye-Kräfte (induzierte Dipole)

- Chemische Bindungskräfte, wie z.B. Charge-Transfer-Komplexbindungen

Die Summe aller Kräfte bestimmt die Retentionszeit eines Stoffes.

Stellvertretend für diese Kräfte verwendet Rohrschneider als **Standardsubstanzen**:

- | | | |
|----|--------------|--|
| 1) | Benzol: | Dispersionskräfte,
stellvertretend für Aromaten und Olefine |
| 2) | Ethanol: | Keesom-Kräfte mit Protonen-Donor- & Acceptoreigenschaften
Alkohole, Säuren, Amine |
| 3) | Butanon: | Keesom-Kräfte ohne Protonen-Donor-Eigenschaften
Ketone, Aldehyde, Ester, Ether, Epoxide |
| 4) | Nitromethan: | Keesom-Kräfte
Nitro- und Nitrilderivate |
| 5) | Pyridin: | Protonenacceptor
Pyridin, Dioxan, Amine |

Rohrschneider-Konstanten Berechnung: z. B.

$$x = \frac{\Delta I_{Benzol}}{100} = \frac{I_{Benzol}^{Phase} - I_{Benzol}^{Squalan}}{100}$$

Verbesserungen durch McReynolds:

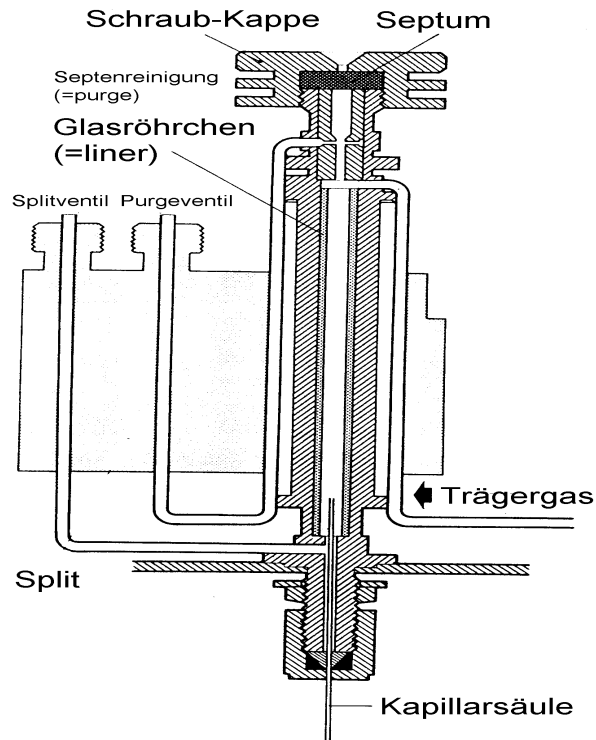
- drei der Testsubstanzen durch höhere Homologe ersetzt
- Vorschlag zusätzlicher Testsubstanzen, die sich aber als unnötig erwiesen
- Division durch 100 fällt weg, da im Gegensatz zur Absicht von Rohrschneider keine Vorhersage von Retentionsindices erfolgen sollte, sondern nur eine Charakterisierung von stationären Phasen

Die Summe der Rohrschneider-McReynolds-Phasenkonstanten ist ein allgemeines Mass für die Polarität der Phase, deren Nützlichkeit aber beschränkt ist.

4. Apparatives

4.1 Injektoren

Sofern keine kontinuierliche Gaseinspülung erfolgt, wird die Probe "offline" mit einer Spritze in den Injektor überführt. Probenaufgaben aus Gasmäusen und anderen Behältnissen sind Sonderfälle.



Standardaufgabetechniken mit dem gezeigten Injektor sind Split-Splitless und das "cold-Trapping".

Um eine Überladung der Kapillare durch das Lösemittel zu verhindern, wird das Splitventil in der Regel wenige Minuten nach der Aufgabe geöffnet. Die Analyten sollten dann vollständig auf die Säule gelangt sein. Splitlos arbeitet man bei Injektion auf gepackte Säulen und im Falle der Kapillare, wenn Proben aus dem Dampfraum aufgegeben werden (Headspace-Technik zur Injektion flüchtiger Stoffe über einer schwererflüchtigen Matrix).

Beim Cold-Trapping nutzt man den Lösemittel-Effekt bei dem die im Injektor bei 250-300°C verdampften Analyten durch eine niedere Ofentemperatur am Anfang der Kapillarsäule rekondensiert werden.

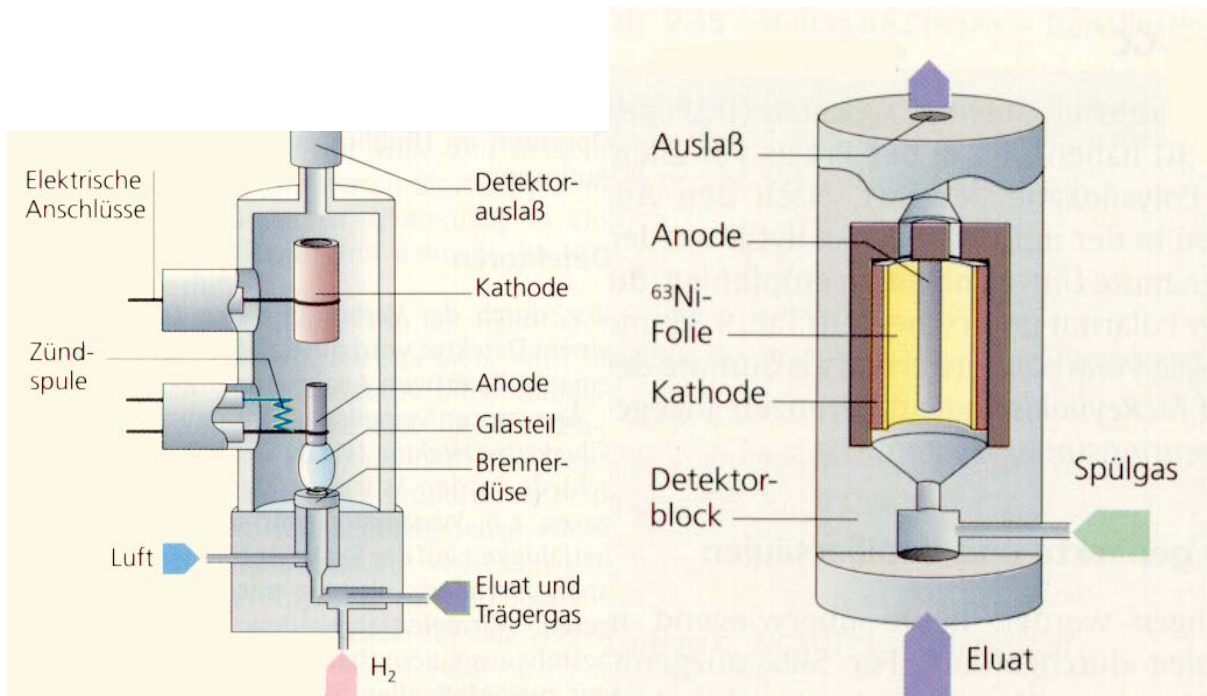
Bei der "Cold-On-Column-Injektion" verwendet man ein spezielles Aufgabeventil, das es ermöglicht, die Untersuchungslösung mit der Quarznadel der Spritze direkt in die Trennsäule zu injizieren.

4.2 Detektoren

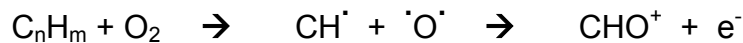
Der Flammenionisationsdetektor FID und der Elektroneneinfangdetektor ECD sind die gebräuchlichsten einfachen Detektoren in der Kapillargaschromatographie.

Schematischer Aufbau dieser Detektoren: FID

ECD



Die Signalerzeugung in einem FID kommt dadurch zustande, dass bei der Verbrennung in der Knallgasflamme beispielsweise eine organische Verbindung zunächst zu Radikalen gespalten wird und dann eine Abgabe von Elektronen erfolgt:



Die Veränderung des Stroms ergibt das beobachtete Signal.

Beim ECD emittieren die ⁶³Ni-Folien als β-Strahler Elektronen, wodurch das Spülgas (Ar/CH₄) ionisiert wird, das seinerseits Elektronen abgibt. Der auftretende elektrische Strom wird verringert, wenn in der Detektorzelle elektrophile Analyten diese Elektronen "einfangen". Zu den möglichen Mechanismen lesen Sie bitte im Vorlesungsskript nach.

Übliche, absolute Erfassungsgrenzen: ca. 1 ng beim FID, 1 pg beim ECD

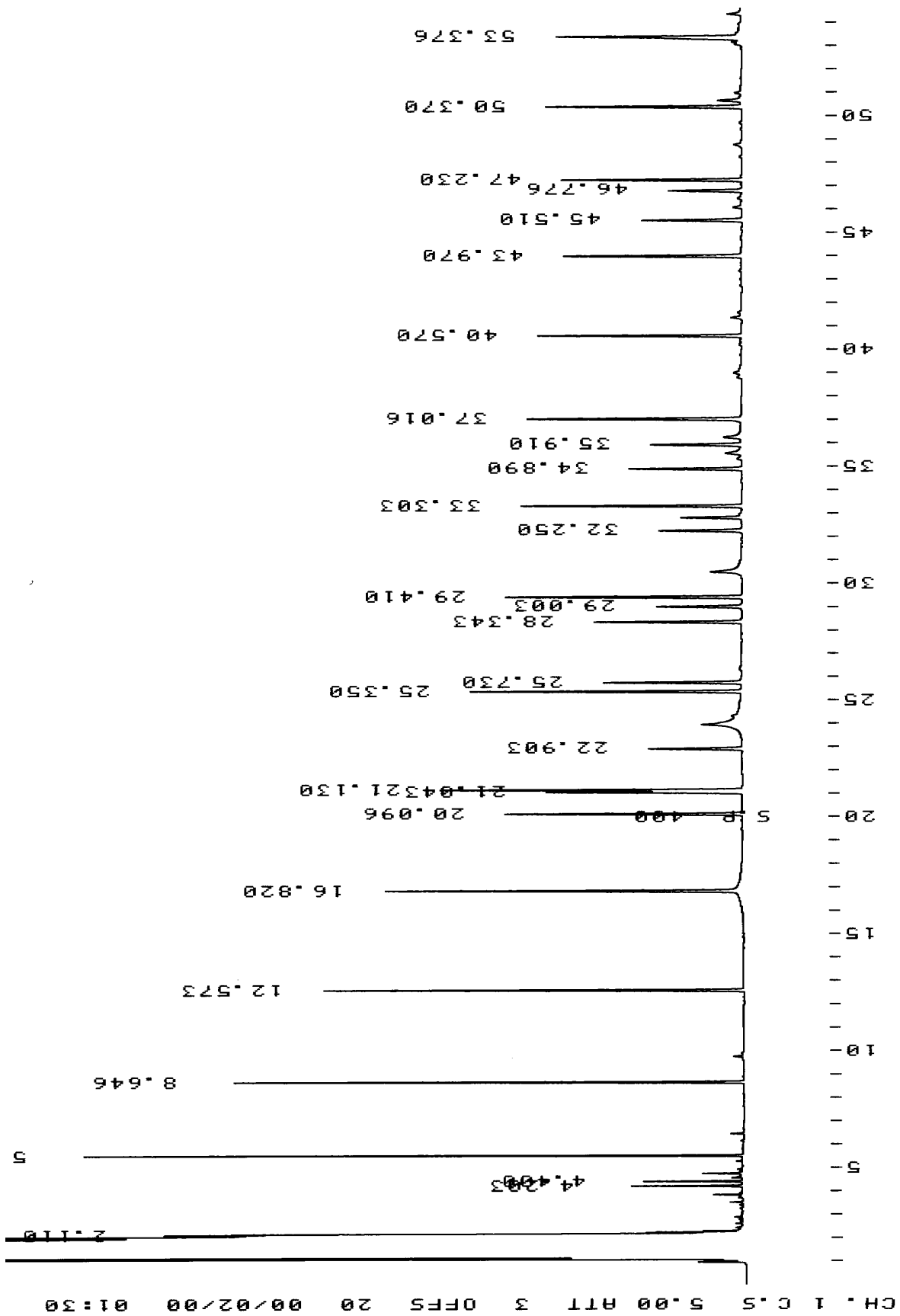
Über die Kopplung der Gaschromatographie mit anderen Detektoren siehe Aufgabe „Analytische Massenspektrometrie“.

Literatur:

- Schomburg G., "Gaschromatography" A Practical Course; Wiley VCH Weinheim, 1990
- Naumer H., Heller W.; "Untersuchungsmethoden in der Chemie" Kapitel 2 + 3, Thieme Verlag Stuttgart, 1990
- Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L. ; „Grundbegriffe und Gleichungen in der Gaschromatographie“, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1996
- Ettre L.S.: "Das Retentionsindexsystem, seine Anwendung zur Identifizierung von Substanzen und Charakterisierung von flüssigen Phasen", Teil I: Chromatographia, 6, 525, (1973) Teil II: Chromatographia, 7, 141, (1974)
Grob K.: "Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1986
- Hyver K.J., Sandra P.: "High Resolution Gas Chromatography", 3. Auflage, Hewlett-Packard, 1989
- Jennings W.G. and Nikelly J.G.: "Capillary Chromatography - The Applications", Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1991
- Sandra P.: "Basic Capillary Gas Chromatography", Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1992
- Willard Hobart H, Lynne L.M., Dean J.A., Frank A.S. Instrumental methods of Analysis; 6. Ed
Wadsworth Publishing Comp. 1988

- Evans M.B., Haken J.K., "Recent Developments in the Gaschromatographic Retention Index Scheme", Chromatogr., 472: 93-1227, (1989)
- Schreier P. Chromatographic Studies of Biogenesis of Plant Volatiles ; Hüthig Heidelberg 1984

6.1 Anhang Kapillarchromatogramm n-Alkane ab C₁₀ mit verschiedenen PAHs

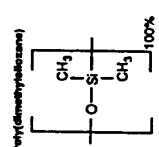
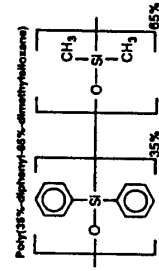
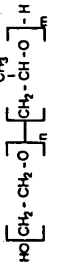
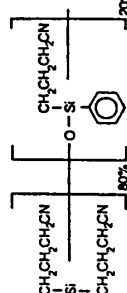
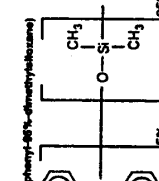
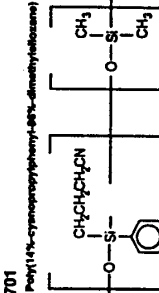
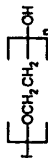
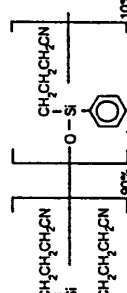
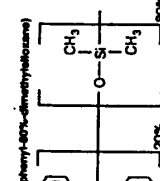
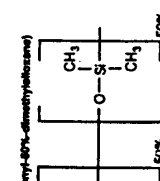
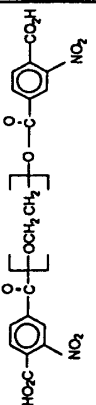
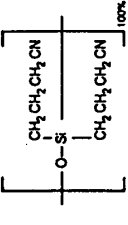


6.2 Anhang Phasen

Capillary GC Phases

Capillary GC Phases

Chemical Structures, Polarities, Operating Temperature Ranges, Chemical Compatibilities

<p>SPB-1 Poly(dimethylsiloxane)</p>  <p>Nonpolar Bonded Phase Operating Temperature Range: -60°C to 320°C Chemically compatible with water and other injection solvents. Sensitive to strong inorganic acids and bases, but stable to low levels of HCl in non-aqueous samples. Not damaged by organic acids or bases. Columns can be rinsed.</p>	<p>SPB-35 Poly(35%-diphenyl-65%-dimethylsiloxane)</p>  <p>Intermediate Polarity Bonded Phase Operating Temperature Range: subambient to 300°C Chemically compatible with water and other injection solvents. Sensitive to strong inorganic acids and bases, but stable to low levels of HCl in non-aqueous samples. Not damaged by organic acids or bases. Columns can be rinsed.</p>	<p>PAG Poly(ethylene glycol)</p>  <p>Polar Bonded Phase Operating Temperature Range: 30°C to 220°C Chemically compatible with water and other injection solvents, but solvents such as water and methanol must be vaporized before reaching the column inlet. (Avoid these solvents when using on-column injection techniques.) Sensitive to strong inorganic acids. Columns can be rinsed.</p>	<p>SP-2330 Poly(80%-biacyanopropyl-20%-cyanopropylphenylsiloxane)</p>  <p>Very Polar Nonbonded Phase Operating Temperature Range: subambient to 250°C Cyano functionality renders this phase more susceptible to damage by oxygen, moisture, and HCl than other silicone phases. Avoid solvents such as water and methanol when using on-column injection techniques. Columns should not be rinsed.</p>
<p>SPB-5 Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxane)</p>  <p>Nonpolar Bonded Phase Operating Temperature Range: -60°C to 320°C Chemically compatible with water and other injection solvents. Sensitive to strong inorganic acids and bases, but stable to low levels of HCl in non-aqueous samples. Not damaged by organic acids or bases. Columns can be rinsed.</p>	<p>SPB-1701 Poly(14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethylsiloxane)</p>  <p>Intermediate Polarity Bonded Phase Operating Temperature Range: subambient to 280°C Cyano functionality renders this phase more susceptible to damage by oxygen, moisture, and HCl than other silicone phases. Columns can be rinsed.</p>	<p>SUPELCOWAX 10 Poly(ethylene glycol)</p>  <p>Polar Bonded Phase Operating Temperature Range: 50°C to 280°C Chemically compatible with water and other injection solvents, but solvents such as water and methanol must be vaporized before reaching the column inlet. (Avoid these solvents when using on-column injection techniques.) Sensitive to strong inorganic acids. Columns can be rinsed.</p>	<p>SP-2380 Poly(60%-biacyanopropyl-10%-cyanopropylphenylsiloxane)</p>  <p>Very Polar Stabilized Phase (significantly more stable than SP-2330) Operating Temperature Range: subambient to 275°C Cyano functionality renders this phase more susceptible to damage by oxygen, moisture, and HCl than other silicone phases. Avoid solvents such as water and methanol when using on-column injection techniques. Columns should not be rinsed.</p>
<p>SPB-20 Poly(20%-diphenyl-80%-dimethylsiloxane)</p>  <p>Low Polarity Bonded Phase Operating Temperature Range: subambient to 300°C Chemically compatible with water and other injection solvents. Sensitive to strong inorganic acids and bases, but stable to low levels of HCl in non-aqueous samples. Not damaged by organic acids or bases. Columns can be rinsed.</p>	<p>SPB-50 Poly(60%-diphenyl-40%-dimethylsiloxane)</p>  <p>Intermediate Polarity Bonded Phase Operating Temperature Range: ambient to 320°C Chemically compatible with water and other injection solvents. Sensitive to strong inorganic acids and bases, but stable to low levels of HCl in non-aqueous samples. Not damaged by organic acids or bases. Columns can be rinsed.</p>	<p>Nutrol Poly(ethylene glycol) modified with nitroterephthalic acid</p>  <p>Polar Bonded Phase Operating Temperature Range: 60°C to 200°C (220°C when programmed in short-time analyses) Chemically compatible with water and other injection solvents, but solvents such as water and methanol must be vaporized before reaching the column inlet. (Avoid these solvents when using on-column injection techniques.) Sensitive to strong inorganic acids and bases. Columns can be rinsed.</p>	<p>SP-2340 Poly(biacyanopropylsiloxane)</p>  <p>Very Polar Nonbonded Phase Operating Temperature Range: subambient to 250°C Cyano functionality renders this phase more susceptible to damage by oxygen, moisture, and HCl than other silicone phases. Avoid solvents such as water and methanol when using on-column injection techniques. Columns should not be rinsed.</p>