

**Bergische Universität Wuppertal
Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik
Fachgebiet Chemische Sicherheit und Abwehrender Brandschutz**

**Analytik von organischen Brandzersetzungsprodukten mit
Hilfe der Gaschromatographie**

**Prof. Dr. R. Goertz
P. Hagemann
A. Schaberg
Laborleitung M. Henseleit**

V 4.2018.05.07

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung.....	3
2	Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie	4
2.1	Der Trennvorgang	4
2.2	Adsorption	4
2.3	Technische Grundlagen der Gaschromatographie	5
2.3.1	Aufbau eines Gaschromatographen	6
2.3.2	Trägergas.....	6
2.3.3	Probenaufgabe	7
2.3.4	Trennvorgang.....	8
2.3.5	Detektoren	8
2.4	Mathematische Grundlagen der Gaschromatographie	9
2.4.1	Bestimmung des Retentionsfaktors	9
2.4.2	Bestimmung des Selektionskoeffizienten.....	10
2.4.3	Bestimmung der chromatographischen Auflösung.....	10
2.4.4	Praktische Bestimmung der Bodenzahlen	11
3	Sicherheitshinweise.....	13
4	Versuchsdurchführung	13
4.1	Probenaufgabe	13
4.2	Qualitative Bestimmung eines unbekanntes Probengemisches.....	14
5	Aufgaben	15
5.1	Vorbereitende Fragen zur Versuchsdurchführung.....	15
5.2	Auswertung	15
6	Literaturhinweise	16

1 Einleitung

In Deutschland gibt es jährlich rund 200.000 gemeldete Brände, bei denen ca. 60.000 Personen leicht verletzt werden, 6.000 Menschen schwere Verletzungen und bleibende Schäden erleiden und etwa 600 Menschen sterben. 80 % der Brände geschehen in privaten Haushalten und der Hauptanteil der Verletzungen und tödlichen Einwirkungen ist auf die Inhalation toxischer Rauchgase und weniger auf thermische Einwirkungen wie z. B. Verbrennungen zurückzuführen.

Bei jeder Verbrennungsreaktion entstehen zahlreiche Verbrennungsprodukte. Diese lassen sich zum einen durch ihren Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig) und zum anderen anhand ihrer chemischen Zusammensetzung in organische und anorganische Produkte unterteilen. Die entstehenden anorganischen Produkte liegen größtenteils gasförmig vor. Bei der Verbrennung von organischem Brandgut (Holz, Kunststoffe, Wolle, Papier, ...) entstehen hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Kohlenstoffmonoxid. Die wichtigsten anorganischen Brandgase können Tabelle 1 entnommen werden.

Tab. 1: Häufige anorganische Brandgase in Abhängigkeit des Materials

Verbrennendes Material	Brandprodukt	Folgen
Wolle, Seide, Nylon	Ammoniak	reizt Augen und Nasenschleimhäute, Lungenödem
Polyurethan (Matratzen, Polstermöbel, Vorhänge, Teppiche)	Blausäure	schnell tödliches Atemgift
PVC (Isolation von Kabeln, Bodenbeläge)	Salzsäure	Augenverätzung, starke Lungenreizung
vollständige Verbrennung aller organischen Substanzen (schwerer als Luft)	Kohlendioxid	Schleimhaut-Reizung, Atemnot, Krämpfe, Atemstillstand
vollständige Verbrennung aller organischen Substanzen (leichter als Luft)	Kohlenmonoxid	Blutgift, Übelkeit, Kopfschmerzen, Bewusstlosigkeit, Atemstillstand

Da es durch die bei der Verbrennung freigesetzte Energie zu hohen Temperaturen kommt, liegen die meisten organischen Verbrennungsprodukte primär gasförmig vor. In Abhängigkeit ihres Siedepunktes kondensieren einige kohlenstoffhaltige schwerflüchtige Verbindungen, sobald sie die heiße Reaktionszone verlassen, und agglomerieren („Ruß“). Aus Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen bilden sich bei der Verbrennung von vielen organischen Stoffen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Anorganische Rückstände liegen in flüssigem („Schlacke“) oder festem Zustand („Asche“) vor.

Organische Verbindungen (Verbrennungsprodukte) mit ausreichend hohem Dampfdruck lassen sich gut mittels Gaschromatographie nachweisen, was Gegenstand dieses Versuches ist.

2 Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie

Mit den Begriffen „Chromatographie“ und „chromatische Trennung“ bezeichnet man Methoden zur Trennung von Substanzgemischen, die auf der Verteilung der zu trennenden Stoffe über zwei nicht miteinander mischbaren Phasen beruht. Eine dieser Phasen ist stets unbeweglich (stationäre Phase), die andere, bewegliche Phase (mobile Phase), in der das zu untersuchende Stoffgemisch gelöst ist, strömt an der stationären Phase vorbei. Entlang der stationären Phase stellt sich, über der gesamten Strecke, immer wieder ein Verteilungsgleichgewicht ein. Dieser Vorgang ist abhängig von dem Verteilungskoeffizienten und der Polarität der verschiedenen Moleküle. Infolgedessen wird die Trennstrecke (stationäre Phase) von den verschiedenen Substanzen unterschiedlich schnell zurückgelegt und es erfolgt eine Trennung. Bei der betrachteten Gaschromatographie besteht die mobile Phase aus einem Inertgasstrom, wie z. B. Helium.

Chromatographische Methoden finden in praktisch allen Bereichen der Chemie Anwendung, in denen Substanzgemische, unter Umständen auch in sehr komplizierten Matrices, qualitativ und quantitativ analysiert werden müssen.

2.1 Der Trennvorgang

Zur Durchführung einer chromatographischen Analyse muss die mobile Phase an der stationären Phase vorbeigeführt werden. Die treibende Kraft für diese Bewegung der mobilen Phase ist im Fall der Gaschromatographie ein Druckgefälle zwischen Anfang und Ende der Trennstrecke. Die in der mobilen Phase, bestehend aus Trägergas und Analyten, gelösten Stoffe werden ebenfalls an der stationären Phase vorbeibewegt. In Abhängigkeit von der Art der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und der stationären Phase kommt es zu einer Verteilung des Stoffes zwischen den beiden Phasen. Durch den Fluss der mobilen Phase wird eine ständige Erneuerung der Gleichgewichtsverteilung zwischen den Phasen erzwungen, so dass entlang der Trennstrecke eine Vielzahl solcher Gleichgewichtseinstellungen erfolgt. Durch die „bremsenden“ Wechselwirkungen der einzelnen Stoffe mit der stationären Phase ist die Wandergeschwindigkeit der Stoffkomponenten gegenüber der mobilen Phase verringert. Da aber auch Art und Stärke dieser Wechselwirkung von Stoff zu Stoff verschieden sind, wird auch die Wanderung der Komponenten unterschiedlich gebremst, so dass im Idealfall die einzelnen Substanzen des Gemisches nacheinander, d. h. zu unterschiedlichen Zeitpunkten, das Ende der Trennstrecke erreichen. Dies wird mit dem Begriff „Retention“ erfasst. Die Retention eines Stoffes ist eine charakteristische Größe, wenn alle äußeren Bedingungen konstant gehalten werden können.

2.2 Adsorption

Unter dem Begriff „Adsorption“ ist die Anlagerung eines mit der mobilen Phase herangetragenen Stoffs an der Oberfläche einer festen stationären Phase zu verstehen. Je nach Art und Stärke der Adsorptionskräfte kann zwischen physikalischer Adsorption („Physisorption“) mit Adsorption durch verhältnismäßig schwache VAN DER WAALS – Wechselwirkungen mit Adsorptionsenthalpien von

8 bis 40 kJ/mol und der chemischen Adsorption („Chemisorption“) durch Wechselwirkungen, die chemischen Bindungen ähneln und deren Adsorptionsenthalpien zwischen 80 und 600 kJ/mol liegen, unterschieden werden.

Ausmaß und Art der Ad- und Desorption hängen dabei von mehreren Faktoren ab:

1. von der chemischen Natur des zu adsorbierenden Stoffes (des Adsorbates)
2. von der chemischen Natur der stationären Phase (des Adsorbens)
3. von der Oberflächenstruktur des Adsorbens
4. von der Konzentration des Adsorbats in der mobilen Phase (bzw. dem Partialdruck in einer gasförmigen mobilen Phase)
5. von der Temperatur

2.3 Technische Grundlagen der Gaschromatographie

Das zu untersuchende Probengemisch für eine gaschromatographische Trennung muss vollständig verdampfbar sein und darf sich unter den gegebenen Temperaturen und Trennbedingungen nicht zersetzen. Diese Bedingungen begrenzen die Anzahl der mit der GC analysierbaren Verbindungen beträchtlich. Zudem existieren wegen der geringen Dichte eines Gases praktisch keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Trägergases und den ebenfalls gasförmigen Teilchen der Probenkomponenten, so dass die Art des Trägergases allenfalls einen sehr geringen Einfluss auf die Güte der Trennung hat. Gleiches gilt für die Wechselwirkungen zwischen Trägergas und stationärer Phase, die normalerweise ebenfalls vernachlässigbar klein sind.

Für die Bestimmung wird die zu analysierende Probe durch den Injektor verdampft und in die mobile Phase gebracht. Somit gelangt sie in der mobilen Phase in die Säule, die ein für das Trennproblem geeignetes Material als stationäre Phase enthält. Hierfür können gepackte Säulen oder Kapillarsäulen verwendet werden. Gepackte Säulen bestehen aus Metall oder Glas, haben einen Innendurchmesser von 2 – 8 mm und eine Länge von 1 – 10 m.

Bei Kapillarsäulen handelt es sich um gewendelte Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 0,1 – 0,5 mm und einer Länge von 10 bis 100 m. Die stationäre Phase ist als dünner Film mit einer Schichtdicke von 0,1 – 2 µm aufgebracht.

Nach der Auftrennung der Probe verlassen die einzelnen Komponenten, abhängig von der Retentionszeit, die Säule. Sie gelangen dann in einen geeigneten Detektor, der den quantitativen und qualitativen Nachweis ermöglicht.

2.3.1 Aufbau eines Gaschromatographen

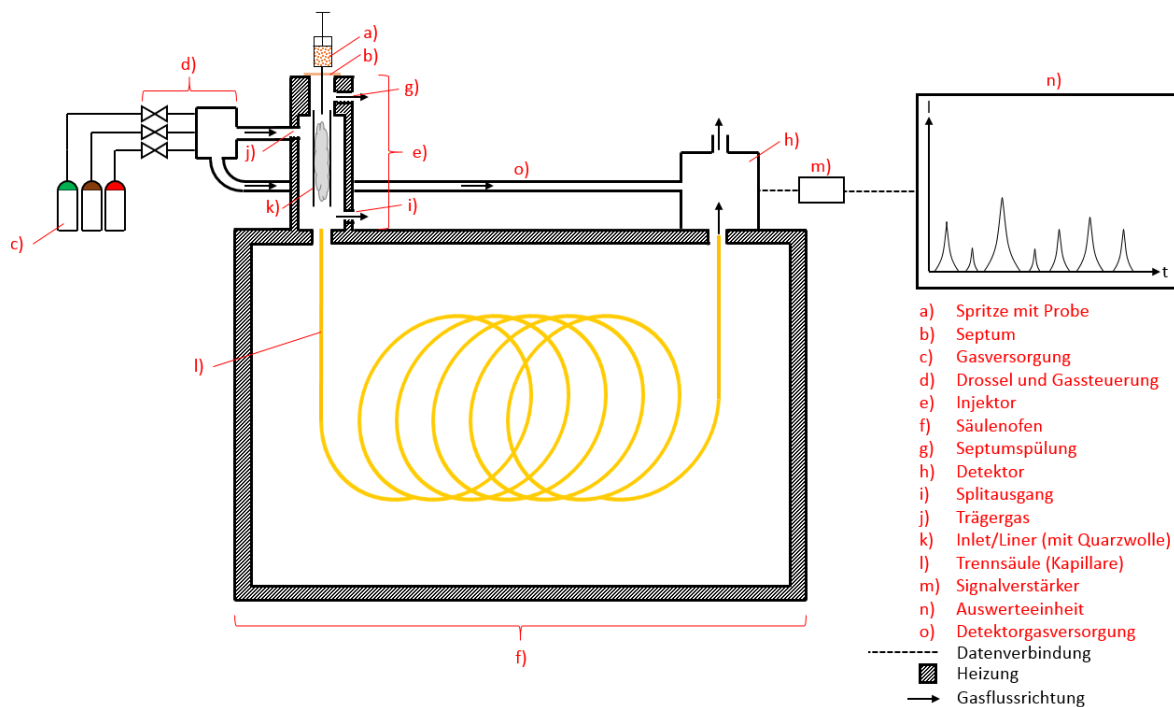


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen

Der Aufbau eines Gaschromatographen ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Probe wird über den Injektor in das Trägergas eingemischt; auf ihrem Weg durch die Trennsäule, die sich im Säulenofen befindet und dort bei einer definierten Temperatur gehalten bzw. einem Temperaturprogramm unterzogen wird, verteilt sich die Probe zwischen der Gasphase und der stationären Phase. Die aufgetrennten Substanzen verlassen die Säule und gelangen nacheinander in den Detektor.

2.3.2 Trägergas

Das Trägergas, das unter Druck durch die Säule strömt, muss bestimmte Eigenschaften besitzen, die sich nach dem vorliegenden Trennproblem und dem verwendeten Detektor richten. Es muss gegenüber dem zu trennenden Stoffgemisch und der stationären Phase inert sein. Des Weiteren sollte das Trägergas eine geringe Viskosität besitzen, um einen zu großen Druckabfall entlang der Säule zu vermeiden. Um eine Beeinflussung des Detektorsignals weitgehend auszuschließen, werden nur Gase mit hoher Reinheit verwendet. Die gebräuchlichsten Trägergase sind Wasserstoff, Helium, Stickstoff und Kohlendioxid.

Nicht zu verwechseln ist das Trägergas mit der mobilen Phase – diese besteht aus der Gesamtheit aller beweglichen Stoffe, also des Trägergases bzw. der Trägergasmischung, der Analyten und eventueller Verunreinigungen.

2.3.3 Probenaufgabe

Die Probenaufgabe erfolgt mit einer Präzisionspritze oder einem Gasdosiermodul. Bei der Probenaufgabe mit einer Spritze wird die zu untersuchende Substanz in flüssiger oder gasförmiger Form in die Spritze aufgenommen. Um eine Überlastung des Detektors zu verhindern, den Injektor nicht zu verunreinigen und die Trennleistung der Säule nicht durch Überladung herabzusetzen, liegt die aufzugebene Probenmenge bei Flüssigkeiten im μL -Bereich. Diese Flüssigkeit wird oftmals möglichst schlagartig bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C verdampft, wobei sie ihr Volumen vervielfacht. Anschließend wird die nun entstandene Gasphase in das Trägergas aufgenommen und weiter transportiert. Für Geräte mit Kapillarsäulen wird die sogenannte Split-Injektion angewendet (vgl. Abb. 2), um die Säule nicht zu überlasten. Es handelt sich hierbei um eine Teilung des Trägergasstromes, wobei nur ein definierter Anteil der Probe auf die Säule gelangt, während der Rest in einem anderen Gasstrom abgeführt wird. Die Probenmenge sollte jedoch nicht zu gering sein, um Spurenkomponenten noch nachweisen zu können. Sie muss schrittweise ermittelt werden.

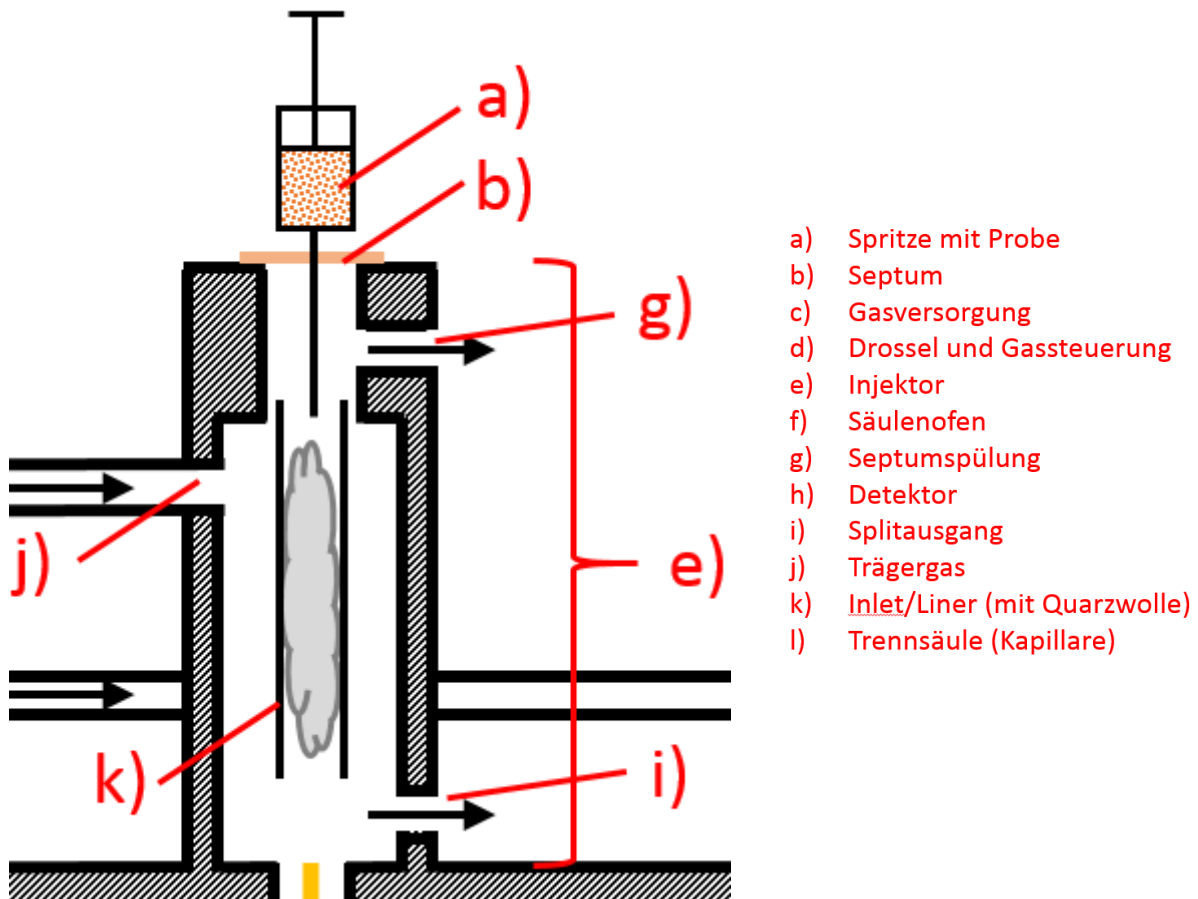


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Splitinjektors

2.3.4 Trennvorgang

Die Trennleistung der Säule ist in erster Näherung von der Zahl der sogenannten „theoretischen Böden“ abhängig. Theoretische Böden sind Trennstufen, auf denen sich die Substanz zwischen stationärer und mobiler Phase verteilen kann. Durch diesen fortwährenden Austausch aller Komponenten zwischen den beiden Phasen kommt die chromatographische Trennung zustande. Die Komponente, die die schwächsten Wechselwirkungen mit der stationären Phase hat und sich somit überwiegend in der mobilen Phase befindet (die also den kleinsten Verteilungskoeffizienten hat), wird am schnellsten eluiert („verlässt als erste die Säule“!). Die anderen Komponenten schließen sich in der Reihenfolge zunehmender Verteilungskoeffizienten an. Somit wird deutlich, dass eine Trennung von Substanzen in einem chromatischen System nur möglich ist, wenn sich die Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Substanzen voneinander unterscheiden.

Neben der Trägergasart sind auch die Säulenlänge, die Trägergasgeschwindigkeit und die Temperatur den Trennvorgang beeinflussende Faktoren. So besteht die Möglichkeit durch die Verwendung eines Temperaturprogramms (Anstieg der Temperatur = „Temperaturgradient“) während der Analyse die Retentionszeiten zu verkürzen, so dass bessere Signal/Rausch-Verhältnisse durch die Vergrößerung der Peakhöhe erzielt werden.

2.3.5 Detektoren

Der Detektor ist ein Messwandler, der beim Durchströmen der Substanzen ein Signal aufnimmt, dessen Größe in direktem Verhältnis zur Konzentration oder zum Mengenfluss der einzelnen Substanz steht. Durch den Eintritt der Substanz in den Detektor wird eine physikalische Größe verändert, die dann durch den Detektor in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Nach anschließender Signalverstärkung kann das Signal am PC verarbeitet werden. Die gebräuchlichsten Detektoren sind:

- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
- Flammenionisationsdetektor (FID)
- Elektroneneinfangdetektor (ECD)
- Massenspektrometer (MS)

Beim FID (vgl. Abb. 3) wird die Änderung der Grundionisation in einer Wasserstoffflamme gemessen. Solange dem Detektor nur Wasserstoff und Luft zugeführt werden, fließt ein schwacher konstanter Ionisationsstrom (Nullstrom). Der Ionisationsstrom entsteht durch die Bildung von Ladungsträgern, die durch ein elektrisches Feld an einer Sammelelektrode aufgefangen werden.

Das Signal des Detektors beruht auf der Ionenbildung bei der Verbrennung (Oxidation) von Substanzen, die C-C- und C-H-Bindungen besitzen. Dadurch erhöht sich die Zahl der vorhandenen Ladungsträger und somit auch der Ionisationsstrom. Die Stärke des Ionisationsstromes ist proportional zu der zugeführten Substanzmenge pro Zeiteinheit.

Der FID hat somit eine sehr hohe Empfindlichkeit für Kohlenwasserstoffverbindungen, eine geringe Ansprechzeit sowie ein kleines Totvolumen. Der lineare Bereich, in dem das Umsetzungsverhältnis Signal/Substanzmenge konstant vorliegt, ist sehr groß.

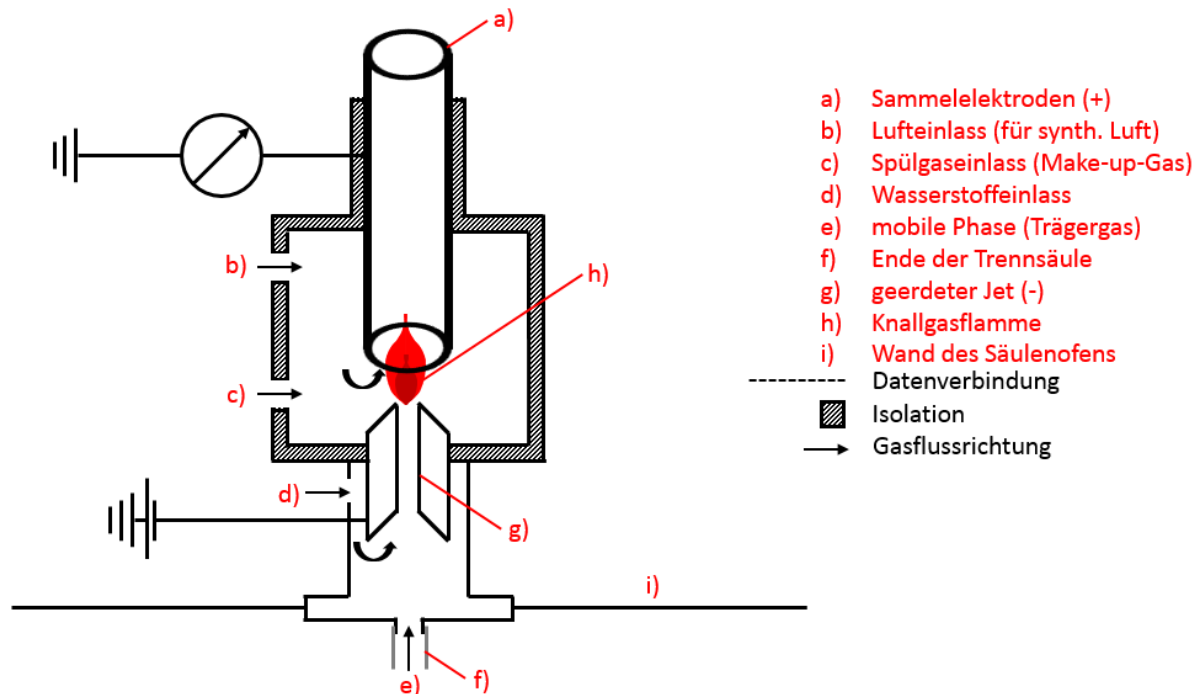


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors

2.4 Mathematische Grundlagen der Gaschromatographie

Zur Bewertung eines Chromatogramms können diverse Berechnungen durchgeführt werden, die eine erste optische Bewertung ergänzen und zudem die Trennqualität einer Säule bzw. eines Chromatogramms bestimmen können.

2.4.1 Bestimmung des Retentionsfaktors

Während des chromatographischen Prozesses befindet sich der Analyt in der mobilen und in der stationären Phase. Der Retentionsfaktor k zeigt an, wie lange sich der Analyt in der stationären Phase aufhält im Verhältnis zur Zeit in der mobilen Phase. Der Retentionsfaktor wird berechnet aus dem Quotienten der reduzierten Retentionszeit zur Durchflusszeit eines Stoffes, der von der stationären Phase nicht zurückgehalten wird (Totzeit). Für den Retentionsfaktor k findet man auch die Bezeichnungen Massenverteilungsverhältnis oder Kapazitätsfaktor.

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

2.4.2 Bestimmung des Selektionskoeffizienten

Das Retentionsverhältnis zwischen zwei im Chromatogramm benachbarten Peaks mit den Retentionsfaktoren k_1 und k_2 wird als Selektionskoeffizient oder auch Trennfaktor (α) bezeichnet und gibt die Güte einer Trennung an. Hierbei wird definitionsgemäß der erste Peak als Referenzpeak benutzt, wodurch α immer ≥ 1 wird.

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}$$

Sowohl der Trenn- als auch der Retentionsfaktor beschreiben nicht die tatsächliche Auftrennung zweier Stoffe, sondern nur deren Trennbarkeit bezüglich chemischer und physikalischer Stoffeigenschaften sowie ihren Wechselwirkungen mit der stationären Phase.

2.4.3 Bestimmung der chromatographischen Auflösung

Die Auftrennung oder Auflösung („resolution“) zweier benachbarter Peaks ergibt sich aus dem zeitlichen Abstand der Peakmaxima (Δt) und der Peakbreiten. Im Gegensatz zur Trennbarkeit wird sich hier auf die Breite eines Peaks bezogen, die sich in Folge von physikalischen Diffusionsvorgängen ergibt. Bei gleichbleibendem Trennfaktor können schlankere Peaks besser getrennt bzw. aufgelöst sein (vgl. Abb. 4).

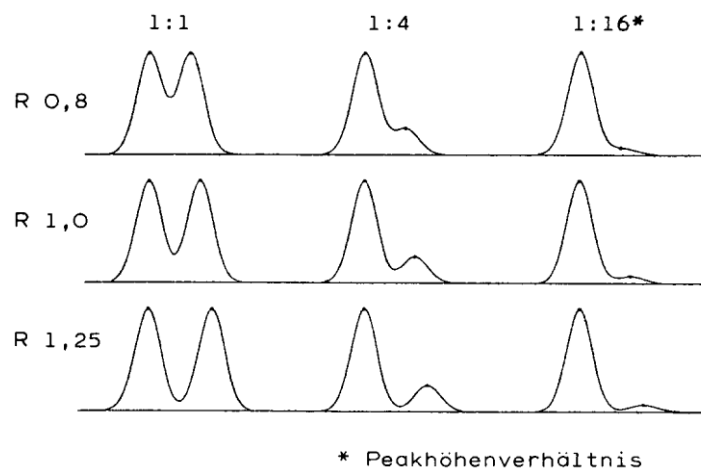


Abb. 4: Graphische Erläuterung der Auflösung eines Peak-Pärchens

Das Ziel der Chromatographie ist immer eine optimale Auflösung zu erreichen (keine maximale!), da eine Erhöhung der Auflösung immer mit höheren Analysezeiten verbunden ist. Im Allgemeinen liegt eine gute Auflösung bei R -Werten zwischen 1,0 und 1,5 vor.

Zur Bestimmung der Peakbreite (w_b) behandelt man die Peaks als Dreiecke, die durch ihre Wendetangenten gebildet werden und bestimmt die mittlere Basisbreite. Die Formel der daraus abgeleiteten Auflösung lautet:

$$R_1 = 2 \cdot \frac{\Delta t}{w_{b1} + w_{b2}}$$

Alternativ kann statt der Peakbreite (w_b) auch die Halbwertsbreite (FWHM= *Full Width at Half Maximum*, vgl. Abb. 5) verwendet werden. Hierzu wird die Peakbreite bei halber Peakhöhe gemessen und mittels folgender Formel die Auflösung berechnet:

$$R_2 = 1,18 \cdot \frac{\Delta t}{FWHM_1 + FWHM_2}$$

Der Faktor 1,18 kommt durch das Verhältnis der Halbwertsbreite zur Basisbreite einer Gaußschen Glockenkurve ($(2 \cdot \ln 2)^{0,5}$) zustande.

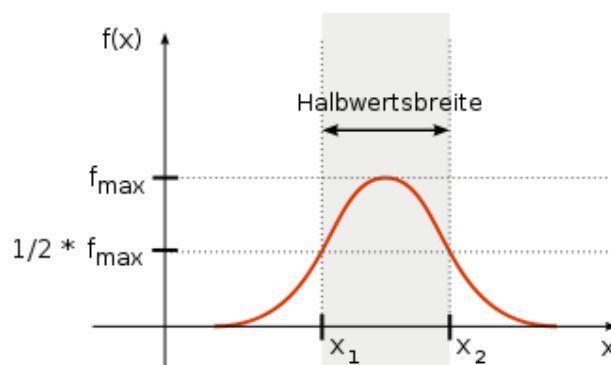


Abb. 5: Graphische Darstellung zur Bestimmung der Halbwertsbreite

Bei idealen Peaks in Form von Gaußkurven sollte sich $R_1 = R_2$ ergeben.

2.4.4 Praktische Bestimmung der Bodenzahlen

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Bodenzahlen (siehe 2.3.4) einer Säule ist die Bestimmung von Retentionszeit und Halbwertsbreite eines Peaks.

Bodenzahl N

$$N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{FWHM} \right)^2$$

Das Trennvermögen einer Säule wird auch in Form der analogen effektiven Bodenzahl (N_{eff}) angegeben. Im Gegensatz zur Bodenzahl (N) wird dazu die reduzierte Retentionszeit verwendet. Die effektive Bodenzahl ist zahlenmäßig kleiner und steht dadurch in einem realistischeren Verhältnis zur tatsächlichen Auflösung einer Säule als die zahlenmäßig sehr große Bodenzahl.

Effektive Bodenzahl

$$N_{eff} = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R - t_0}{FWHM} \right)^2$$

3 Sicherheitshinweise

Für die praktischen Arbeiten sind die Vorgaben der Gefahrstoffverordnung, die Richtlinien für Laboratorien, die Allgemeinen Unfallverhütungsvorschriften sowie die Anweisungen der Laborordnung zu befolgen.

Da für die Durchführung der Versuche der Umgang mit verschiedenen Chemikalien notwendig ist, ist für das Labor entsprechende persönliche Schutzausrüstung mitzubringen (Schutzbrille, Laborkittel).

Grundsätzlich findet vor Beginn des Praktikums eine obligatorische Sicherheitsbelehrung statt. Vor Beginn der Arbeiten hat sich jeder vor Ort über die vorhandenen Sicherheitseinrichtungen, wie Fluchtmöglichkeiten, Feuerlöscher, Notduschen, Augenspülstation und Erste-Hilfe-Einrichtungen zu informieren. Die Arbeiten sind so durchzuführen, dass eine Gefährdung der eigenen Person sowie der Kommilitonen ausgeschlossen werden kann. Hierzu sind vor Arbeitsaufnahme die entsprechenden Sicherheitsdatenblätter zu lesen und die Vorgaben bei der Durchführung zu berücksichtigen.

4 Versuchsdurchführung

Der Versuch soll einen Einblick in die Technik der Gaschromatographie, die qualitative und quantitative Untersuchung bestimmter Schadstoffe in sehr geringen Konzentrationen und die Bewertung eines Chromatogramms geben.

4.1 Probenaufgabe

Die Probenaufgabe in den Injektor ist sehr wichtig und sollte deshalb mit hoher Genauigkeit ausgeführt werden.

Die angegebenen Mengen werden mit einer Mikroliterspritze durch den Einspritzkopf injiziert. Jede Injektion ist möglichst gleich und schnell auszuführen.

Dabei ist folgendes zu beachten:

- Das Probenvolumen erst kurz vor der Messung in die Spritze aufziehen.
- Nach dem Aufziehen der benötigten Probemenge etwas Luft in die Spritze ziehen.
- Die Spritze vorsichtig durch das Septum stechen (**Beim Einstich durch das Septum ist darauf zu achten, dass die Nadel nicht verbiegt!**).
- Den Inhalt der Spritze möglichst konstant und schnell injizieren.
- Das Temperaturprogramm nach der Injektion ohne Zeitverzögerung starten.

Die letzten drei Schritte sollten in einem 3-Sekunden-Takt erfolgen in der Zählweise:

21 = Einstechen

22 = Injektion

23 = Starten des Temperaturprogrammes

Vor Beginn einer neuen Messung ist zu überprüfen, ob die Anfangstemperatur wieder erreicht ist.

4.2 Qualitative Bestimmung eines unbekanntes Probengemisches

- a) Von der Probe mit unbekannter Zusammensetzung (Hinweis: Die Probe besteht aus Aceton als Lösungsmittel und vier unbekanntes Komponenten) wird jeweils eine Menge von 1 μL eingespritzt. Es werden vier Läufe mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen durchgeführt, um die Trennung der verschiedenen Komponenten zu optimieren. Für eine erste Übersicht wird eine lineare Heizrate von 40 K/min im Temperaturbereich von 40 bis 280 °C angewendet.

Das endgültige Temperaturprogramm soll eine Gesamtdauer von 20 min nicht überschreiten und immer bis 280 °C gehen, um die Säule auszuheizen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass sich im darauffolgenden Durchlauf keine Komponenten mehr auf der Säule befinden. Für das endgültige Temperaturprogramm wird anschließend die Totzeit bestimmt (s. Aufgabe c)).

- b) Es werden die Parameter ausgewählt bei denen im Chromatogramm alle Peaks ausreichend voneinander getrennt sind. Anschließend werden je 10 μL von den zur Verfügung stehenden Stoffen (in der Regel Benzol, Toluol, Xylol, Hexan, Oktan, und Dekan) in 1 mL Aceton als Lösungsmittel gelöst und 1 μL dieser Lösung eingespritzt.
Über die Retentionszeiten können die Komponenten des unbekanntes Probengemisches ermittelt werden.
- c) Zur Bestimmung der Totzeit wird zweimal bei den oben ausgewählten Parametern Feuerzeuggas (Propan-Butan-Gemisch) eingespritzt und die Retentionszeit des ersten großen Peaks (Propan) bestimmt. Bei diesen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen kann davon ausgegangen werden, dass sie mit der Säule so gut wie keine Wechselwirkung eingehen. Nach dem Erscheinen des Propanpeaks im Chromatogramm kann der Lauf abgebrochen werden.

5 Aufgaben

5.1 Vorbereitende Fragen zur Versuchsdurchführung

Informieren Sie sich vor Beginn des Versuches über die Stoffeigenschaften (Strukturformel / Zusammensetzung, Siedepunkt, Dichte und Gefahren beim Umgang) folgender Stoffe:

- Propan
- Butan
- Hexan
- Oktan
- Dekan
- Benzol
- Toluol
- Xylol

Informieren Sie sich über die Unterschiede zwischen verschiedenen Glaskapillarsäulen mit besonderem Blick auf ihre stationäre Phase und ihrer Benennung. Im Labor wird eine HP-5MS mit 30 m Länge und einer Filmdicke von 0,25 µm verwendet.

Bringen Sie einen USB-Datenträger mit, um die Versuchsdaten nach Durchführung zwecks Auswertung zu erhalten.

5.2 Auswertung

Qualitative Bestimmung eines unbekanntes Probengemisches

- Geben Sie eine **kurze** Beschreibung der Grundlagen der Gaschromatographie sowie der Versuchsdurchführung.
- Stellen Sie die gemessenen Retentionszeiten der einzelnen Stoffe den Siedepunkten gegenüber.
Hinweis: Zur Bestimmung der Retentionszeit wird der höchste Punkt des Peaks betrachtet.
- Ermitteln Sie die Totzeit und daraus die reduzierte Retentionszeit der einzelnen Stoffe in jedem Chromatogramm.
- Bestimmen Sie nun die Zusammensetzung des unbekanntes Probengemisches.
- Ermitteln Sie den Retentionsfaktor aller Peaks und die Selektionskoeffizienten der Peaks untereinander sowie die Auflösung am Beispiel von zwei sich überlappenden Peaks.
- Wählen Sie einen Peak aus und bestimmen Sie die Bodenzahl und die effektive Bodenzahl.
- Bewerten Sie das Chromatogramm und ihre ausgewählten Temperaturprogramme hinsichtlich der errechneten Kennzahlen. Welche Schlussfolgerungen können Sie ziehen?

- Führen Sie eine Fehlerbetrachtung durch. Wie eindeutig konnten Sie das Probengemisch qualitativ bestimmen? Wo liegen die Grenzen der Gaschromatographie?

Quantitative Verhältnisbestimmung von zwei Komponenten

- Geben Sie eine kurze Beschreibung, auf welche Weise eine quantitative Bestimmung von Komponenten in einem Gemisch mit Hilfe der Gaschromatographie möglich wäre.
- Welche Fehler können bei einer quantitativen Analyse entstehen?

6 Literaturhinweise

- [1] Skoog D.A., Leary J.J.; Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen; Springer 1996
- [2] Prof. Dr. rer. Nat. Gäb, Praktikumsskript Instrumentelle Analyse, Bergische Universität Wuppertal, WS 1999/2000
- [3] Gey, Manfred H.; Instrumentelle Analytik; Springer Verlag; 2008 Berlin
- [4] Kolb, Bruno; Gaschromatographie in Bildern – Eine Einführung, Wiley VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim 1999
- [5] Rödel, Wolfgang; Wölm, Gerhard; Grundlagen der GC; VEB Verlage der Wissenschaft; Berlin 1976
- [6] Schomburg, Gerhard; Gaschromatographie; Verlag Chemie; Weinheim 1977
- [7] Kaiser, Rudolf; Chromatographie in der Gasphase; Bibliographisches Institut; Mannheim 1973
- [8] www.analytik.de
- [9] www.chemgapedia.de