

Einführung in die Chromatographie

Vorlesung WS 2007/2008

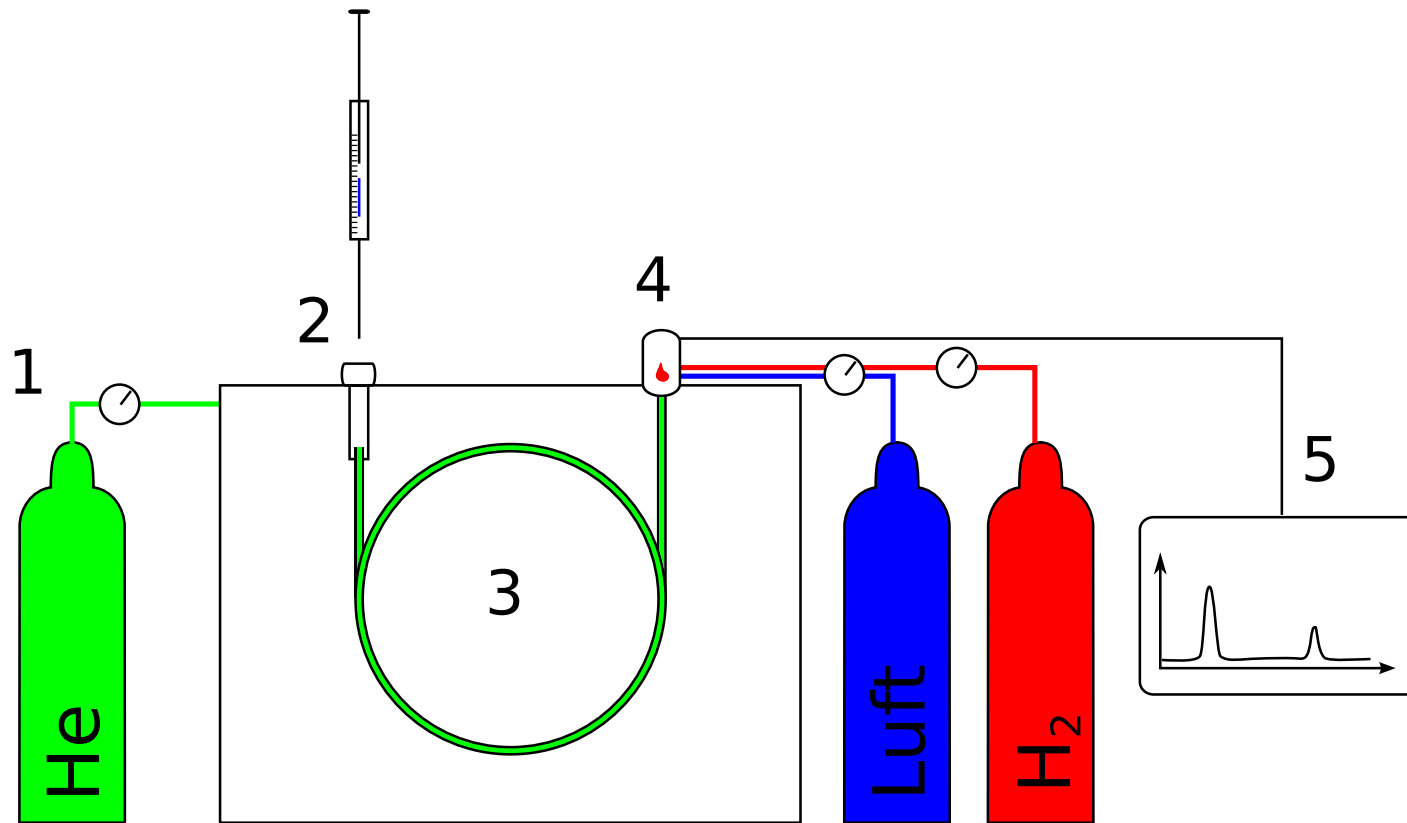
VAK 02-03-5-AnC2-1

Johannes Ranke

Programm

- 23. 10. 2007 Trennmethoden im Überblick und Geschichte der Chromatographie
- 30. 10. 2007 Thermodynamik der Stofftrennung
- 06. 11. 2007 Stofftransport und intermolekulare Wechselwirkungen
- 13. 11. 2007 Präparative Chromatographie und Dünnschichtchromatographie
- 20. 11. 2007 Kenngrößen für die Säulenchromatographie
- 27. 11. 2007 Gaschromatographie: Probenaufgabe und Trennsäulen
- 04. 12. 2007 Gaschromatographie: Detektoren und Quantifizierung**
- 11. 12. 2007 Flüssigkeits-Chromatographie: Trennsäulen und Laufmittel
- 18. 12. 2007 Flüssigkeits-Chromatographie: Gradienten und Detektoren
- 08. 01. 2008 Massenspektrometrische Detektoren
- 15. 01. 2008 Ionenchromatographie
- 22. 01. 2008 Gelpermeationschromatographie
- 29. 01. 2008 Trenntechniken für die Probenvorbereitung
- 05. 02. 2008 Beispiele aus Akademie und Praxis

Aufbau



1: Trägergas, 2: Injektor, 3: Trennsäule im Ofen,
4: Detektor (FID), 5: Signalaufzeichnung

nach Wikipedia

Varianten der Probenaufgabe

- Injektion von Gasen
- **Flüssiginjektion**
- Headspace-Sampling
- Purge-and-trap
- Solid phase microextraction (SPME)
- Thermodesorption
- Pyrolyse

Säulentypen in der GC

- Gepackte Säulen

Säulentypen in der GC

- Gepackte Säulen
- Kapillarsäulen

Säulentypen in der GC

- Gepackte Säulen
- Kapillarsäulen
 - Porous layer open tubular (PLOT)

Säulentypen in der GC

- Gepackte Säulen
- Kapillarsäulen
 - Porous layer open tubular (PLOT)
 - Wall coated open tubular (WCOT)

Flüssigkeiten als stationäre Phasen

- Kohlenwasserstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe

Flüssigkeiten als stationäre Phasen

- Kohlenwasserstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe
- Ether und Ester

Flüssigkeiten als stationäre Phasen

- Kohlenwasserstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe
- Ether und Ester
- Ionische Flüssigkeiten

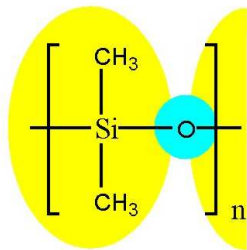
Flüssigkeiten als stationäre Phasen

- Kohlenwasserstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe
- Ether und Ester
- Ionische Flüssigkeiten
- **Polysiloxane**

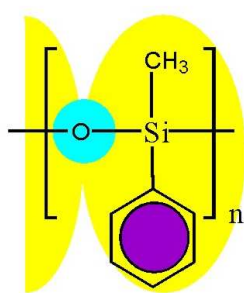
COMMON GC STATIONARY PHASES

FoL_BJ_7

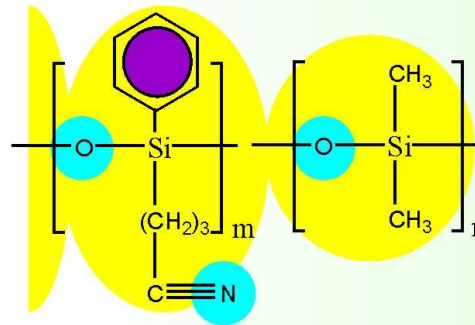
Polydimethylsiloxane



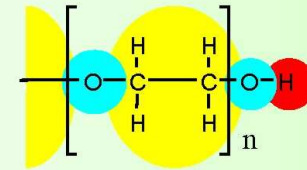
Polyphenylmethylsiloxane



6% cyanopropylphenyl-94% Polydimethylsiloxane



Polyethylene glycol
M.M. 1500-2000



Polarity

Low

Medium

Medium

High

RESTEK	RTX1	RTX50	RTX1301, RTX 624	STABILWAX, RTXWAX
J&W	DB1, DB1TH, SE30	DB17, DB17TH, DB608	DB1301, DB624	DBWAX, CARBOWAX, 20M
Supelco	SPB1, SP2100, SE30	SP2250, SPB50	SPB1301	SUPELCOWAX10,
HP	HP1, HP101	HP17, HP50+	HP1301, HP624	HP20M, INNOWAX, HPWAX
Alltech	AT1, SE30	AT50	AT624	ATWAX, CARBOWAX

Specificity, Selectivity

350°C

Temperature

220°C

Vorlesung Prof. Jastorff

Parametrisierung nach Abraham

Summe aus Wechselwirkungsbeiträgen

$$\Delta_{g1}G_i = lL + eE + sS + aA + bB + c$$

- lL Lochbildung und Dispersionskräfte
- eE Dispersionskräfte durch Polarisierbarkeit von i
- sS Dipolarität/Polarisierbarkeit von i
- aA H-Brücken mit i als H-Donor
- bB H-Brücken mit i als H-Akzeptor
- c Konstante aus der Regressionsrechnung

Selektivität von WCOT-Säulen

Material	<i>l</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>
Polydimethylsiloxan (PMS)	0.504	0	0.207	0.185
Polymethyloctylsiloxan	0.615	0	0.232	0
PMS, 5 % Diphenylsiloxan	0.513	0	0.280	0.193
PMS, 35 % Diphenylsiloxan	0.540	0	0.695	0.314
PMS, 65 % Diphenylsiloxan	0.531	0.108	0.839	0.358
PMS, 20 % Trifluoropropylmethyls.	0.464	-0.340	1.010	0.203
PMS, 14 % Cyanopropylmethyls.	0.494	-0.066	0.667	0.643
Polycyanopropylsiloxan	0.418	0	1.993	1.960
Polyethylenglycol	0.458	0.219	1.351	1.882

Poole (2003) p. 109

Gasadsorptionschromatographie

PLOT (Porous Layer Open Tubular) Säulen

Material	T_{\max}	Anwendung
Aluminiumoxid	200	Alkane, Alkene, Alkine und Aromaten von C_1 bis C_{10} , sowie halogenierte C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe
Molsieb (5A und 13X)	350	H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , Edelgase, kurzsk. Alkane, aber keine Isomerentrennung
Carbosieves	350	Anorganische Gase, sehr kurzsk. Alkane, H_2O , Formaldehyd, HS
Poröse Polymere:		
Q	310	Kohlenwasserstoffe von C_1 bis C_{10} , sauerstoff-
S	250	haltige Lösemittel (C_1 bis C_6), anorg. Gase
U	190	Thiole, Amine, Nitroverbindungen, Wasser

Poole (2003) p. 112

Detektoren in der Gaschromatographie

Literatur

Inczédy J., Lengyel T. und Urc A. M.
Compendium of Analytical Nomenclature
IUPAC (1997).

R. Buffington und M. K. Wilson
R. Vömel und J. Wendt (Übersetzer)
Detektoren für die Gaschromatographie
Hewlett Packard GmbH (1989).

C. F. Poole
The Essence of Chromatography
Elsevier, Amsterdam (2003).

Detektoreigenschaften

- Sensitivität

Detektoreigenschaften

- Sensitivität
- Selektivität

Detektoreigenschaften

- Sensitivität
- Selektivität
- Linearer Bereich

Detektoreigenschaften

- Sensitivität
- Selektivität
- Linearer Bereich
- Anwendungsbereich

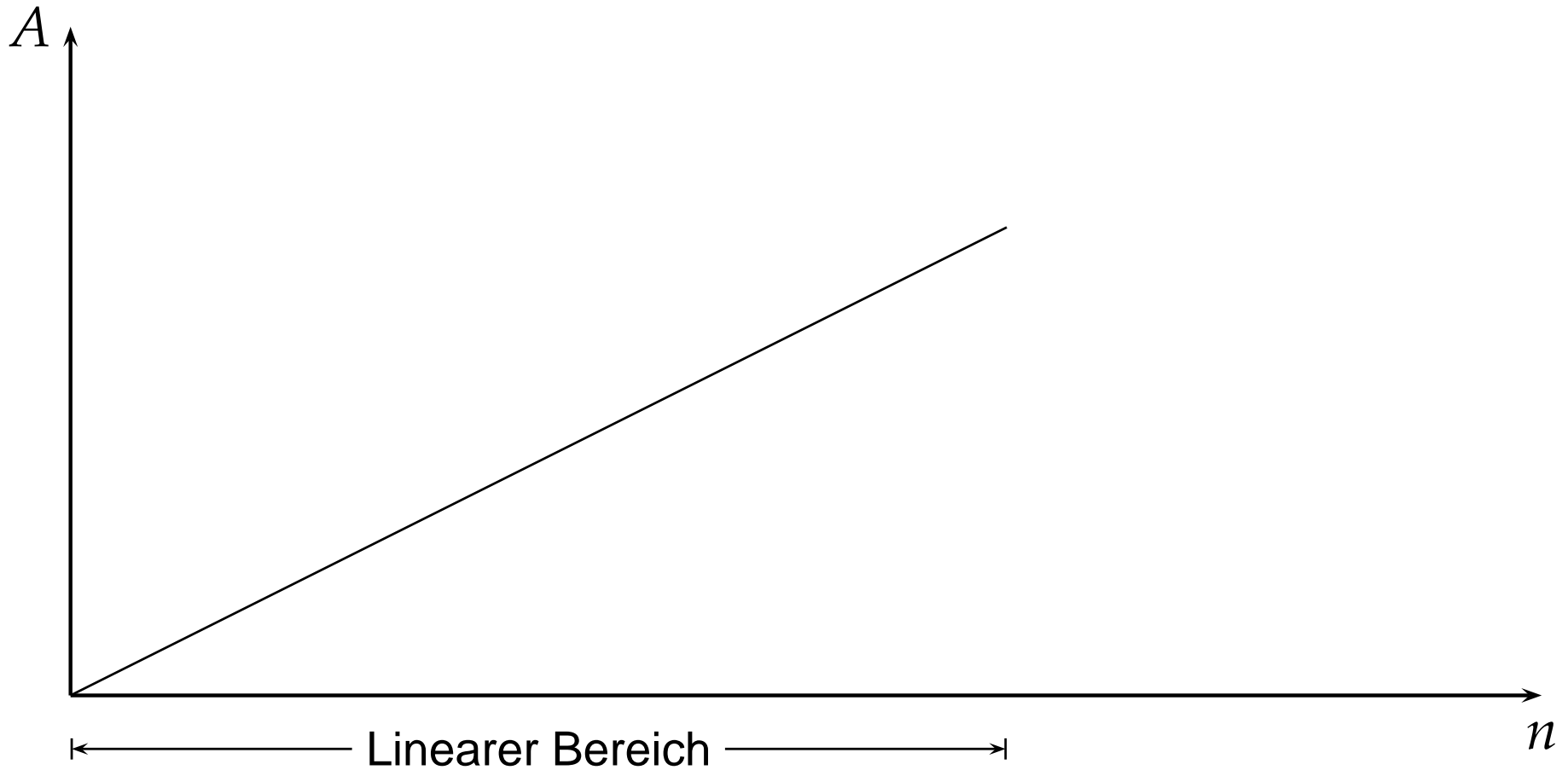
Detektoreigenschaften

- Sensitivität
- Selektivität
- Linearer Bereich
- Anwendungsbereich
- Strukturinformation

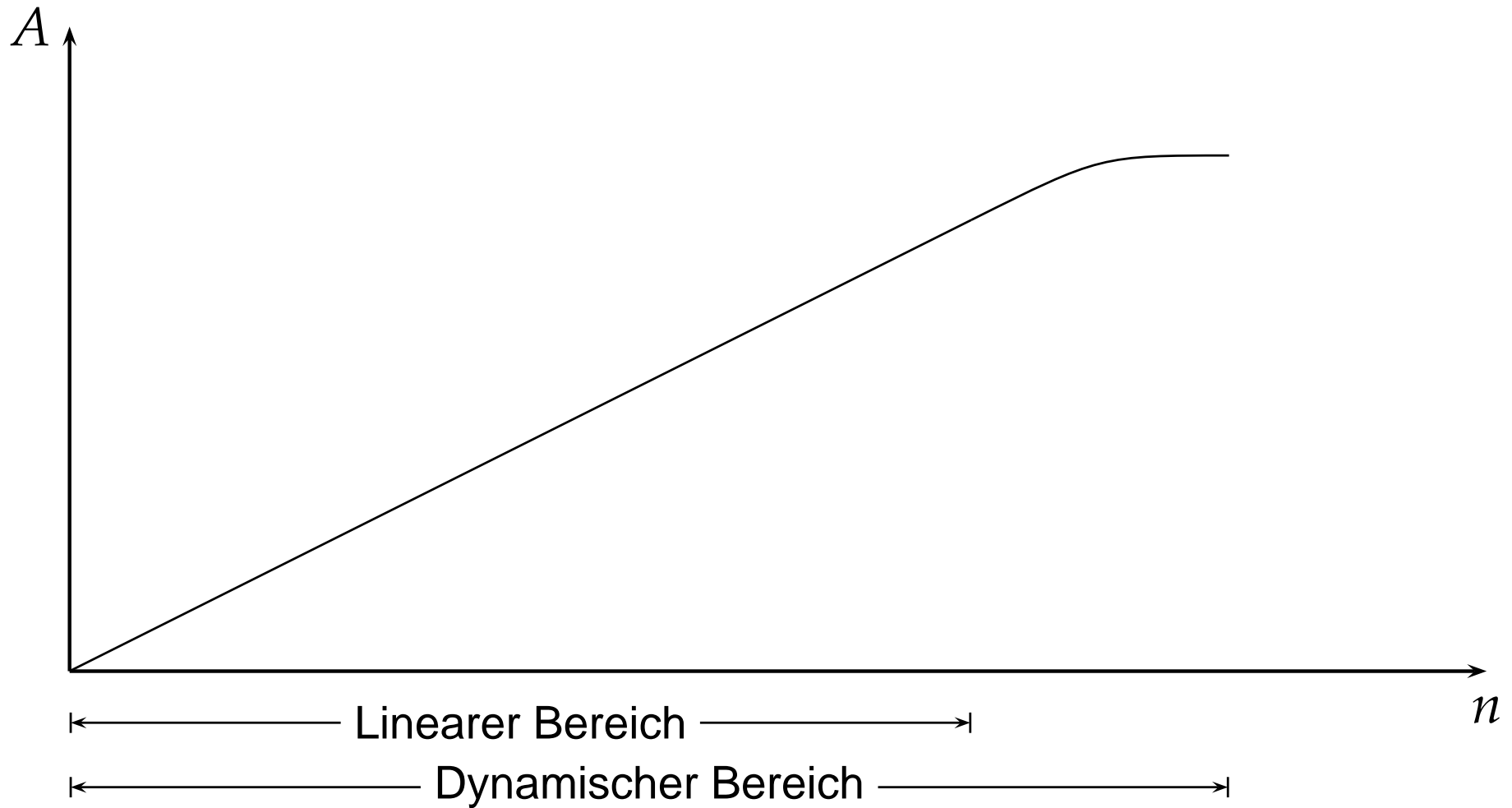
Detektoreigenschaften

- Sensitivität
- Selektivität
- Linearer Bereich
- Anwendungsbereich
- Strukturinformation
- Relative Kosten

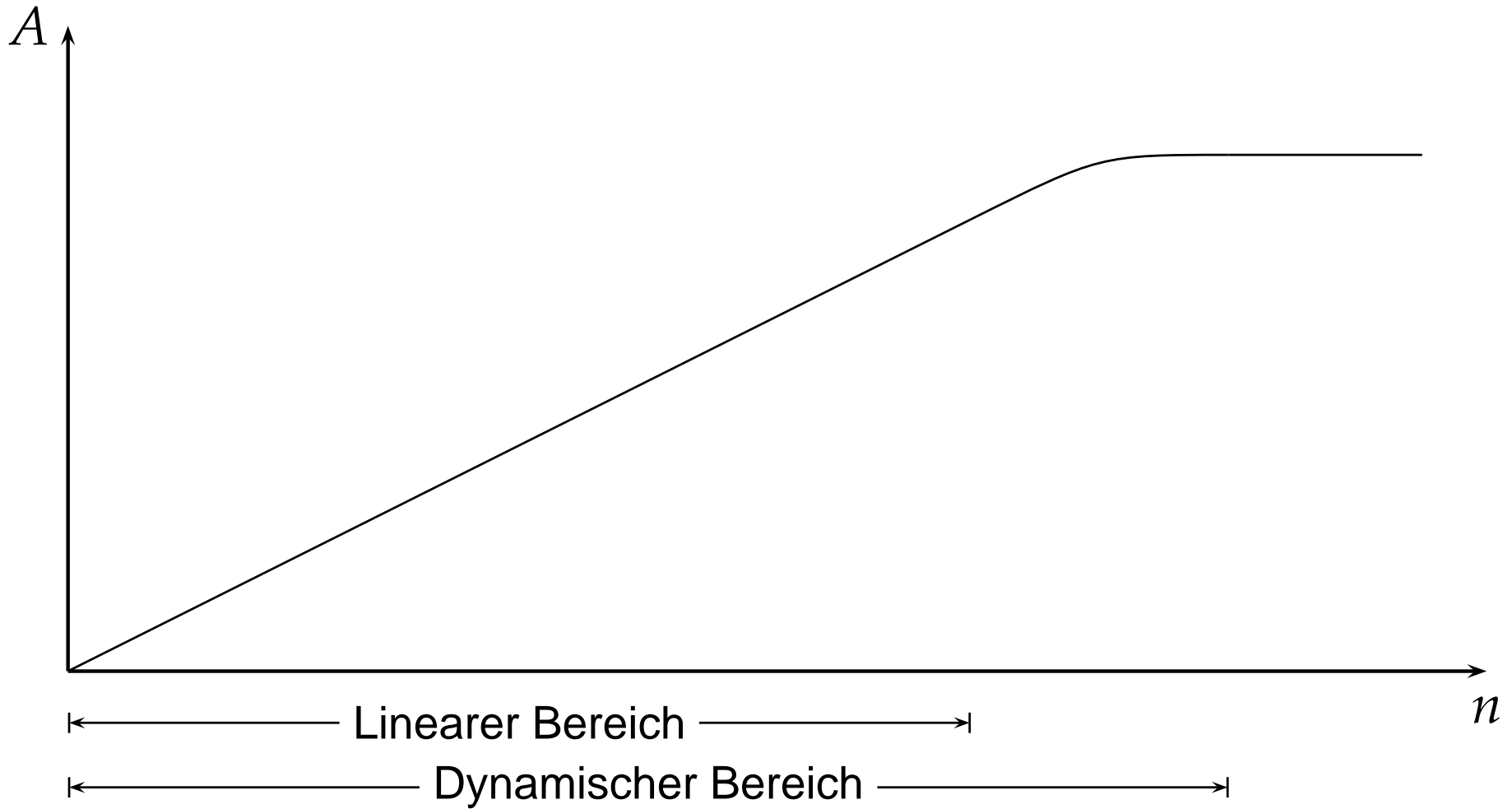
Charakteristik



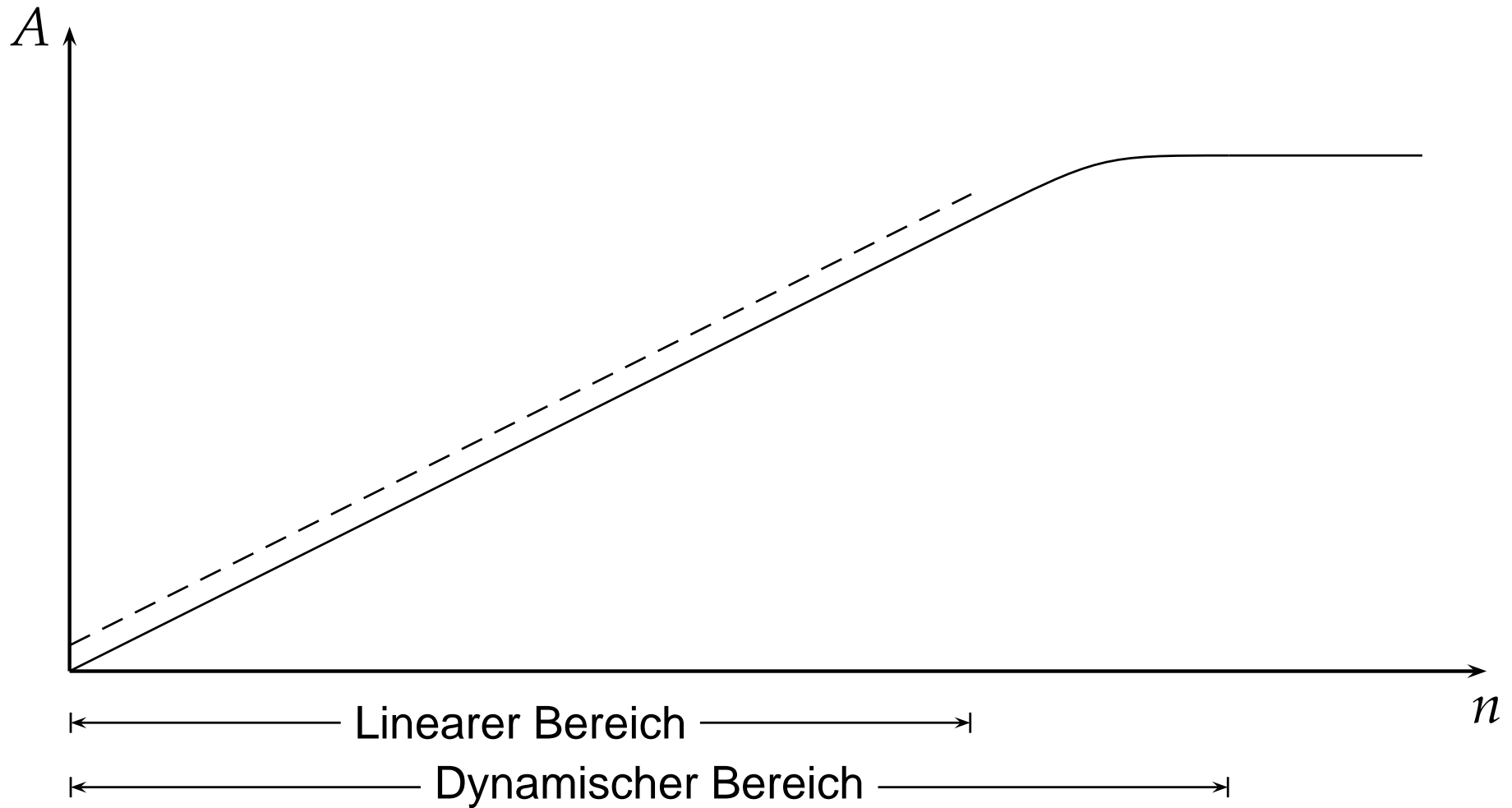
Charakteristik



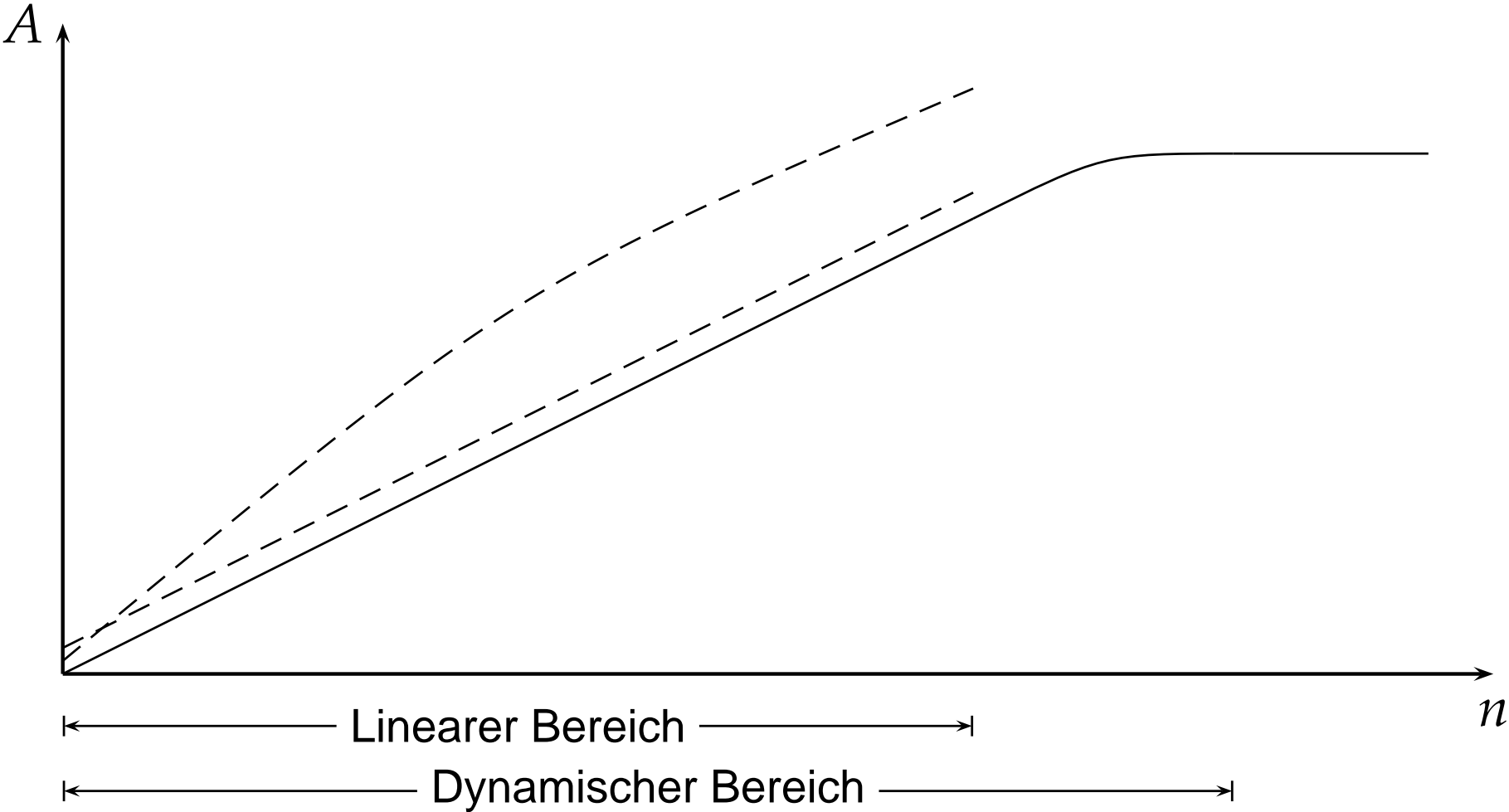
Charakteristik



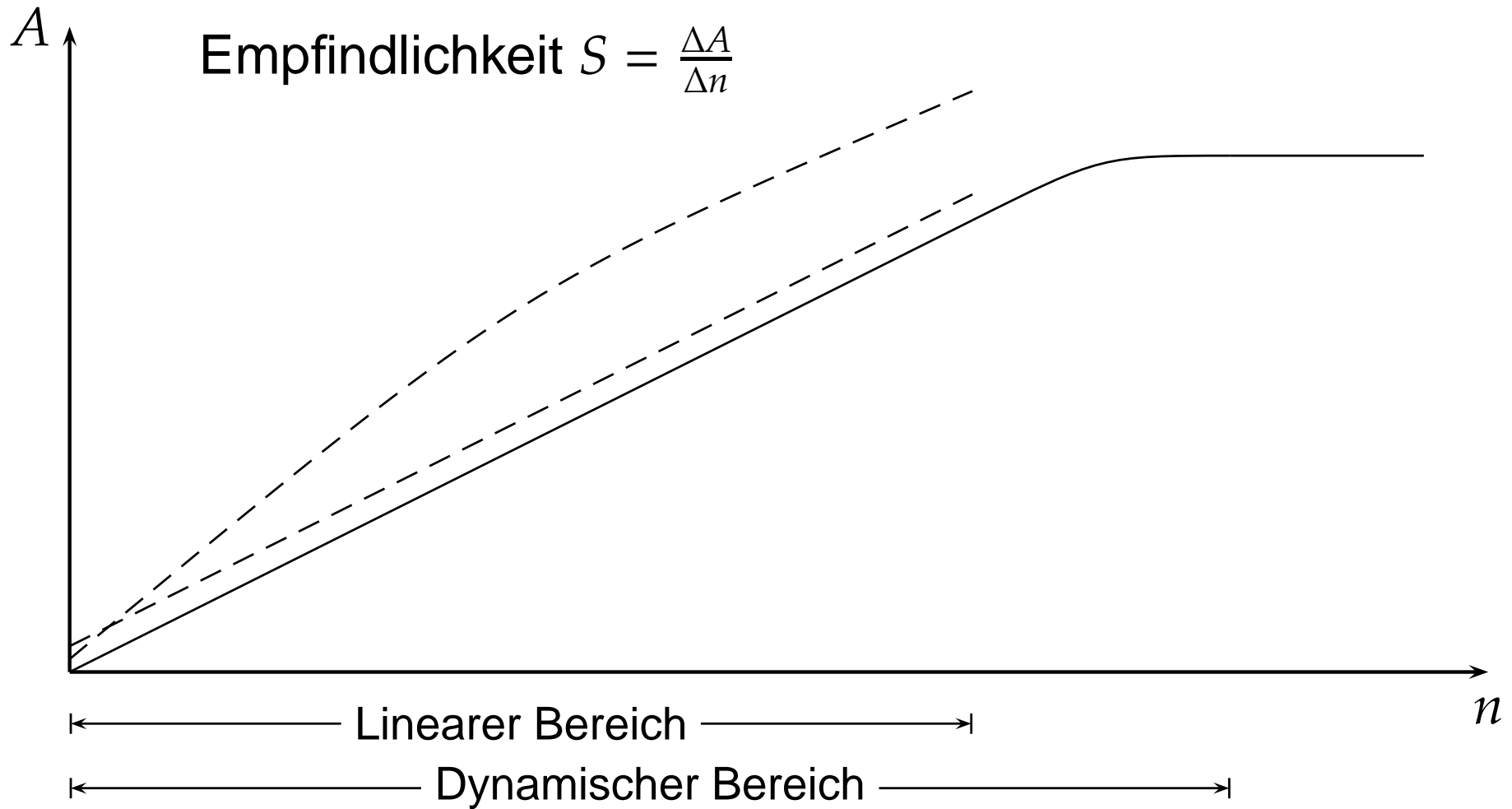
Charakteristik



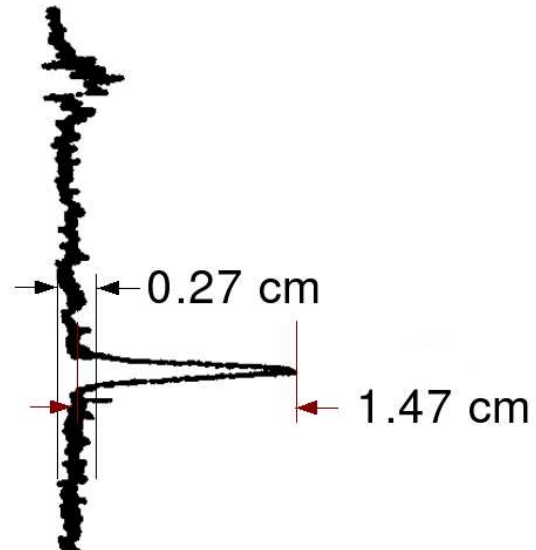
Charakteristik



Charakteristik

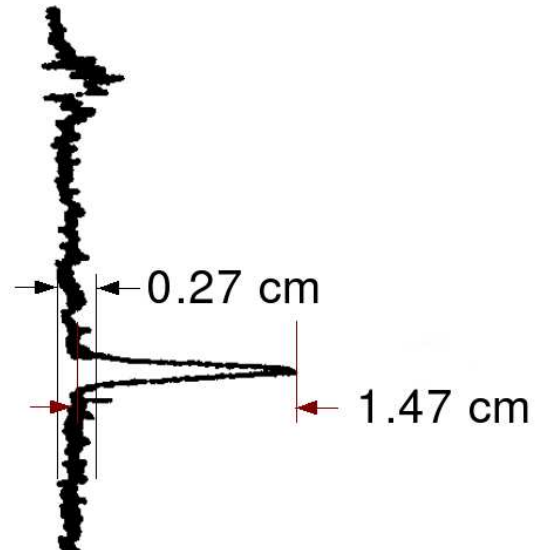


Rauschen — Noise



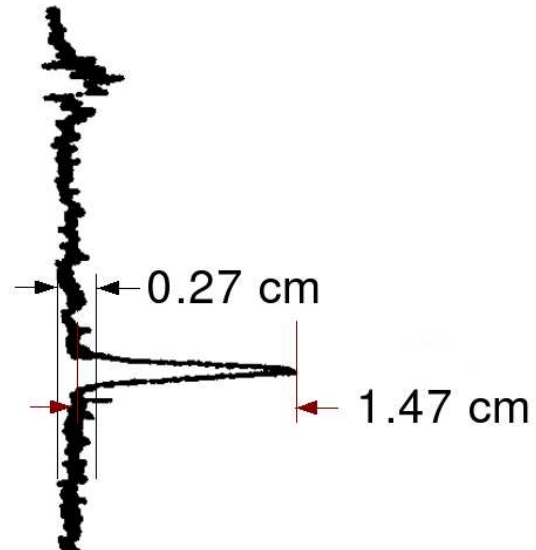
- Elektrische Stromkreise

Rauschen — Noise



- Elektrische Stromkreise
- Flussschwankungen

Rauschen — Noise



- Elektrische Stromkreise
- Flussschwankungen
- ...

Drift

- Temperaturschwankungen

Drift

- Temperaturschwankungen
- Gradientenelution

Drift

- Temperaturschwankungen
- Gradientenelution
- Kontamination der Säule

Drift

- Temperaturschwankungen
- Gradientenelution
- Kontamination der Säule
- Kontamination des Systems

Chromatographische Nachweisgrenze

- Festlegung des Minimums für das Verhältnis von Signal zu Rauschen (meist 3)

Chromatographische Nachweisgrenze

- Festlegung des Minimums für das Verhältnis von Signal zu Rauschen (meist 3)
- Quantifizierung des Rauschpegels "Peak to Peak" über ein mehrfaches der Peakbreite

Chromatographische Nachweisgrenze

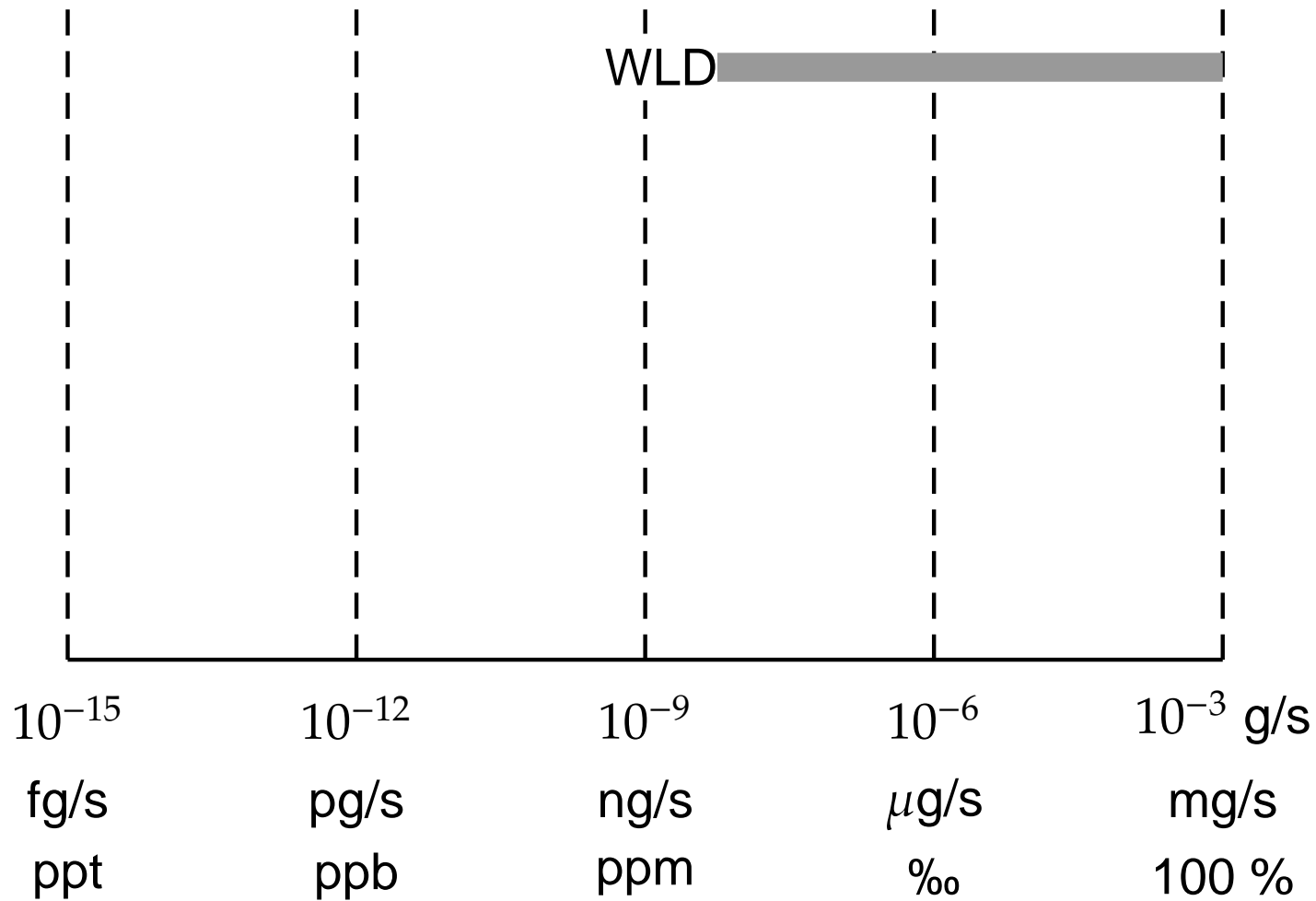
- Festlegung des Minimums für das Verhältnis von Signal zu Rauschen (meist 3)
- Quantifizierung des Rauschpegels "Peak to Peak" über ein mehrfaches der Peakbreite
- Vergleich der Signalhöhe mit dem Rauschpegel

Chromatographische Nachweisgrenze

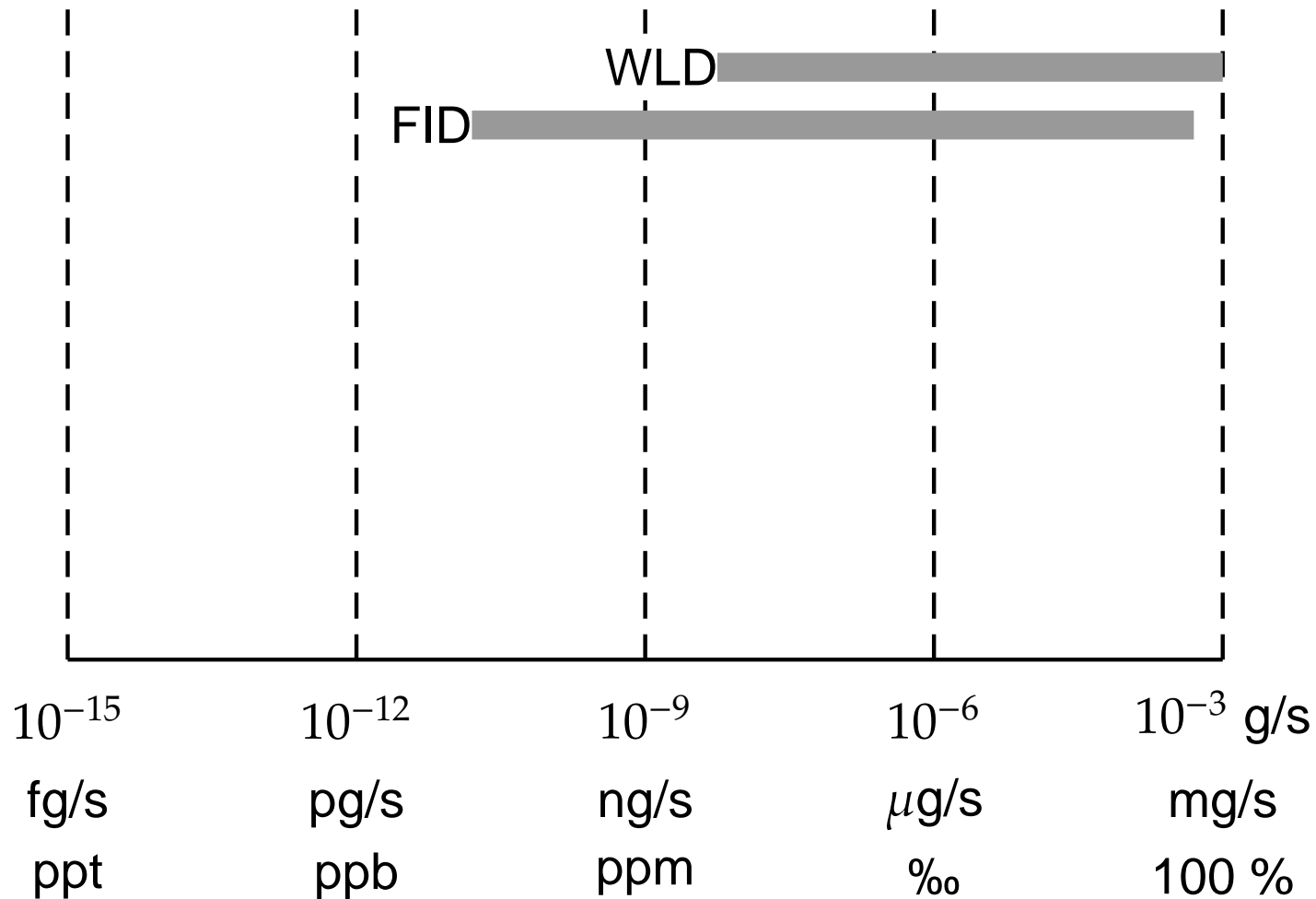
- Festlegung des Minimums für das Verhältnis von Signal zu Rauschen (meist 3)
- Quantifizierung des Rauschpegels "Peak to Peak" über ein mehrfaches der Peakbreite
- Vergleich der Signalthöhe mit dem Rauschpegel

Alternativ: Ermittlung der Nachweisgrenze aus der Kalibrationskurve

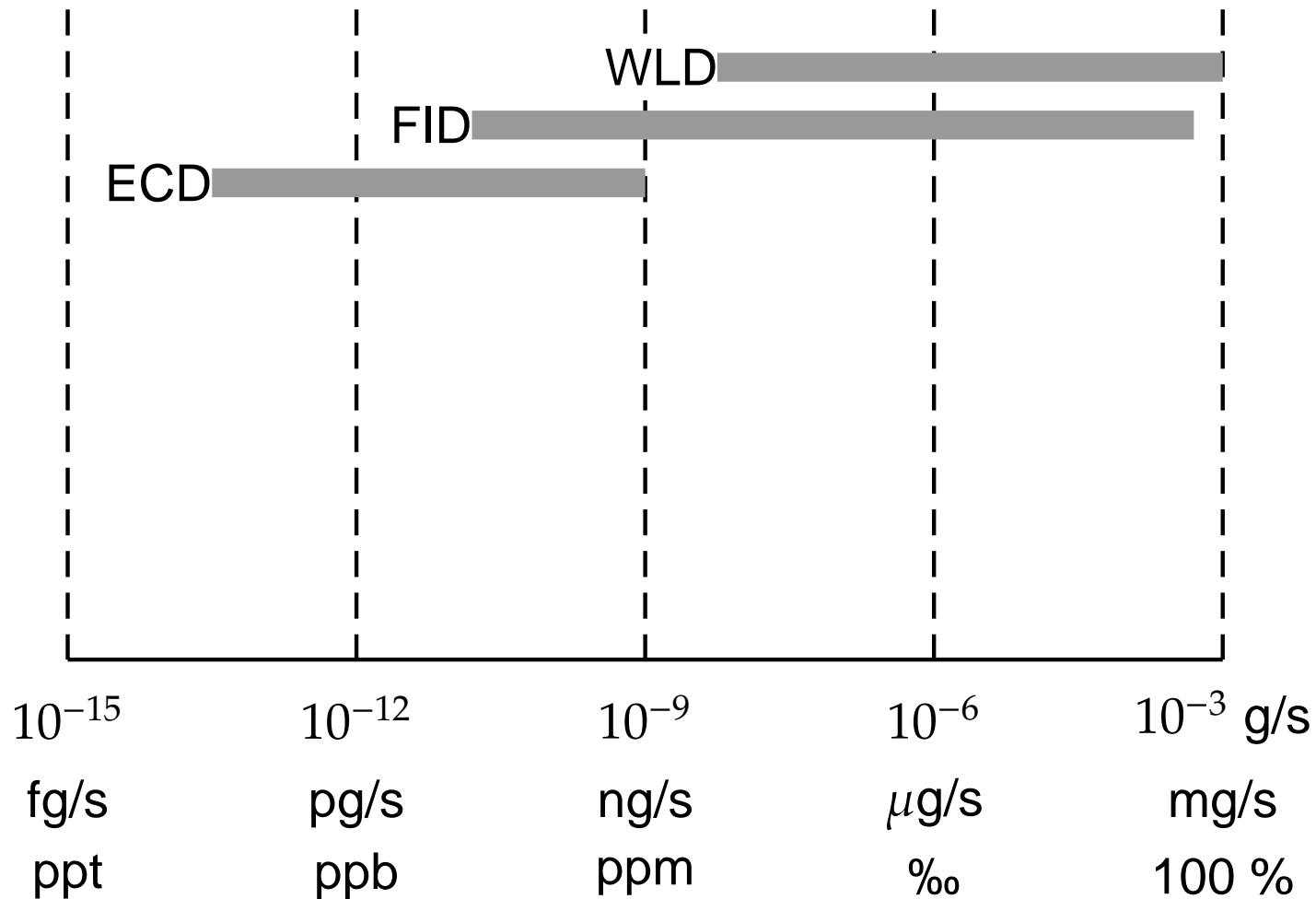
Dynamische Bereiche



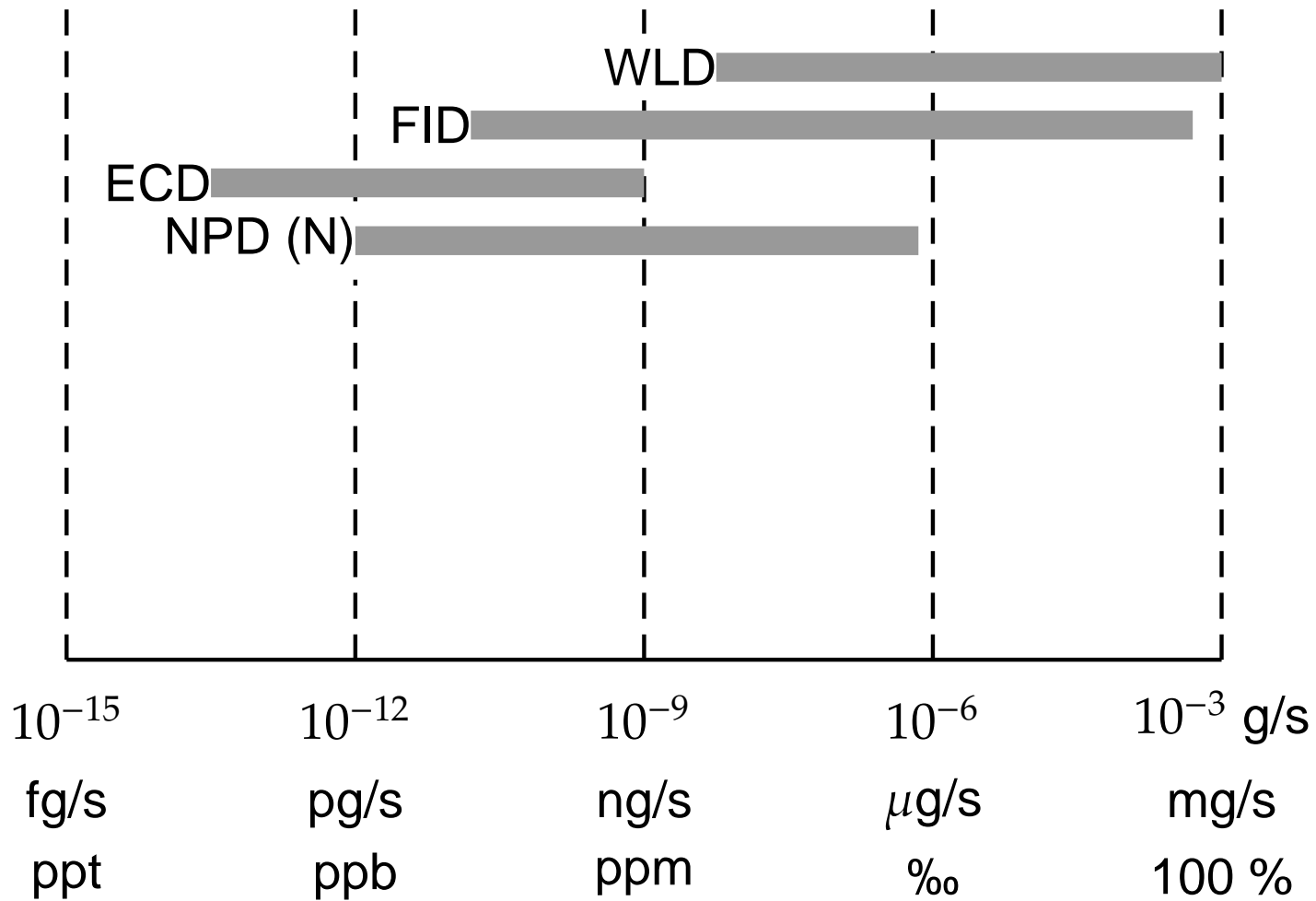
Dynamische Bereiche



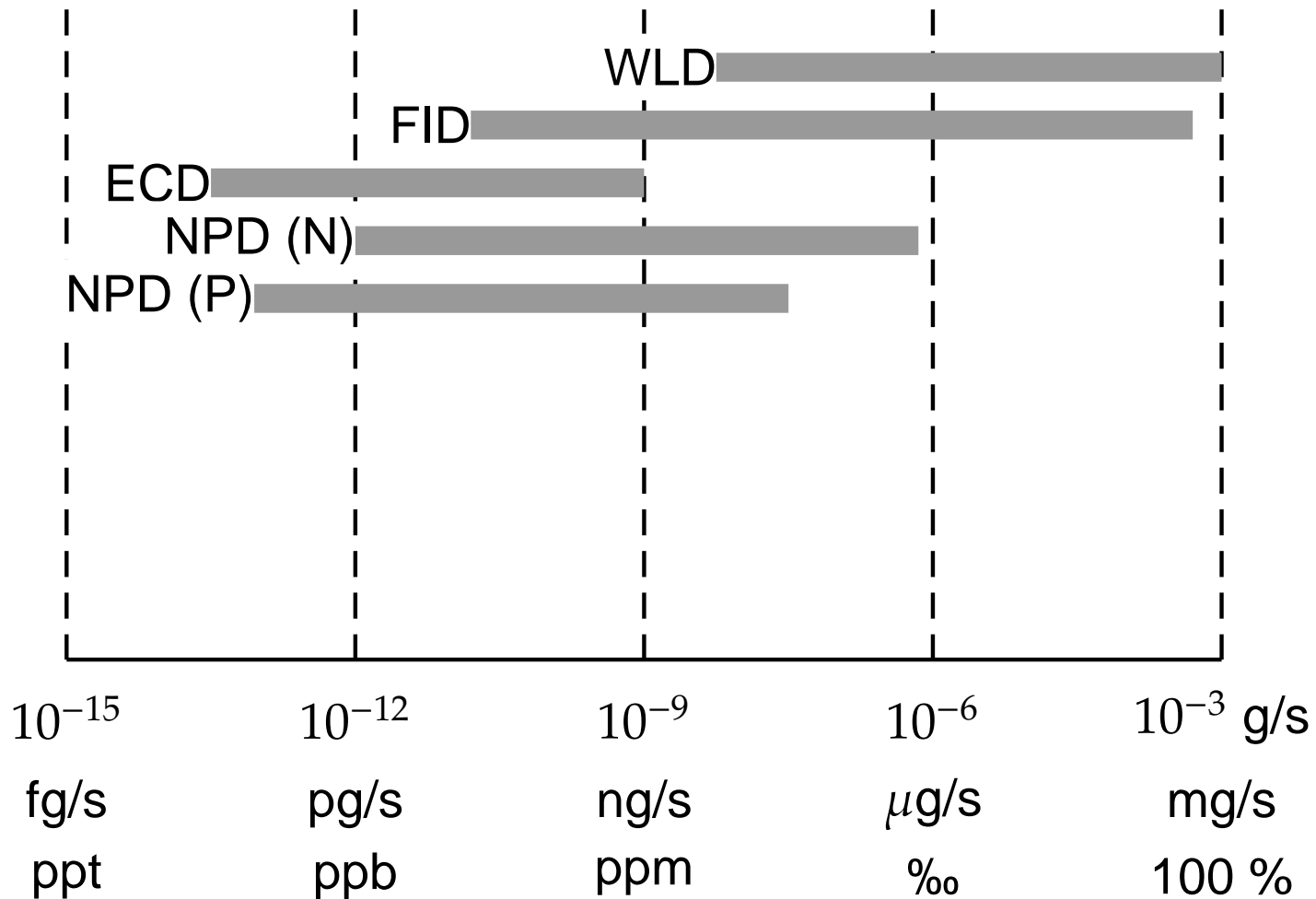
Dynamische Bereiche



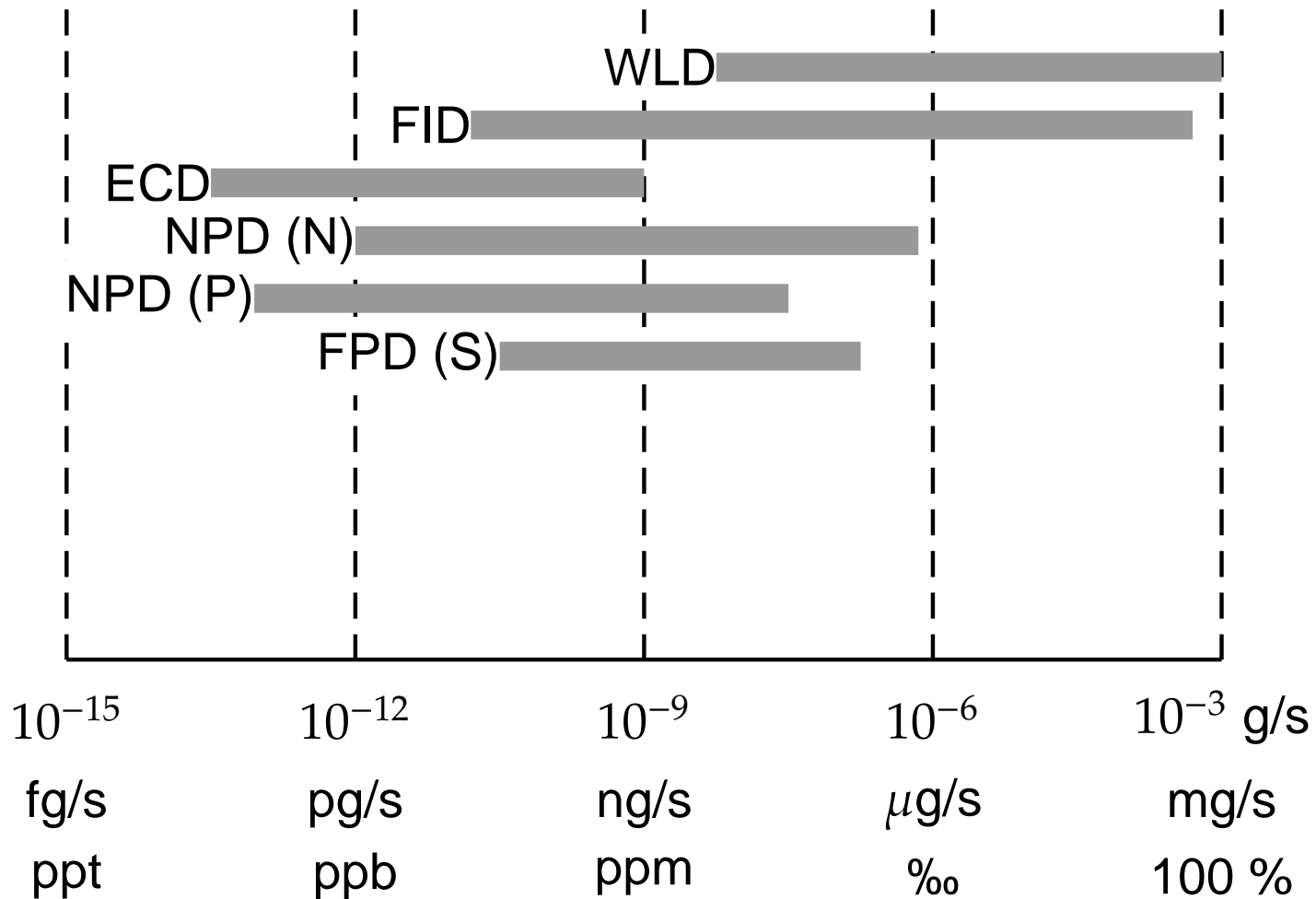
Dynamische Bereiche



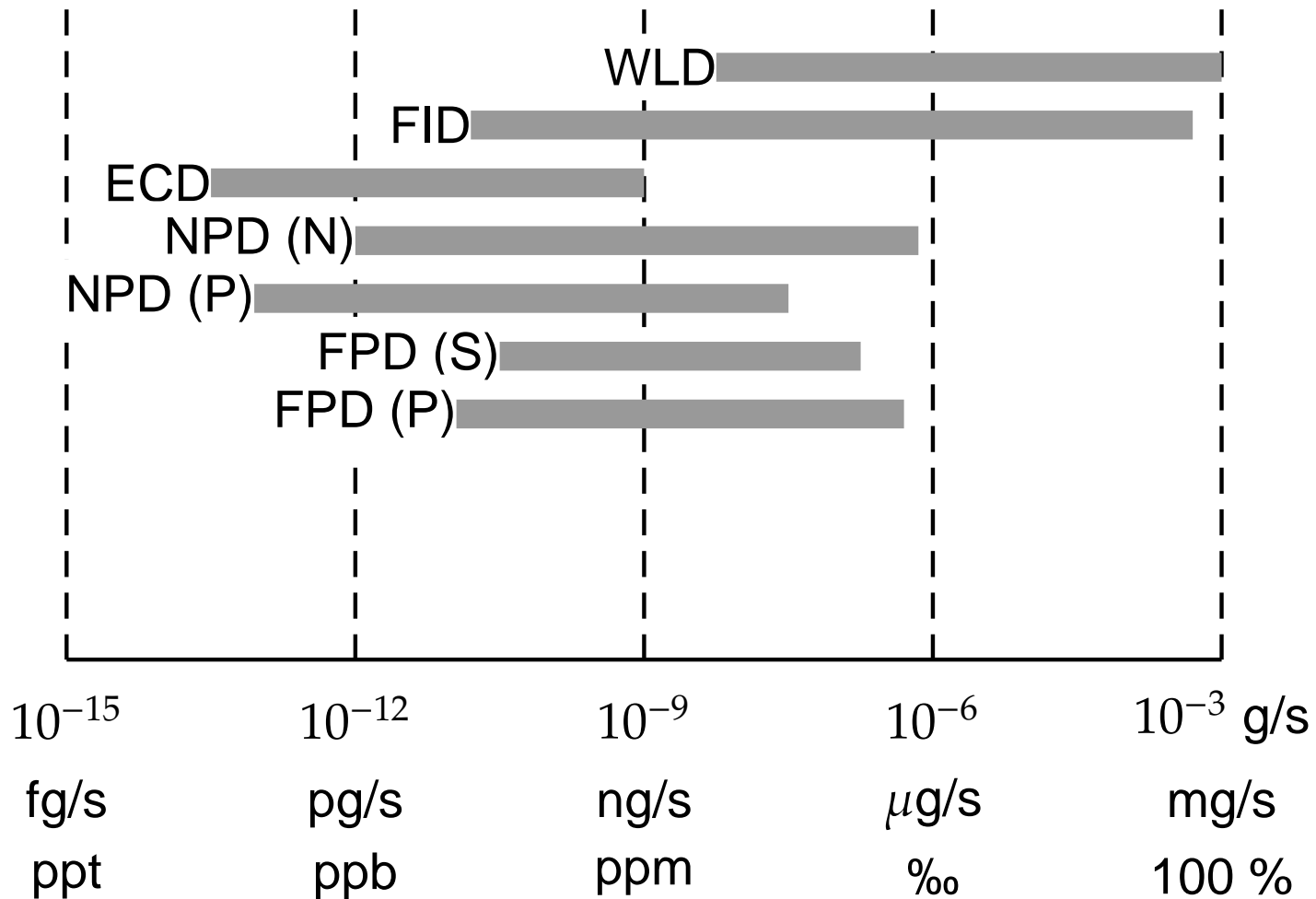
Dynamische Bereiche



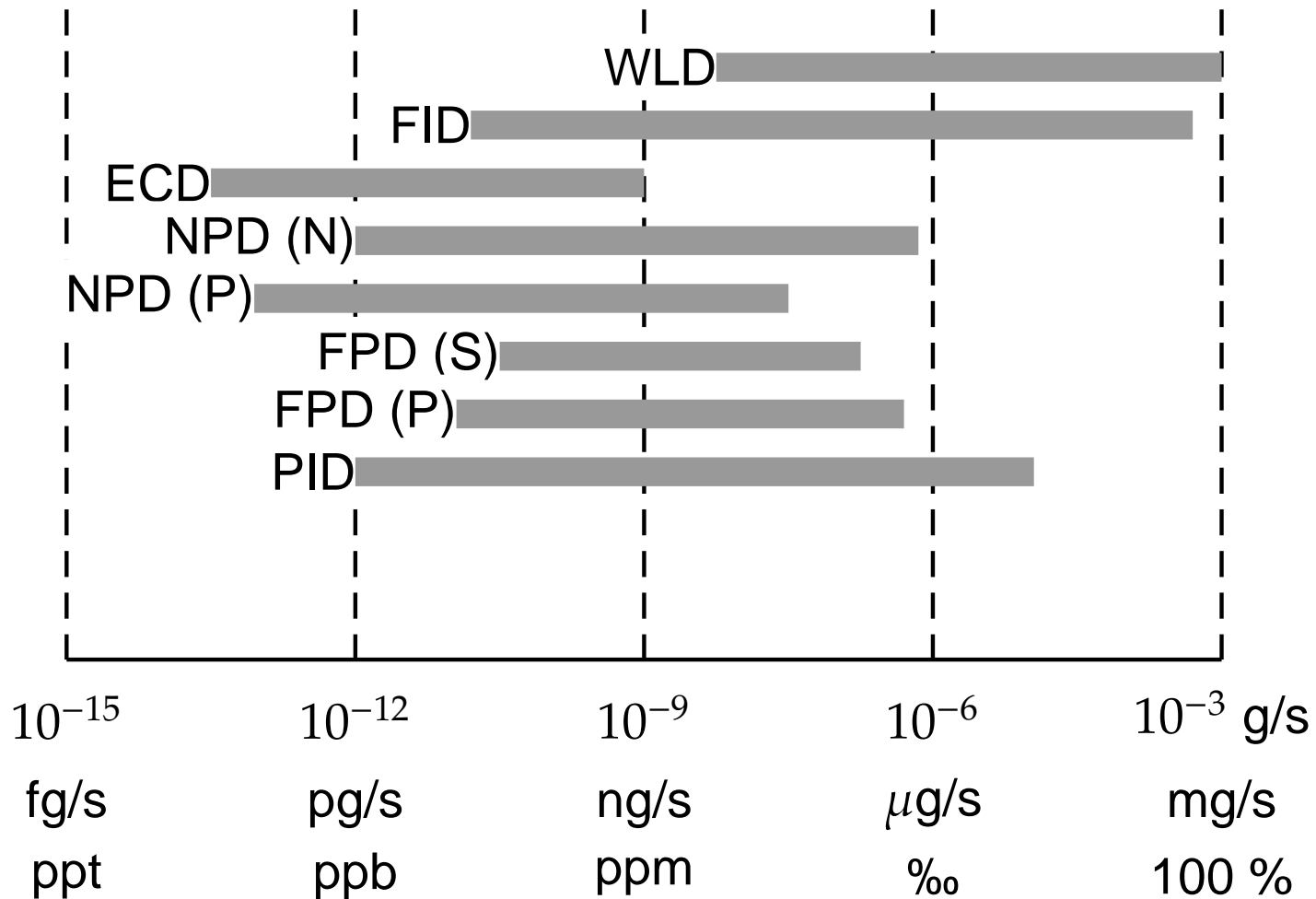
Dynamische Bereiche



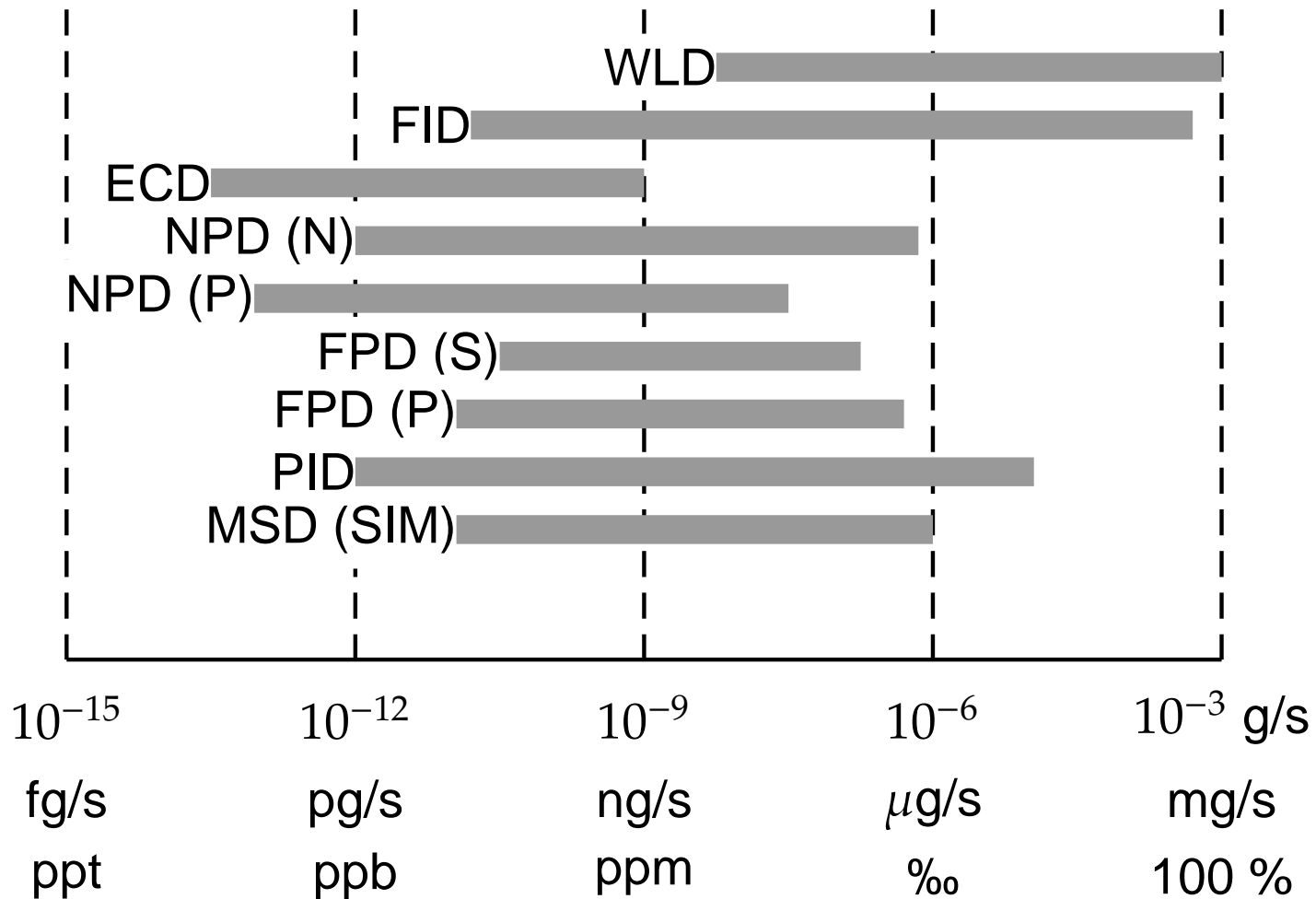
Dynamische Bereiche



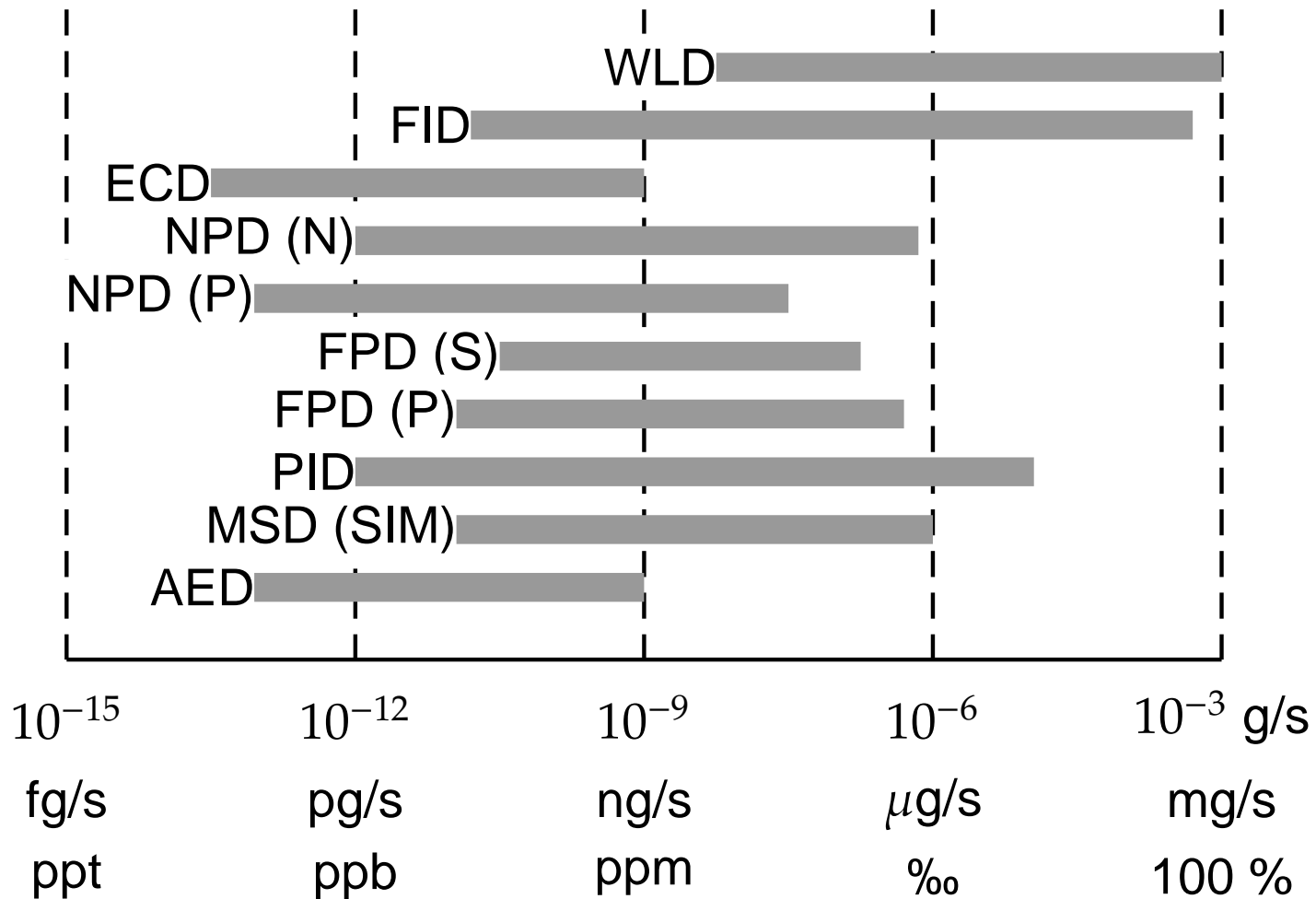
Dynamische Bereiche



Dynamische Bereiche



Dynamische Bereiche



nach Hewlett Packard, 1989

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)
- Massenflussabhängige, destruktive Detektoren:

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)
- Massenflussabhängige, destruktive Detektoren:
 - Flammenionisationsdetektor (FID)

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)
- Massenflussabhängige, destruktive Detektoren:
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)
- Massenflussabhängige, destruktive Detektoren:
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)
 - Flammenphotometrischer Detektor (FPD)

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)
- Massenflussabhängige, destruktive Detektoren:
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)
 - Flammenphotometrischer Detektor (FPD)
 - Massenselektiver Detektor (MSD)

Überblick

- Konzentrationsabhängige, nicht-destruktive Detektoren:
 - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
 - Photoionisationsdetektor (PID)
- Massenflussabhängige, destruktive Detektoren:
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)
 - Flammenphotometrischer Detektor (FPD)
 - Massenselektiver Detektor (MSD)
 - Atomemissionsdetektor (AED)

Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Der WLD (engl.: Thermal Conductivity Detector, TCD) misst die Wärmeleitfähigkeit der mobilen Phase am Säulenausgang im Vergleich zum reinen Trägergas (meist Helium).

Flussmodulierter Detektor, Zellvolumen $3.5 \mu\text{L}$, Schaltzeit 100 ms

Hewlett Packard (1989), p. 2-4

Eigenschaften WLD

Nachweisgrenze:	< 400 pg Propan/mL He ca. 25 ng s ⁻¹ bei 1 mL/min
Dynamischer Bereich:	10 ⁶
Selektivität:	universell
Typische Anwendung:	Anorganische Gase

Flammenionisationsdetektor

Der FID (engl.: Flame Ionisation Detector, FID) misst den Ionenstrom nach Oxidation der organischen Stoffe in der mobilen Phase in einer Wasserstoffflamme.

Einfaches Schema eines FID

Hewlett Packard (1989), p. 2-11

Eigenschaften FID

Nachweisgrenze:	10 - 100 pg, je nach Struktur bzw. $< 1 \text{ pg C s}^{-1}$
Dynamischer Bereich:	10^7
Selektivität:	Organische Substanzen
Ausnahmen:	COH_2 , hoch halogenierte
Typische Anwendung:	Serienanalysen, Reinheit

Fragmentkonstanten FID

Atom	Typ	Effektive C-Atome
C	aliphatisch	1.0
C	aromatisch	1.0
C	olefinisch	0.95
C	Carbonyl	0
C	Carboxyl	0
C	Nitril	0.3
O	Ether	-1
O	primärer Alkohol	-0.5

Scannion and Willis, *J Chromatogr Sci* **23** (1985) 333

Elektroneneinfangdetektor

Der ECD (engl.: Electron Capture Detector) misst die Abschwächung des Elektronenflusses, der durch die Ionisierung des Trägergases durch β -Strahlung entsteht. Elektronegative Spezies fangen dabei entstehende thermische Elektronen ein.

Einfacher ECD mit ^{63}Ni -Quelle, Temperaturlimit ca. 400 °C

Hewlett Packard (1989), p. 2-23

Eigenschaften ECD

Nachweisgrenze:	0.05 bis 1 pg ca. 0.1 pg Cl s ⁻¹
Dynamischer Bereich:	10 ⁴
Selektivität:	Gasphasenelektrophile
Typische Anwendung:	Spurenanalytik Chlororganika

Responsefaktor

$$f_i = \frac{A_i m_{st}}{A_{st} m_i}$$

f_i Responsefaktor der Substanz i

A_i Peakfläche der Substanz i

A_{st} Peakfläche des Standards (oft Benzol)

m_i Masse der Substanz i

m_{st} Masse des Standards

Responsefaktoren ECD

Chemische Gruppe	f_i
Kohlenwasserstoffe	1
Ether, Ester	10
Aliphatische Alkohole, Ketone, Amine, mono-Cl, mono-F	100
Mono-Br, di-Cl und di-F	1000
Anhydride und tri-Cl	10 000
Mono-I, Di-Br, poly-Cl und poly-F	100 000
Di-I, tri-Br, poly-Cl und poly-F	1 000 000

Stickstoff-Phosphor-Detektor

Der NPD misst den Strom thermischer Ionen, die in einer Wasserstoffflamme in Anwesenheit einer Alkalisalzperle gebildet werden.

Einfaches Schema eines NPD

Hewlett Packard (1989), p. 2-31

Eigenschaften NPD

Nachweisgrenze:	0.4 - 10 pg N-haltige 0.1 - 1 pg P-haltige Verb.
Dynamischer Bereich:	10^4
Selektivität:	N- und P-haltige org. Stoffe
Ausnahmen:	N_2 , NH_4
Typische Anwendung:	Pestizidanalyse, klinische Chemie

Flammenphotometrischer Detektor

Der FPD beruht auf der Chemolumineszenz schwefel- und phosphorhaltiger Kohlenwasserstoffe sowie anderer, z.B. organometallischer Verbindungen in einer Wasserstoffflamme.

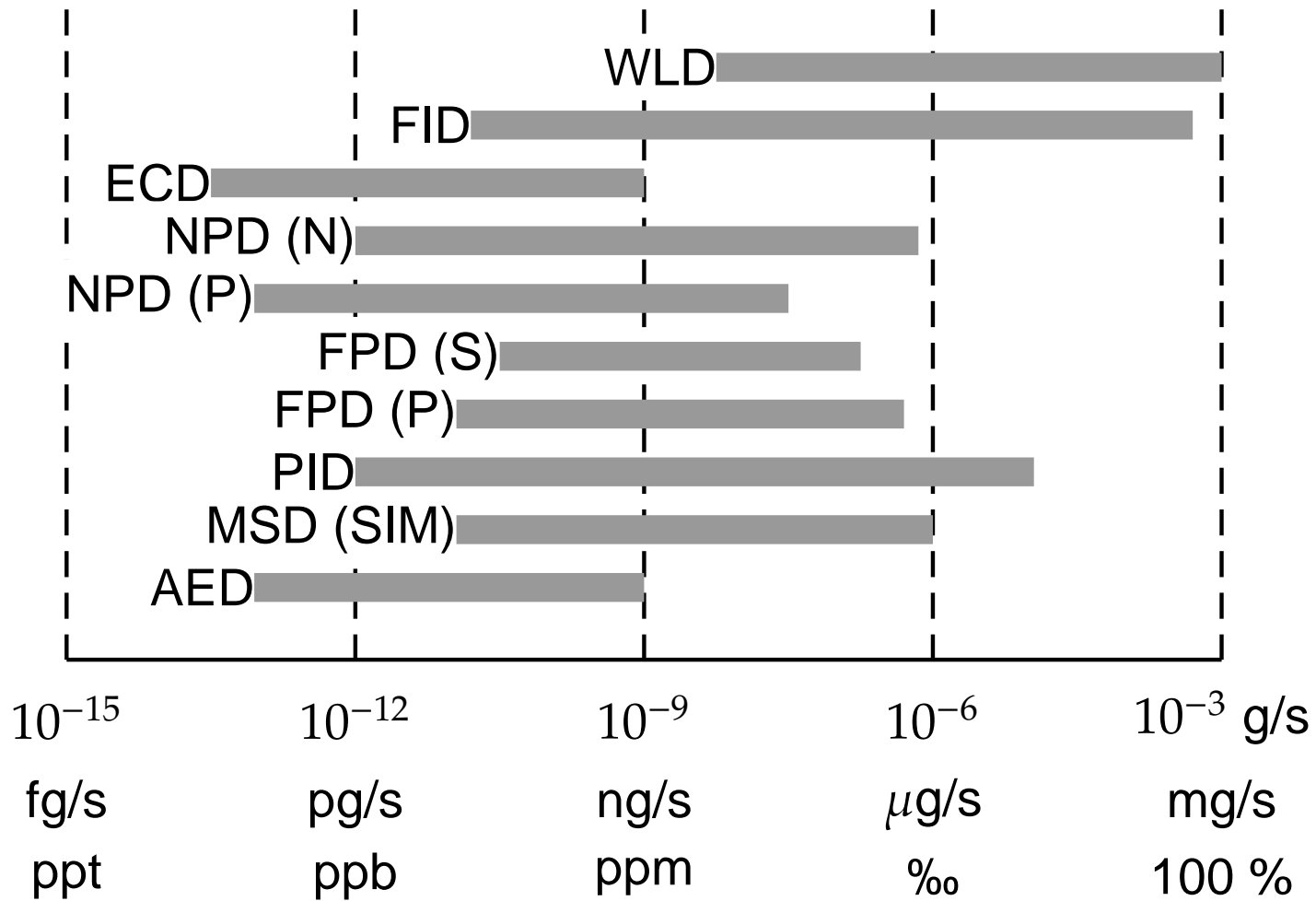
Einfaches Schema eines FPD

Hewlett Packard (1989), p. 2-38

Eigenschaften FPD

Nachweisgrenze:	20 pg S-haltige 1 pg N-haltige Verb.
Dynamischer Bereich:	10^3 (S) bis 10^3 (P)
Selektivität:	10 000 : 1 N bzw. P zu C
Typische Anwendung:	Phosphat-Pestizide, Zinnorganika

Dynamische Bereiche



nach Hewlett Packard, 1989