

Gaschromatographie-Praktikum

zum Modul

„Grundlagen der Umweltanalytik - Messtechnik“

Versuche:

- 1. Einführung in die Technik der Kapillar-Gaschromatographie und Kraftstoffmessungen**
- 2. Quantifizierung in der GC ohne Probenaufbereitung**
- 3. Qualitative und quantitative Bestimmung von Halogenverbindungen sowie von PAKs in einer KW-Matrix**
- 4. Extraktion von Sprengstoff aus verseuchtem Boden; Quantifizierung in der GC**

1.1 **Einspritzen üben mit Decan headspace** (1 x/Pers.)

Bestimmung der Anzahl der theoretischen Böden und des HETP von Decan

Temperaturprogramm: 80°C isotherm

1.2 **Einspritzen von Decan gelöst in CH₂Cl₂** (2-3 x/Pers.)

zum Vergleich der Reproduzierbarkeit

Temperaturprogramm: 50°C / 1' / 10 %min / 200°C

1.3 **Messung von Decan in CH₂Cl₂ am FID-Autosampler**

zum Vergleich der Reproduzierbarkeit

(3 Proben unterschiedlicher Konzentrationen à 3 Messungen)

Temperaturprogramm: 50°C / 1' / 10 %min / 160°C/3'

1.4 FID-Signalvergleich für Verbindungen mit unterschiedlichem C-H-Verhältnis,
bei gleicher Molmasse und gleicher Einwaage

Lösung von Dodecan, 2,3-Dichlorphenol, Phenyllessigsäureethylester in CH_2Cl_2

Zuordnung der Peaks und Vergleich mit einem ausgeteilten ECD-Chromatogramm

Temperaturprogramm: 40°C /1' /10°C/ min / 200°C

1.5 Vergleich o.c. / split- bzw. splitlos-Injektion (Probendiskriminierung)

Lösung ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$) mit jeweils gleichen Kohlenstoffanteilen der einzelnen Komponenten

Temperaturprogramm: 40°C /1' /10°C/ min / 300°C /10'iso

Theoretische Auswertung des Versuchs anhand der ausgeteilten Chromatogramme.

1.6 Diskussion der Elutionsreihenfolge für eine Reihe von C_6 -Kohlenwasserstoffe an Trennphasen unterschiedlicher Filmdicke und Polarität

Kohlenwasserstoffmischung (Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol, 1,4-Cyclohexadien, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 1-Hexen, Methylcyclopentan) in gleichen Molverhältnissen.

Temperaturprogramm: bei offener Tür (~ 30°C i sotherm ca. 80' iso)

Theoretische Auswertung des Versuchs anhand der ausgeteilten Chromatogramme.

Kraftstoffmessungen

1.7 Benzin

a) Messung eines einzelnen Kraftstoffes gelöst in CH_2Cl_2

- 1. Verdünnung: 10 μl /1ml
- 2. Verdünnung: 20 μl /1ml für split
100 μl /1ml für o.c
500 μl /1ml für Diesel isotherm

b) Aufstocken einer Benzinlösung mit: **Benzol, Isooctan, Toluol, o-Xylol und p-Xylol** (Paare entsprechend der Siedepunkte zusammenstellen)

1.8 Diesel

- Split: **Isotherme Arbeitsweise**
Aufstocken mit $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}/\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$
Grafische Darstellung von $w_{1/2}/t_R$ bei 120°C
- o.c.: **temperaturprogrammierte Arbeitsweise**
Aufstocken mit $\text{C}_{10}/\text{C}_{17}/\text{C}_{24}$
Vergleich $w_{1/2}$ vor und nach dem Aufstocken

Temperaturprogramm:

Benzin: 40°C / 5' / 10°C/min / 200°C

Diesel: 40°C / 1' / 10°C/min / 300°C / 10' (o.c.)
120°C / 45' / 10°C/min / 300°C / 10' (split)

Bestimmung der Totzeit durch die Gruppen, die Diesel isotherm gemessen haben.
Bei gleichem Temperaturprogramm wird Erdgas (Methan) headspace injiziert.
Retentionszeit = Totzeit (da Methan praktisch nicht mit der stationären Phase in Wechselwirkung tritt)

2. Versuch: Quantifizierung in der GC ohne Probenaufbereitung

a) durch Erstellen einer Kalibriergeraden

Mutterlösung:	100µl 1,2-Dichlorbenzol + 4 900µl Aceton
o.c.-Stammlösung:	50µl 1,2-Dichlorbenzol-Mutterlösung + 49 950µl Aceton
split-Stammlösung:	250µl 1,2-Dichlorbenzol-Mutterlösung + 49 750µl Aceton

Ansetzen der Messreihe mit **Eppendorf – Pipette**

1. unverdünnte Stammlösung
2. 900µl + 100µl Aceton
3. 800µl + 200µl Aceton
4. 700µl + 300µl Aceton
5. 600µl + 400µl Aceton
6. 500µl + 500µl Aceton
7. 400µl + 600µl Aceton
8. 300µl + 700µl Aceton
9. 200µl + 800µl Aceton
10. 100µl + 900µl Aceton

Unbedingt auf die Füllhöhe in den Probengläschen und auf das Injektionsvolumen achten! Messung nach Anweisung.

Unbekannte Probe 2x messen!

Kalibrierfunktion: Auftragen des Integralwerts über die absolute Menge an 1,2-Dichlorbenzol (**Integral / µg/ml**)

Die Konzentration der unbekannte Probe wird angegeben in: µg/ml

Dichte von 1,2-Dichlorbenzol: 1.31 g/ml

Temperaturprogramm: 60°C / 1'iso / 10%/min / 200°C
--

b) mit Hilfe der Standardaddition

Die Standardaddition erlaubt die Kalibrierung eines Analysenverfahrens unter Verwendung der zu analysierenden Probe. Die Standardaddition wird zur Ermittlung des Gehalts einer Komponente verwendet, wenn sich Unterschiede in der Zusammensetzung der Matrix auf die Richtigkeit der Ergebnisse stark auswirken, oder wenn keine matrixangepaßten Kalibrierproben verfügbar sind oder nur wenige Proben zu analysieren sind.

Mutterlösung: 100 µl 1,2-Dichlorbenzol + 4900µl Aceton

Standardadditionslösung: x µl **Mutterlösung** in 1ml Aceton

Ansetzen der Messreihe mit **Microliter–Spritze**

1. Standardadditionslösung
muss mindestens 2 x gemessen werden
2. - 10. Zugabe von je 1µl der **Stammlösung**

Messung nach Anweisung. Aus den Integralwerten wird die Messgerade erstellt. Man trägt den Integralwert über dem Volumen an zugegebener Menge 1,2-Dichlorbenzol auf (**Integral/µl**).

Unbekannte vorgelegte Probe x wird angegeben in: µg/ml

Aufgabe : Bestimmung von x

Temperaturprogramm: 80 °C isotherm

3. Versuch: Qualitative und quantitative Bestimmung von Halogenverbindungen sowie von PAKs in einer KW-Matrix

Aufgaben:

Es soll eine Lösung von polykondensierten Aromaten (PAKs) und Chloraromaten mit einem FID-Detektor detektiert werden und anschließend mit einem ausgeteilten ECD-Chromatogramm verglichen werden.

- Die folgenden Vertreter der in der Lösung vorhandenen Spezies sollen durch **Aufstocken** (Co-Injektion) identifiziert werden:

1,2-Dichlorbenzol (3 x je 1µl) split: 100 µl 1,2-Dichlorbenzol + 4900 Aceton
o.c.: 20 µl 1,2-Dichlorbenzol + 4980 Aceton

1,3-Dichlorbenzol (1µl)

2-Chlortoluol, 4-Chlortoluol (je 1µl)

Anthracen, Phenanthren (je 4µl für split / je 2µl für o.c.)

Tetradecan (C₁₄H₃₀) (2µl für split / 1µl für o.c.)

- Bestimmung des Gehalts an 1,2-Dichlorbenzol mit dem Verfahren der Standardaddition.**

Nach **zweifacher** Messung der unbekanntes Probenlösung wird mindestens dreimal je 1µl von einer 1,2-Dichlorbenzollösung bekannter Konzentration zugegeben. Durch lineare Regression aus den Zusätzen des Analyten und den zugehörigen Meßsignalen ergibt sich eine Kalibrierfunktion $y = a + bx$. Der gesuchte Gehalt lässt sich aus dem Ordinatenabschnitt a und der Steigung b der Kalibrierfunktion berechnen. Geben Sie das Ergebnis in **µg/ml** an.

Temperaturprogramm: 40°C / 1' / 10° C/min / 300°C / 20'
--

4. Versuch: Extraktion von Sprengstoff aus verseuchtem Boden; Quantifizierung in der GC

In der Regel muss die zu analysierende Probe vor der Messung aufbereitet werden. Die Analyten müssen von störenden bzw. nicht-GC-gängigen Komponenten getrennt werden (z.B. Entfernen von Salzen durch Extraktion mit H₂O) und eventuell durch Derivatisierung (z.B. Acylierung von OH-/NH-Gruppen) GC-gängig gemacht werden. Da zumindest im Spurenbereich nicht vernachlässigbar kleine Mengen durch die Aufbereitung der Probe „verloren gehen“ können, wird der Probe vor der Aufarbeitung eine weitere Substanz definierter Stoffmenge als **Interner Standard** (IS) zugesetzt. Dieser hat im Idealfall weitgehend identische physikalische und chemische Eigenschaften (Polarität, Molmasse, Funktionalisierung) wie die zu analysierende(n) Verbindung(en). Die **Wiederfindungsrate** (WR) bezeichnet den Quotienten aus „wiedergefundenem“ und eingesetztem Internen Standard.

Bei der Erstellung einer Kalibrierfunktion mit Internem Standard wird die Menge des (reinen) Analyten variiert, die des Internen Standards und das Gesamt-volumen wird konstant gehalten. Es wird angenommen, dass die Wiederfindungsrate des Internen Standards genauso groß wie der des Analyten ist (Idealfall).

Die Bodenprobe enthält (in der Reihenfolge ihrer Elution) neben wenig 2,6-Dinitrotoluol vor allem 2,4-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol. Das noch in der Probe enthaltene Aminodinitrotoluol resultiert aus dem mehr als 50jährigen (!) mikrobiellen Abbau von Trinitrotoluol. Das ursprünglich in der Sprengladung enthaltene Ammoniumnitrat wurde im Lauf der Zeit aus dem Boden durch Regen und Grundwasser ausgewaschen.

Stammlösungen:

Analyt:	10.2mg TNT /100ml Aceton
Interner Standard:	11.25mg 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol/100ml Aceton

Zur Erstellung der Kalibrierkurve werden diese Stammlösungen wie folgt verdünnt (Gesamtvolumen 1ml). Die Lösungen werden je einmal eingespritzt.

	Interner Standard [μl]	TNT [μl]	Aceton [μl]
1	500	500	0
2	500	400	100
3	500	300	200
4	500	200	300
5	500	100	400

Bodenprobe:

0.4-0.6mg Boden werden mit 5ml Interner Standard-Stammlösung im Ultraschallbad digeriert. Nicht gelöste Stoffe werden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird mit Aceton auf 10ml aufgefüllt (Eichkolben!) und 1 μl gaschromatographisch analysiert (**doppelte**

Messung !)

Temperaturprogramm: 60°C / 1' / 10°C / min / 300°C / 5'
--

- **Erstellen einer Messwerttabelle**

Messung	c(TNT)	Area TNT	Area IS

- **Erstellung zweier Kalibrierfunktionen**

1. Auftragen der Integralwerte „Analyt“ und „Interner Standard“ über die Konzentration an Analyt ($\mu\text{g}/\text{ml}$).
2. Auftragen des Integralverhältnisses Analyt/Interner Standard über die Konzentration an Analyt ($\mu\text{g}/\text{ml}$).

Bestimmung der Wiederfindungsrate (WR):

$$WR = \frac{\text{Mittelwert Area IS Bodenprobe}}{\text{Mittelwert Area IS Kalibrierlösung}}$$

Bestimmung der Konzentration von TNT in der Bodenprobe.

Angabe des Ergebnis in **$\mu\text{g TNT}/\text{mg Boden}$** .

Vergleich der Messergebnisse der Gruppen untereinander.

