

# ***Umweltanalytik – Praktikum***

## ***1. Seminartag***

---



# ***Inhalt***

---

## **1. Allgemeines**

## **2. Praktikums-Programm**

## **3. Gaschromatographie**

- Physikalische Grundlagen
- GC-Apparatur
- Injektion
- GC-Säulen
- Detektoren
- Trennung und Auflösung

## **4. Tagesablauf**

# ***Praktikums-Programm***

---

## ***Vier Versuchsblöcke:***

1. GC-Grundprinzip; Kraftstoffe
2. Quantifizierung (Standardaddition; Kalibriergerade)
3. Untersuchung einer "künstlichen" Altlast
4. Bestimmung des TNT-Gehaltes einer Bodenprobe

# **Chromatographie**

---

**Chromatographie:** *(griechisch: Farbenschreiben)*

*Auftrennung eines Stoffgemisches durch unterschiedliche Verteilung der Komponenten zwischen zwei unterschiedlichen (nicht mischbaren) Phasen.*

## **Wozu Trennung von Gemischen?**

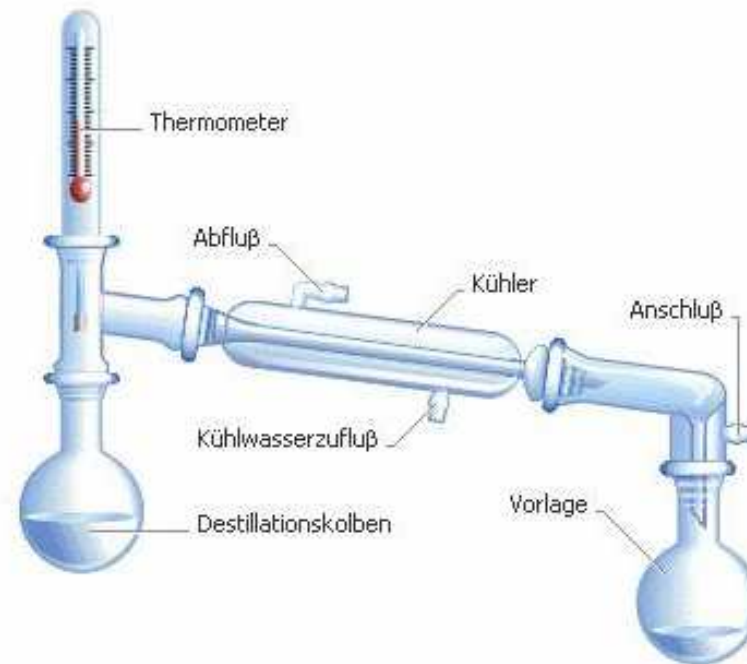
- Charakterisierung einer Einzelsubstanz
- Quantifizierung

## **Wie lassen sich die Komponenten trennen?**

- Extraktion (Phasentrennung flüssig - flüssig)
- Destillation (Phasentrennung flüssig - gasförmig)
- Chromatographie (GC flüssig - gasförmig)

## ***Beispiel: Destillation***

---

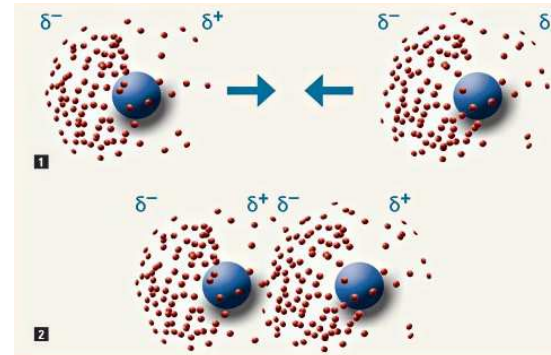


*Substanzen werden aus der flüssigen Phase in die Gasphase verdampft.  
Niedrig siedende Substanz reichert sich im Gasraum an.*

# Intermolekulare Wechselwirkungen

Was hält eine Flüssigkeit zusammen?

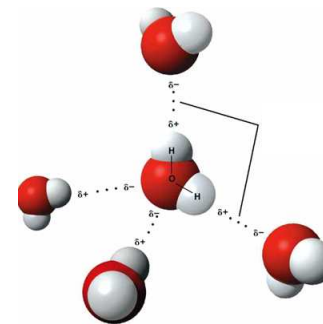
- a) *Van-der-Waals Kräfte*  
(induzierte Dipole)  
(Dispersive Wechselwirkungen)



- b) *Anziehung statischer Dipole*



- c) *Wasserstoffbrücken-Bindungen*



# Phasenübergänge - Molare Verdampfungsenthalpie

Molare Verdampfungsenthalpie,  $\Delta H_v$ , ist eine Stoffgröße, die die "Verdampfungseigenschaften des Stoffes zusammenfasst".

Eine Substanz verdampft, wenn der Dampfdruck,  $p$ , über der Flüssigkeit dem äußeren Druck entspricht.

**Clausius-Clapeyron Gleichung:**

$$p = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}} = \text{const} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\Delta H_v}{RT}}}$$

$\Delta H_v = \text{groß} \Rightarrow$  kleiner Dampfdruck  $\Rightarrow$  großer Energieaufwand notwendig

$\Delta H_v = \text{klein} \Rightarrow$  großer Dampfdruck  $\Rightarrow$  kleiner Energieaufwand notwendig

Alle Moleküle verhalten sich in der Gasphase gleich (ideales Gas ).

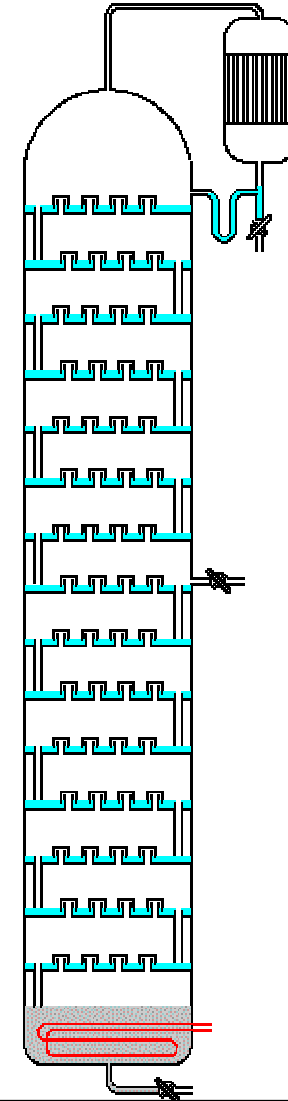
Molvolumen:  $V_{\text{Gas}} = 22.4 \text{ L}$

## ***Beispiel - Destillation***

---

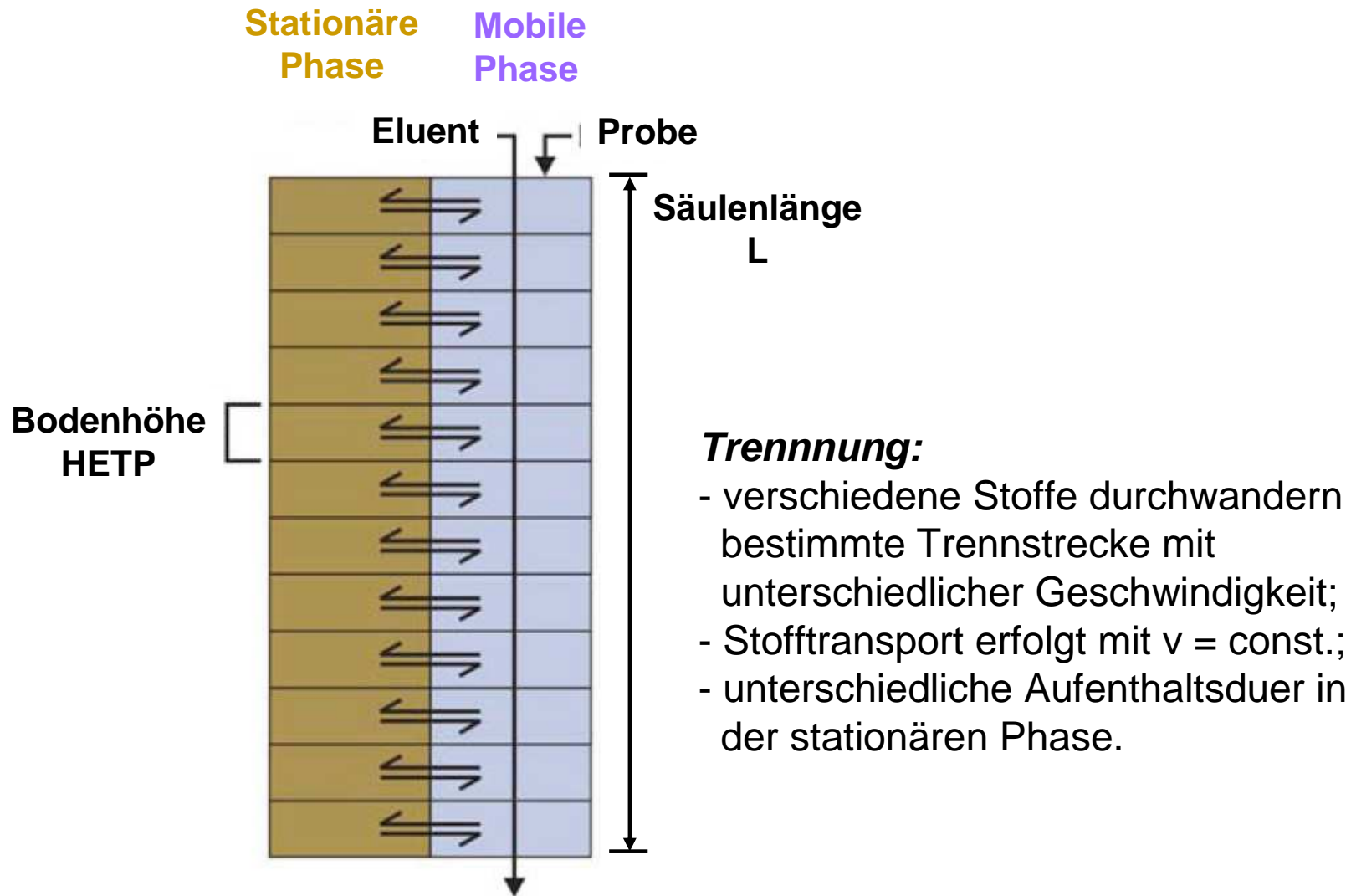
Verbesserung der Trennung durch mehrfache Phasen-übergänge zwischen kondensierter und gasförmiger Phase. => Kolonne.

Industrielle Rektifikationskolonne ca. 30 Böden.



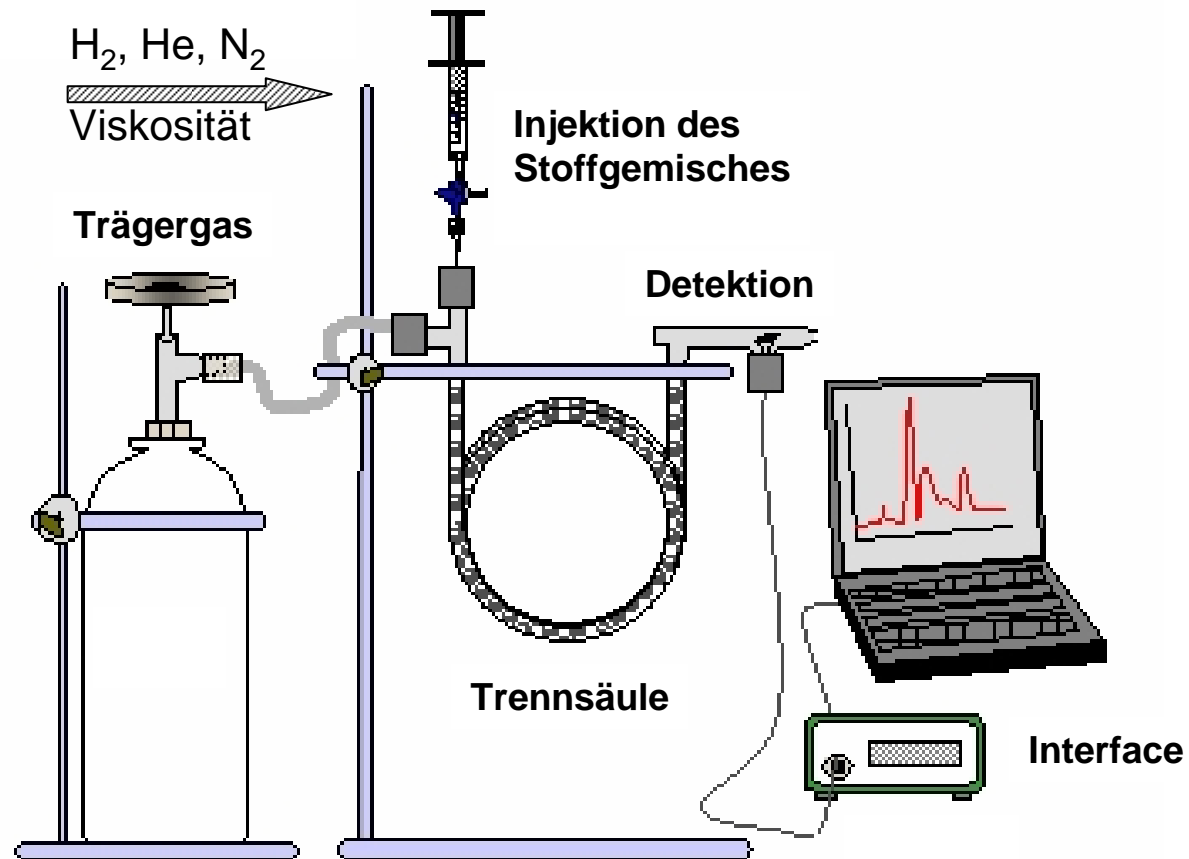


# Chromatographie



# Der Gaschromatograph

---



# ***Analyt***

---

## **Welche Analyten sind GC-gängig?**

Sie müssen

- unzersetzt verdampfbar sein
- Dampfdruck muss hoch genug sein
- kein(e) Säuren, Salze, Metalle, Wasser enthalten

## **Notwendige Substanzmengen:**

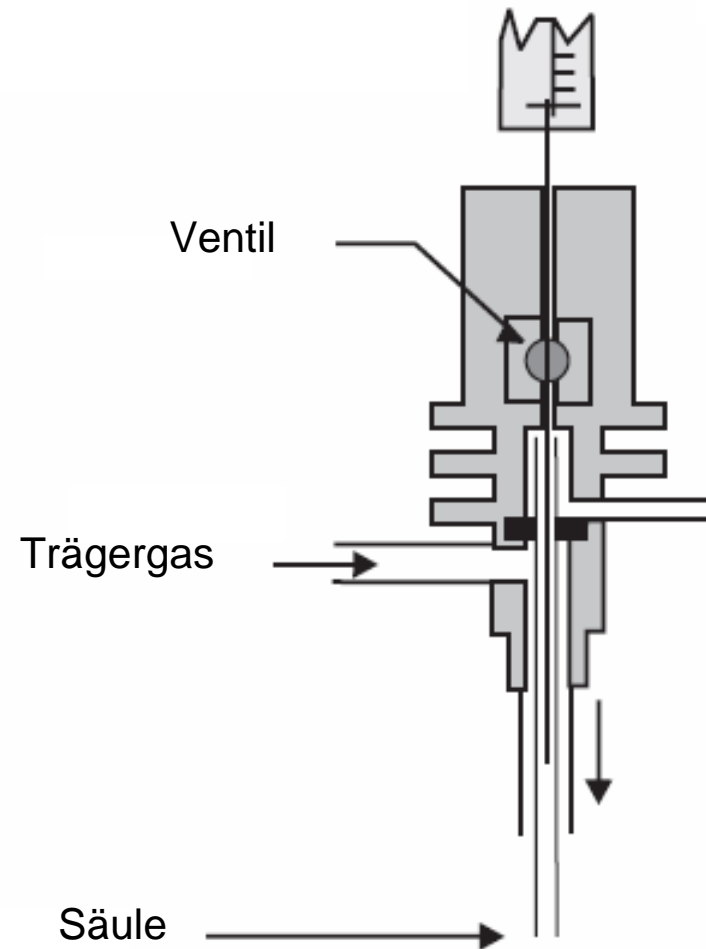
Es werden hoch verdünnte Proben eingesetzt (Spurenanalytik)

# Injektion

---

## **On Column:**

- Lösung wird direkt auf die Säule gegeben.
- Nadel meist zu fein, um Septum zu durchstoßen → Ventil
- Für quantitative Analysen.
- Problem: Bei unsaubereren Proben wird die Säule direkt verunreinigt.

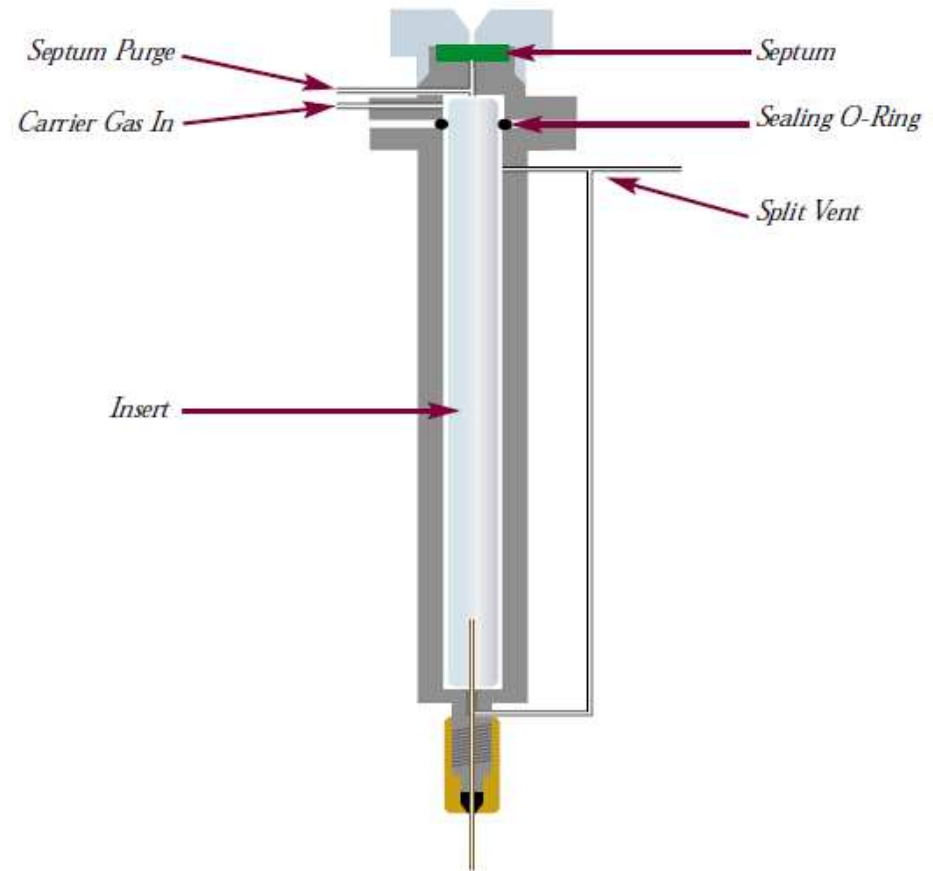


# Injektion

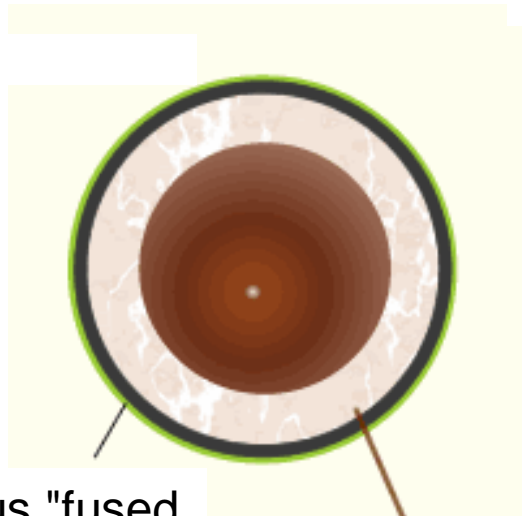
---

## **Split / Splitless:**

- Lösung wird durch ein Septum in ein Glasinlet in einem beheiztem Metallblock injiziert.
- Metallblock ca. 300°C
- Probe wird in feine Tröpfchen zerrissen, die spontan verdampfen.
- Dampfgemisch aus Trägergas und „Probendampf“ wird am Säuleneingang in Split-Verhältnis geteilt wird.
- Bei Splitless-Injektion wird der Splitausgang geschlossen

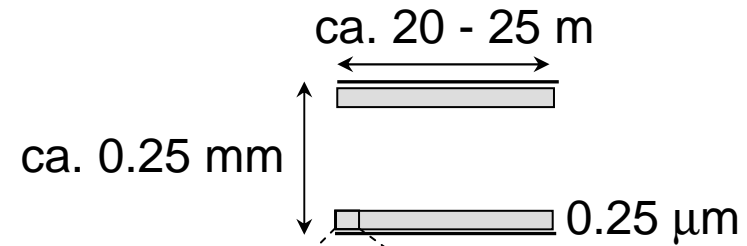


# Gaschromatographie – Säule

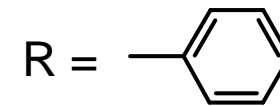
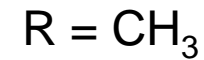
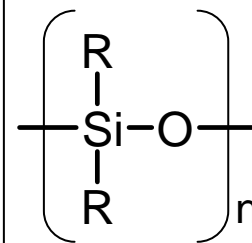


Wand aus "fused silica" od. Glaskapillare

stationäre Phase

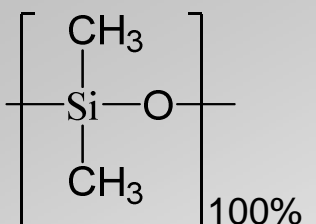
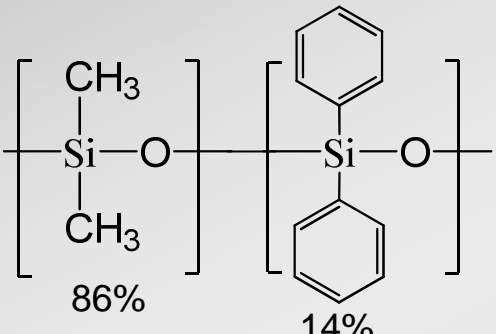
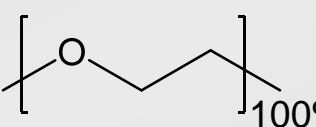


*Polysiloxane:*



# Gaschromatographie - Polarität der Säule

**Apolare Phasen:** Trennung apolarer Analyten gemäß ihrem Siedepunkt

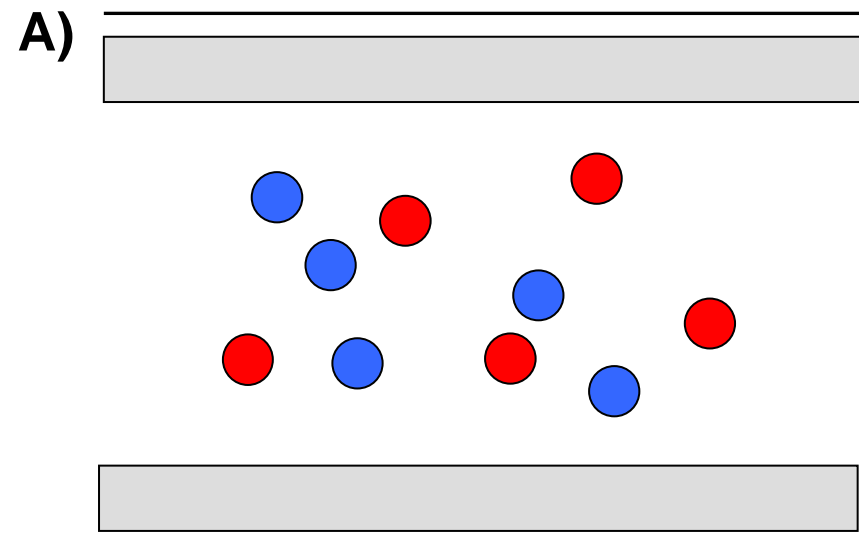
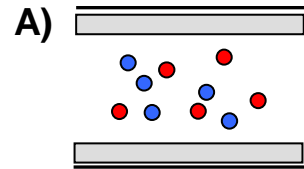
Struktur	Name	Kürzel	Polarität
	Poly(dimethylsiloxan)	OV-1	apolar
	Poly(14%-diphenyl-86%-dimethylsiloxan)	PS-086	
	Polyethylenglycol	X-Wax	polar



**Polare Phasen:** Neben Siedepunkt ist auch Polarität der Moleküle ein Trennkriterium

# Gaschromatographie – Trennprinzip

---

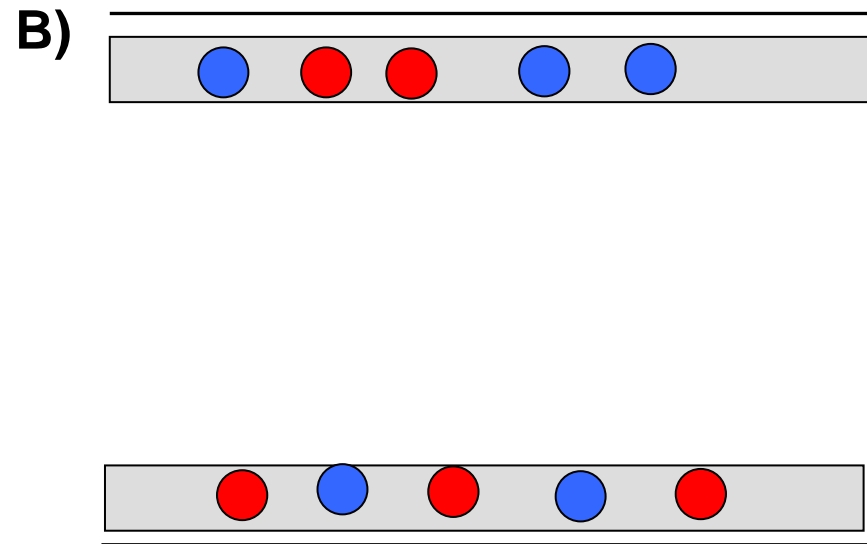
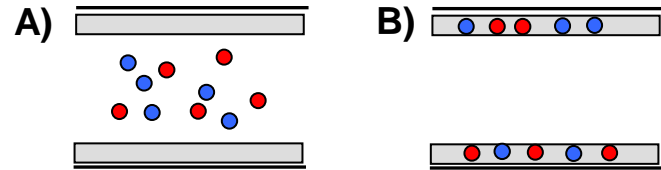


- Leichter flüchtige Komponente
- Weniger flüchtige Komponente



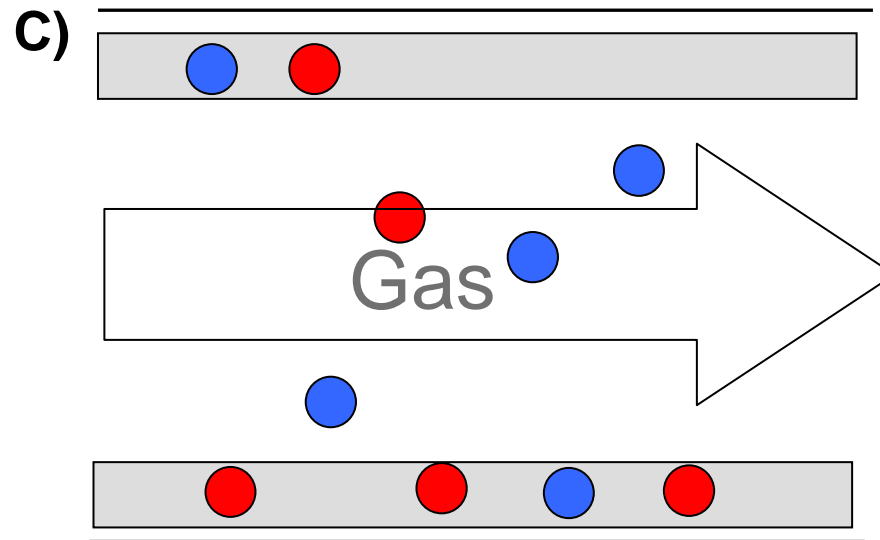
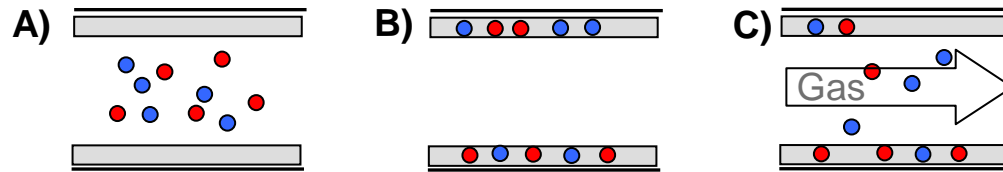
# Gaschromatographie – Trennprinzip

---



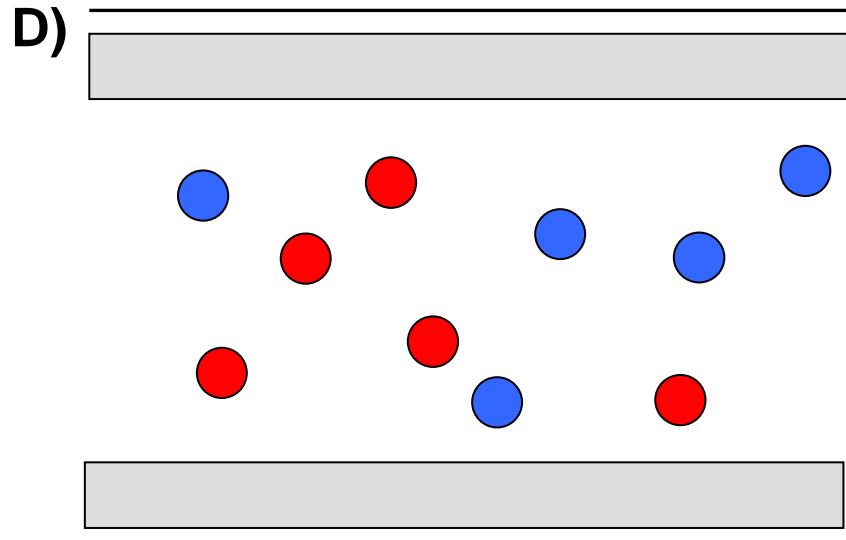
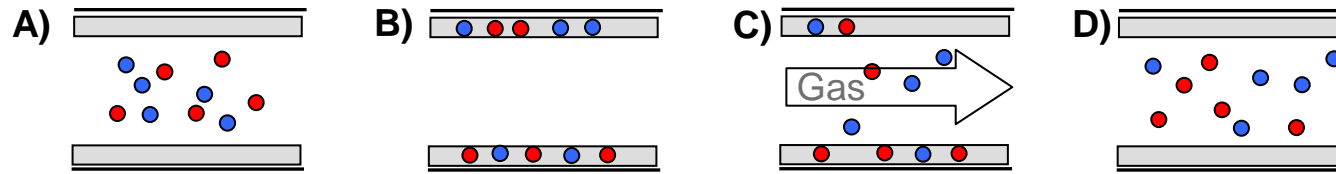
- Leichter flüchtige Komponente
- Weniger flüchtige Komponente

# Gaschromatographie – Trennprinzip



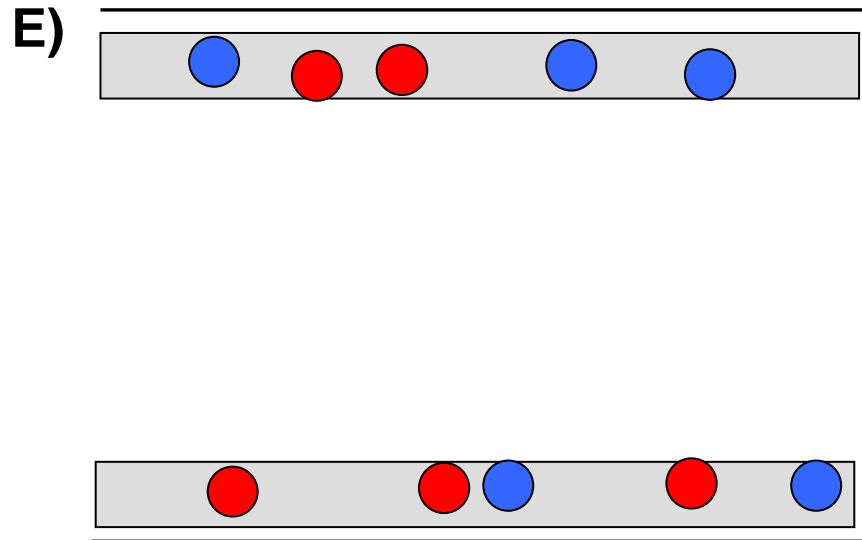
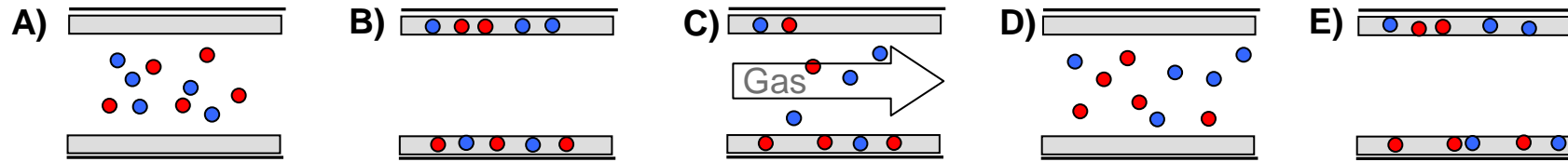
- Leichter flüchtige Komponente
- Weniger flüchtige Komponente

# Gaschromatographie – Trennprinzip



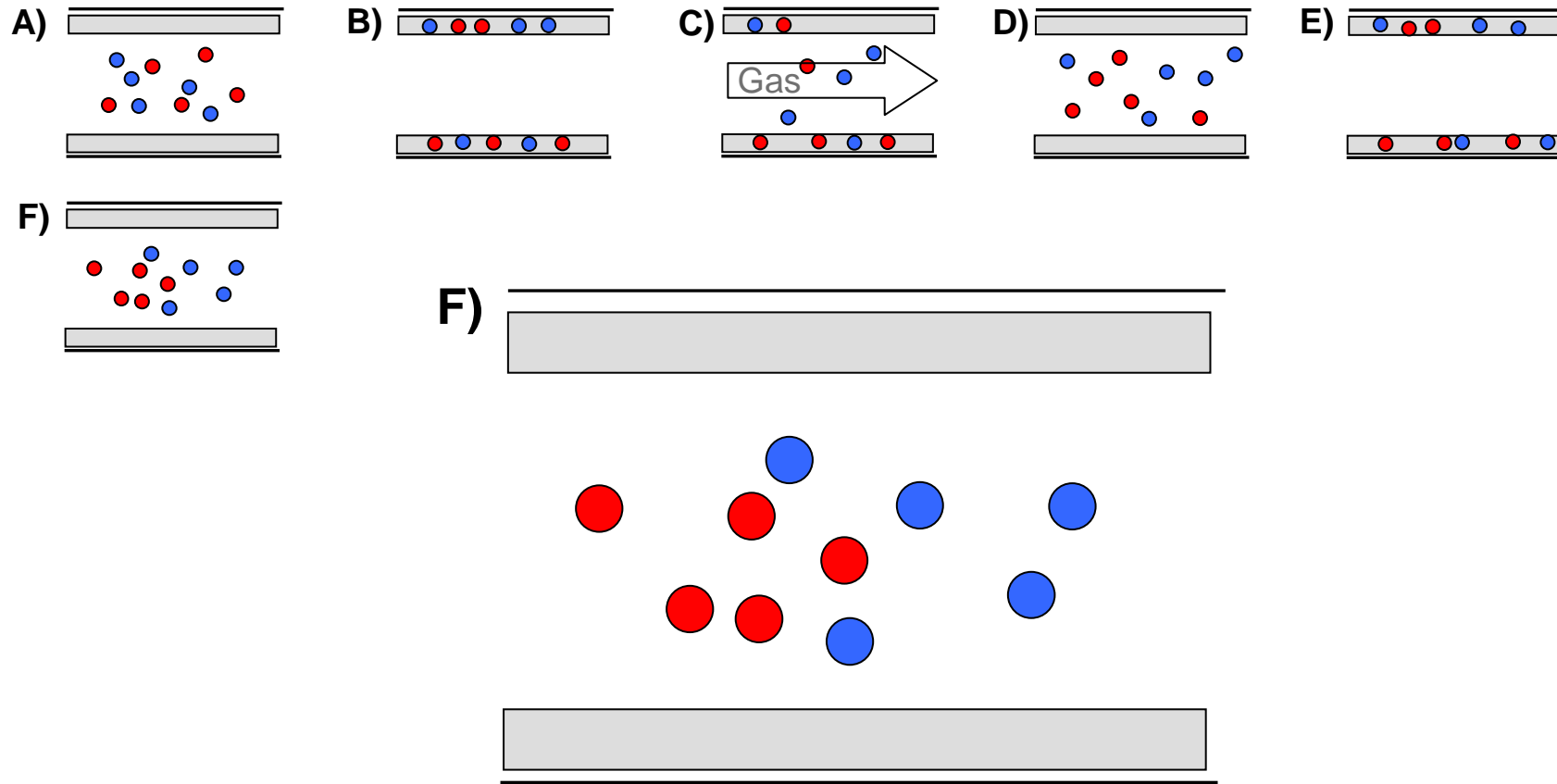
- Leichter flüchtige Komponente
- Weniger flüchtige Komponente

# Gaschromatographie – Trennprinzip



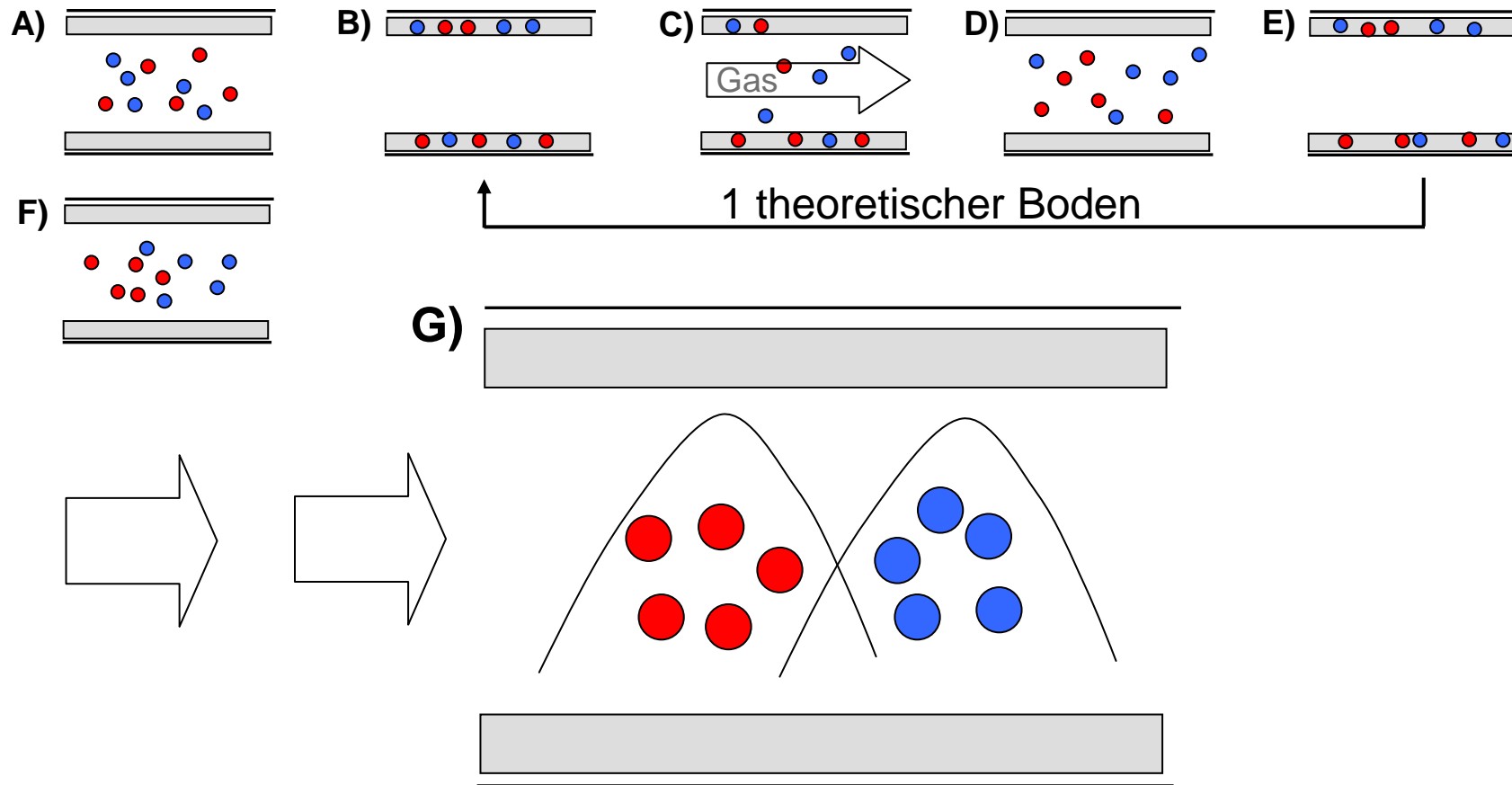
- Leichter flüchtige Komponente
- Weniger flüchtige Komponente

# Gaschromatographie – Trennprinzip



● Leichter flüchtige Komponente  
● Weniger flüchtige Komponente

# Gaschromatographie – Trennprinzip



- Leichter flüchtige Komponente
- Weniger flüchtige Komponente

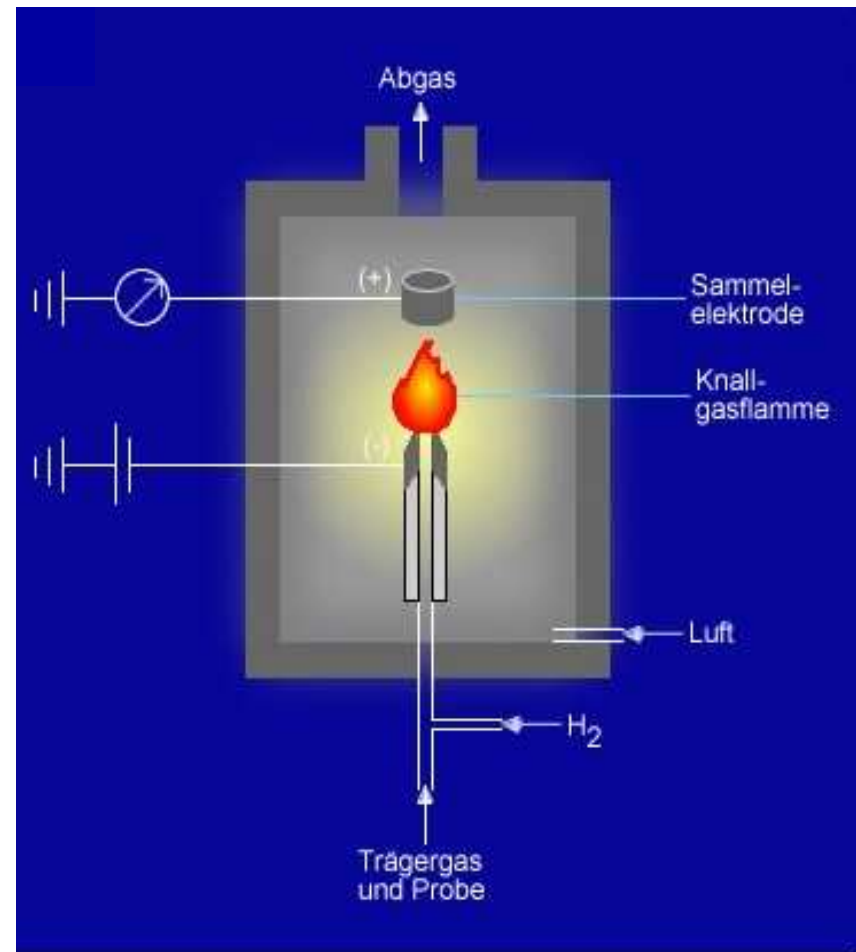
# ***FID (Flame Ionisation Detector)***

## ***Funktionsweise:***

- Eluat wird mit H<sub>2</sub> vermischt und im Luftüberschuss verbrannt → I<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>
- Plasmaflamme => Grundstrom
- Zwischen Düse und Sammel-elektrode liegt Spannung an.
- Analyt wird in der Flamme ionisiert und fragmentiert.

## ***Eigenschaften:***

- Hohe Empfindlichkeit, großer linearer Bereich
- Substanzen müssen oxidierbar und ionisierbar sein.



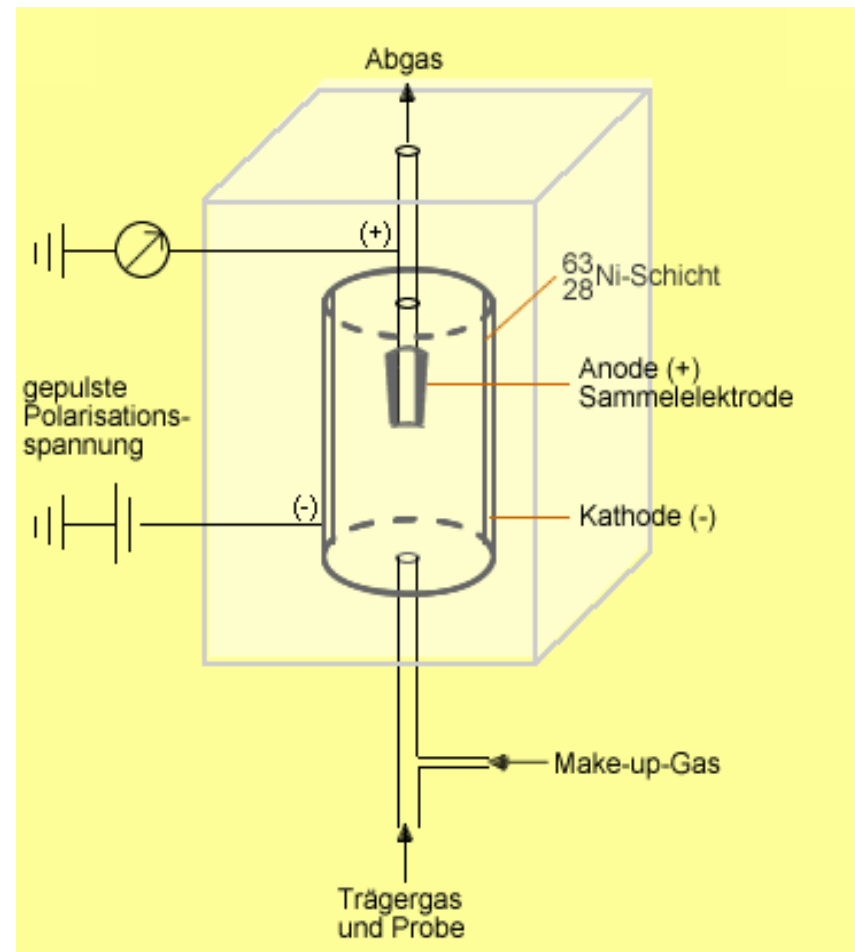
# **ECD (Electron Capture Detector)**

## ***Funktionsweise:***

- Radioaktive Quelle ( $\beta$ -Strahler) ionisiert das Trägergas wobei freie Elektronen entstehen. (Grundionisationsstrom)
- Elektronenaffine Substanzen nehmen Elektronen auf und vermindern den Grundstrom.
- Eigentlich negative Signale.

## ***Eigenschaften:***

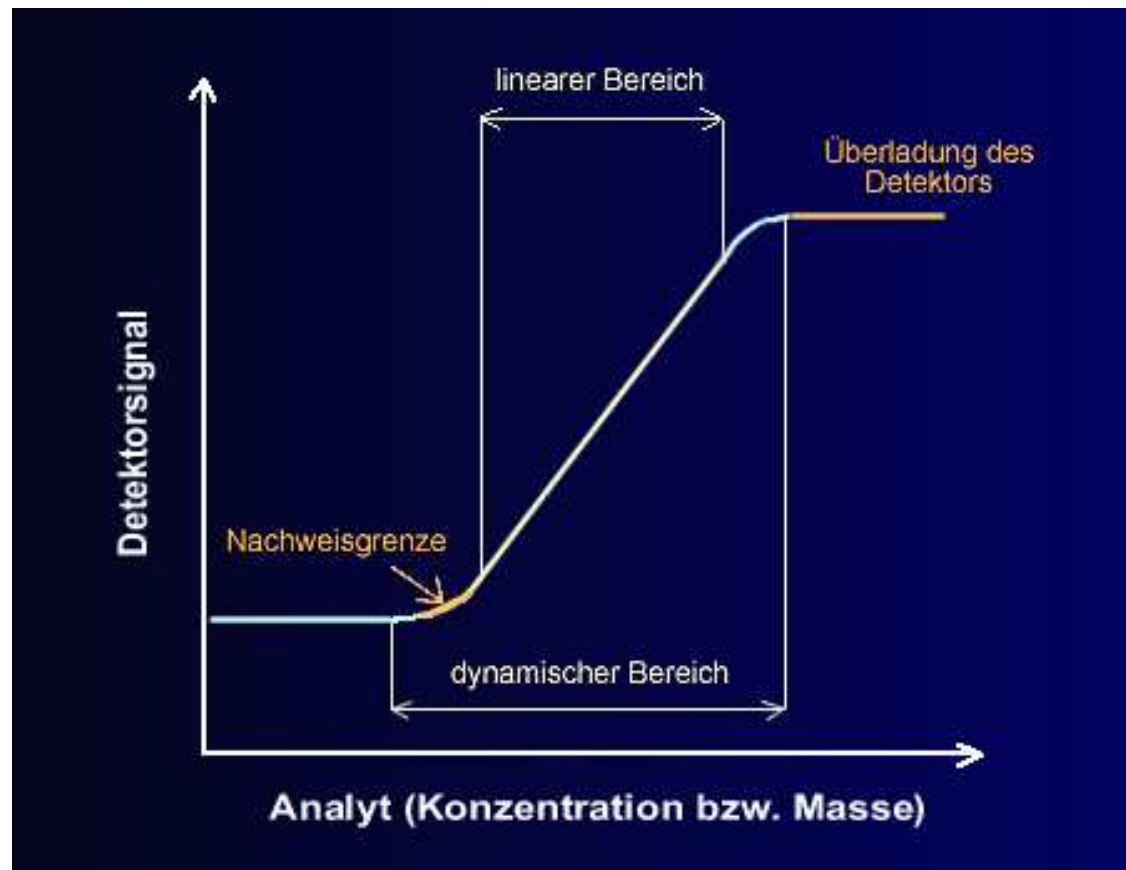
- Empfindlichkeit ist abhängig von der Elektronenaffinität der Probe.





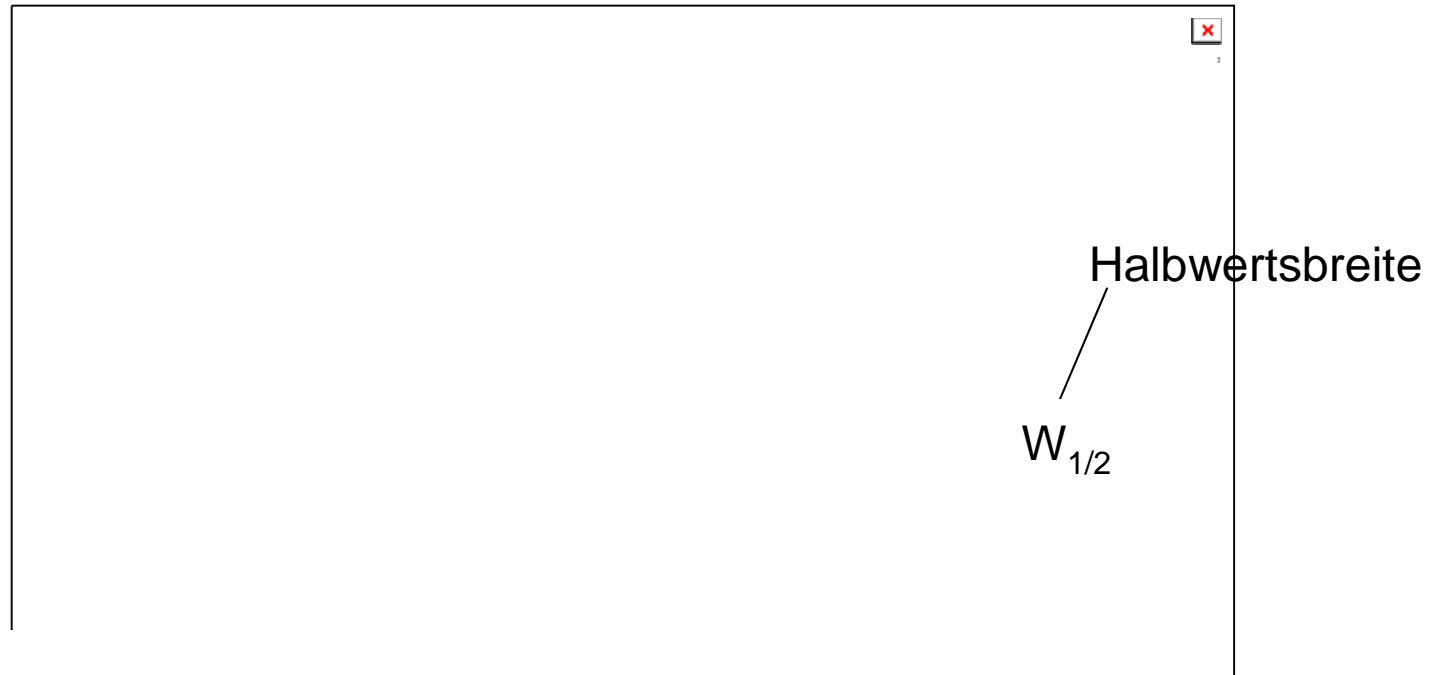
# Versuch 1.4: Detektoren

---



# Gaschromatogramm

---



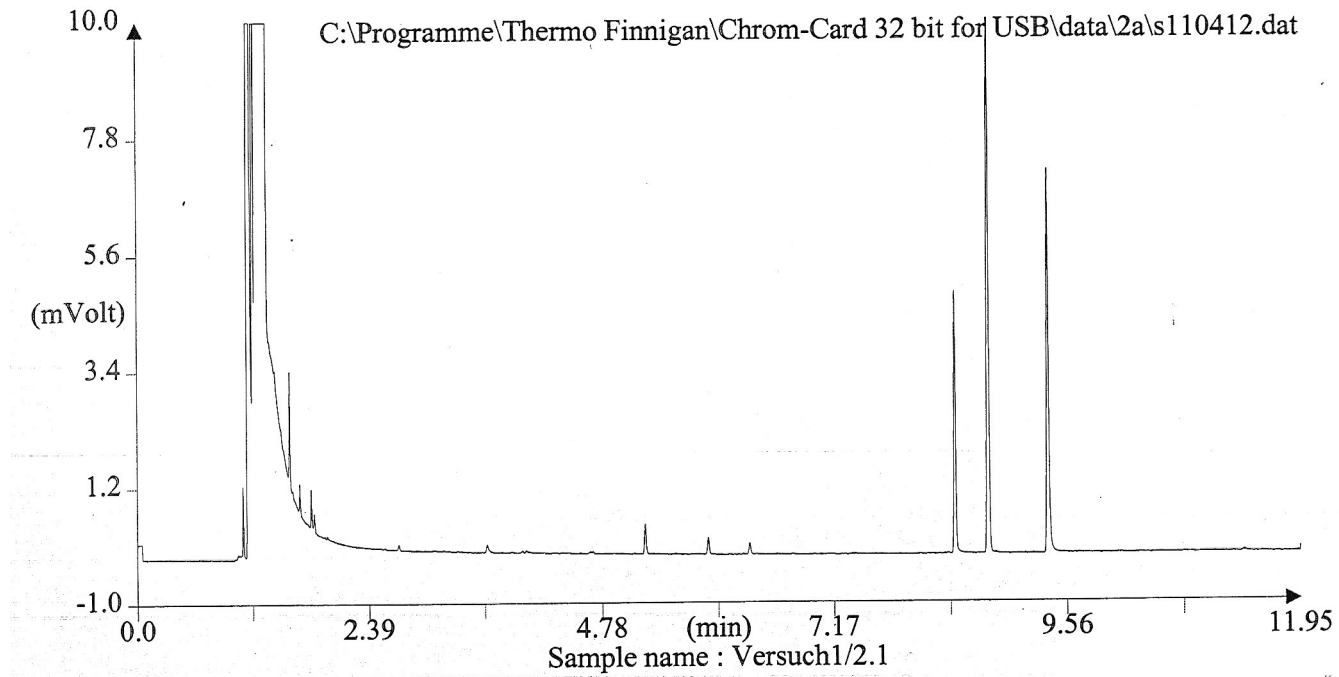
$t_m$  = Aufenthaltsdauer in der  
Gasphase

$t_R$  = Retentionszeit

$t'_R$  = Nettoretentionszeit

$$t'_R = t_R - t_m$$

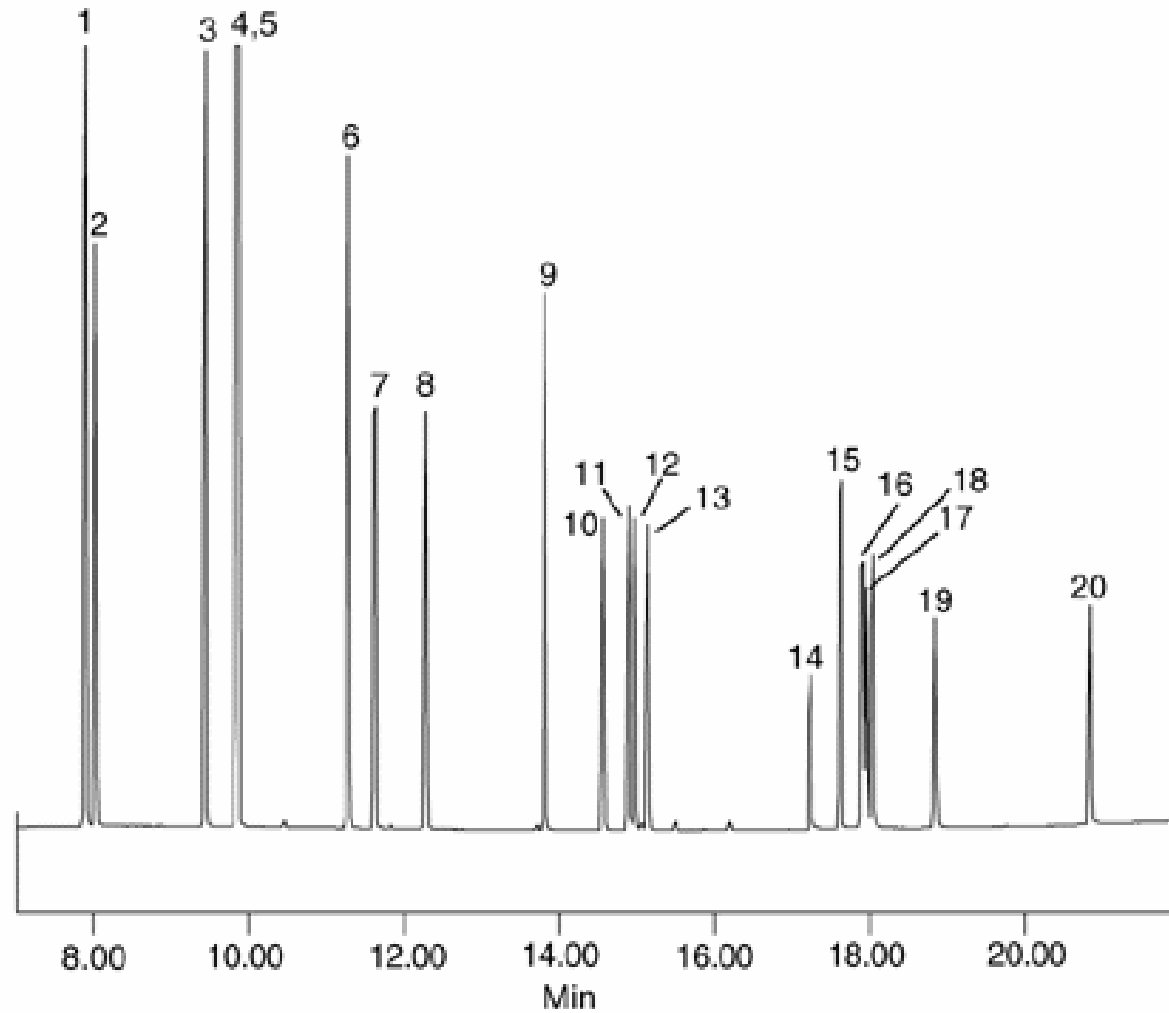
# Gaschromatogramm



Peak Number (#)	Retention Time (min)	Area (.1* $\mu$ V*sec)	Area % (%)	Peak Type	Width at (sec)
1	1.093	7941	0.282	Resolved	0.5
2	1.153	2453016	87.138	Resolved	1.4
3	1.580	10786	0.383	Resolved	0.7
4	1.800	5423	0.193	Fused	0.7
5	5.227	6918	0.246	Resolved	1.2
6	8.413	66778	2.372	Resolved	1.3
7	8.753	156319	5.553	Resolved	1.3
8	9.367	107907	3.833	Resolved	1.4
		2815088			

# Trennung und Auflösung

---

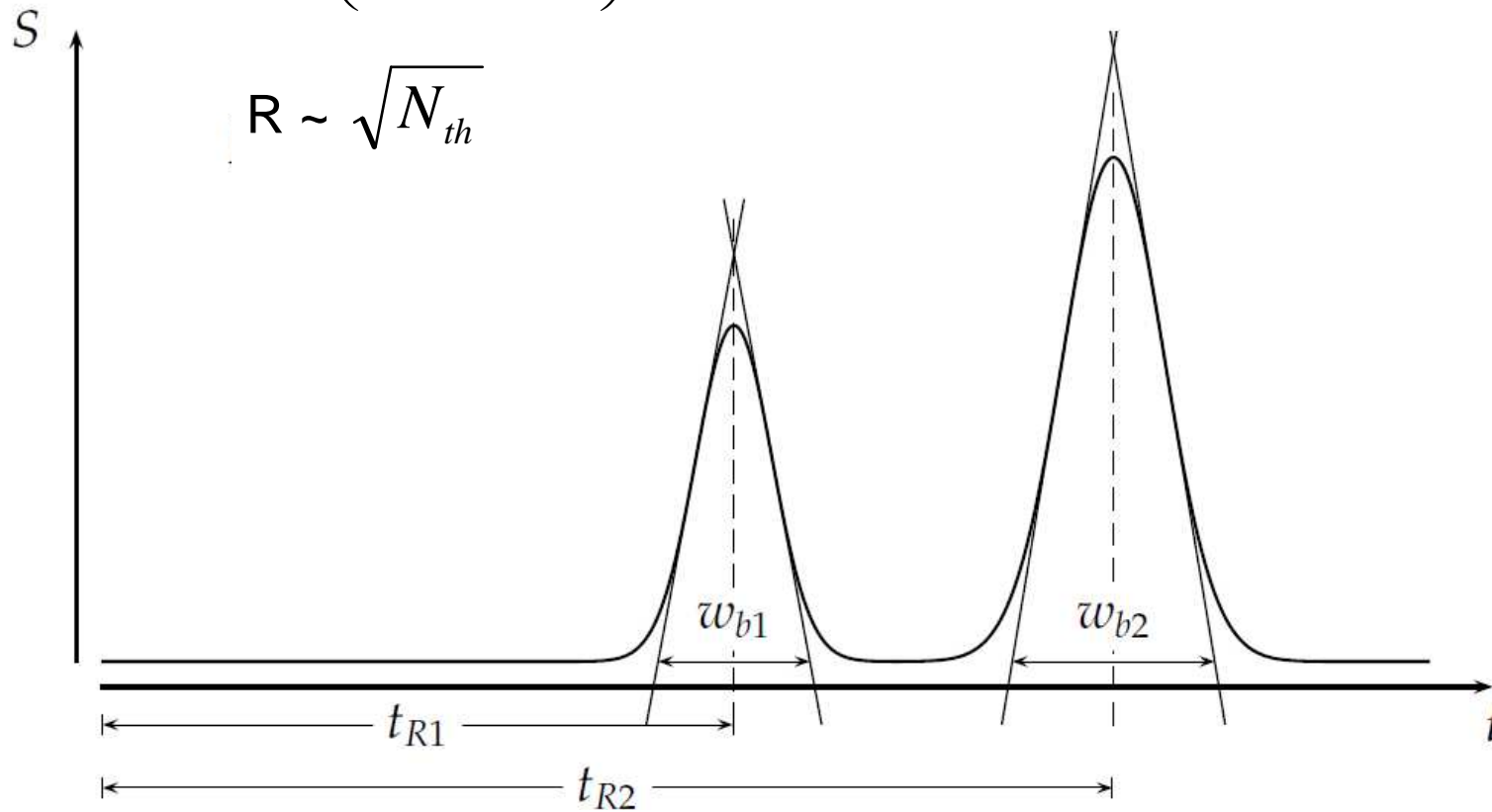


# Auflösung

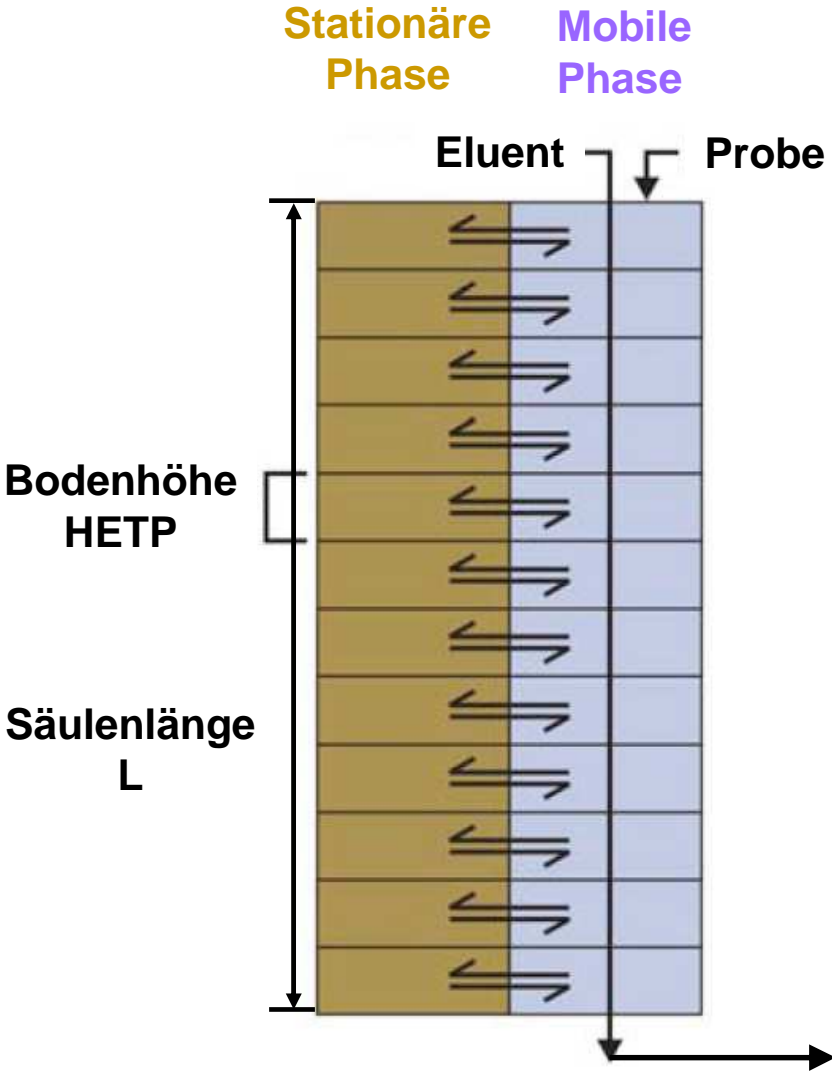
---

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\left( \frac{W_{b1} + W_{b2}}{2} \right)} = \frac{\text{Differenz der Retentionszeiten}}{\text{Mittelwert der Basisbreiten}}$$

$$R \sim \sqrt{N_{th}}$$



# Theoretische Böden

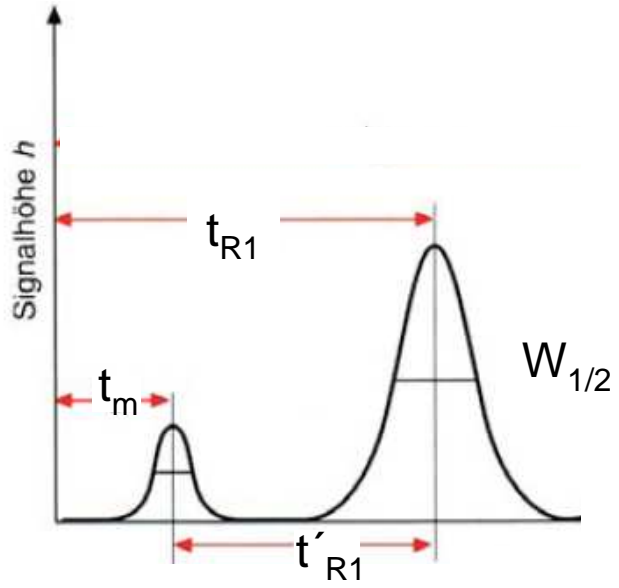


**Theoretische Böden:**

$$N_{th} = 5.54 \left( \frac{t'_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

**Bodenhöhe:**

$$H = L / N_{th}$$



## ***Van Deemter-Gleichung (klassisch)***

---

Van Deemter-Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen Flussgeschwindigkeit bzw. der Säulenbeschaffenheit und der Trennstufenhöhe her.

**Gültig für die Gaschromatographie:**

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

H = Bodenhöhe

u = lineare Strömungsgeschwindigkeit cm·s<sup>-1</sup>

A = Streudiffusion

B = Longitudinal-Diffusion

C = Massenübergangs-Term

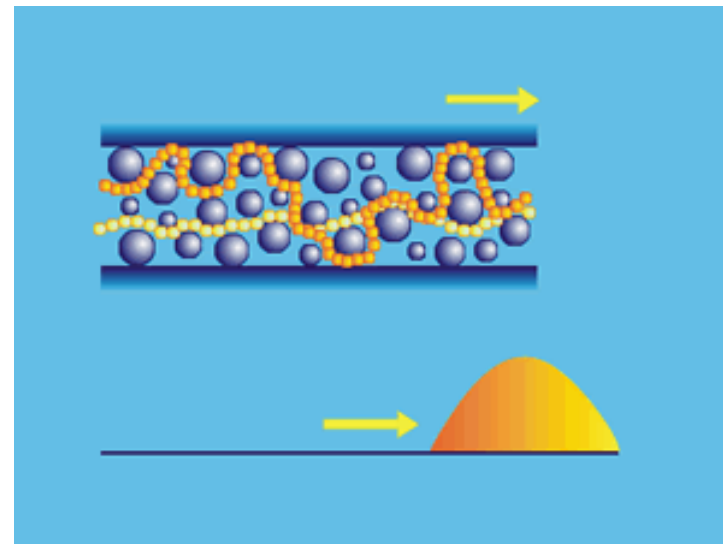
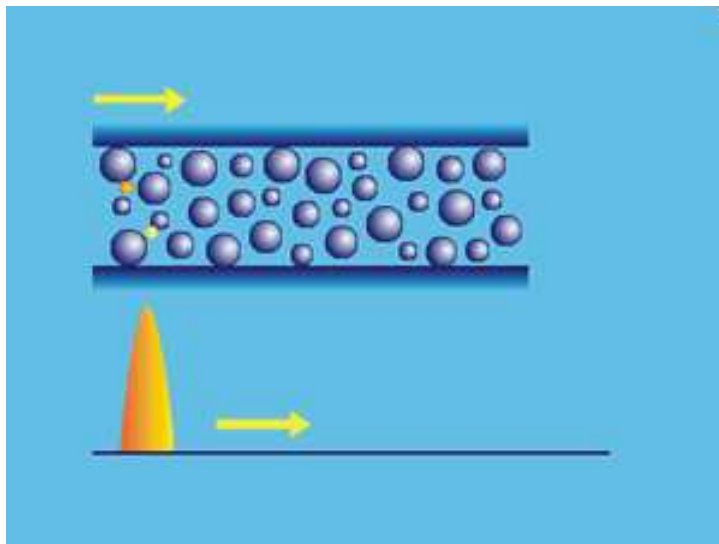
# Van Deemter-Gleichung

**Einflüsse auf die Bandenverbreiterung:**

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

## A) Eddy-Diffusion / Streudiffusion:

Ungleichmäßige Substanzwanderung innerhalb einer z.B. mit porösen irregulären Teilchen gepackten Säule.



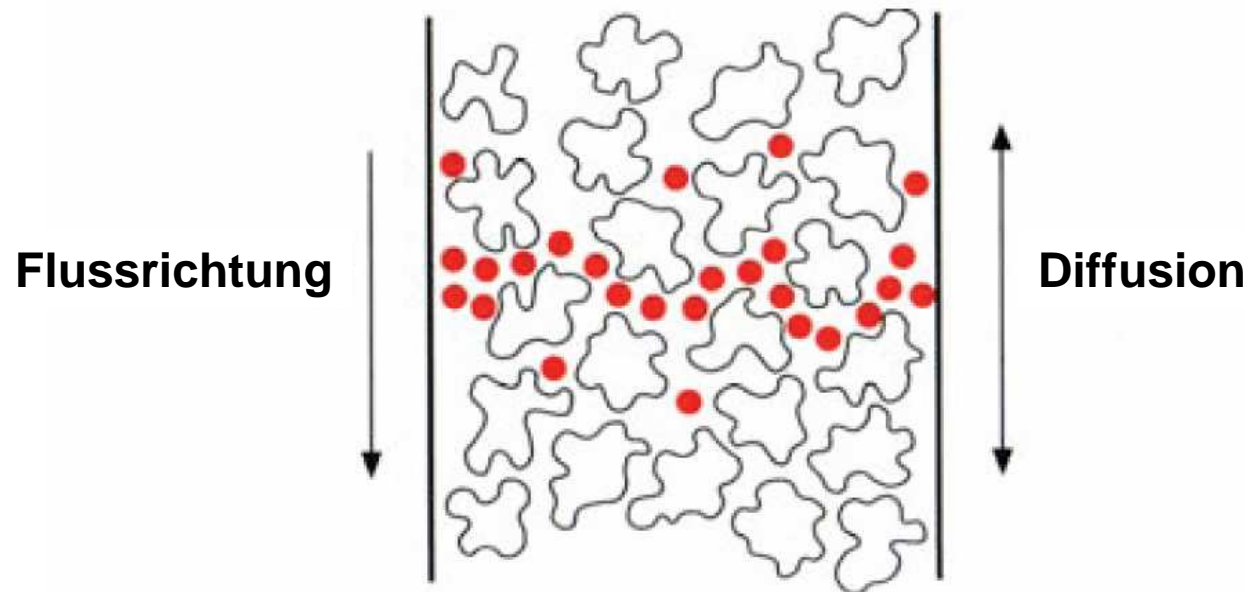


# Van Deemter-Gleichung

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

## B) Molekulare Longitudinal-Diffusion:

Zufällige Diffusionseffekte in bzw. gegen die Strömungsrichtung der mobilen Phase (Rückvermischung).

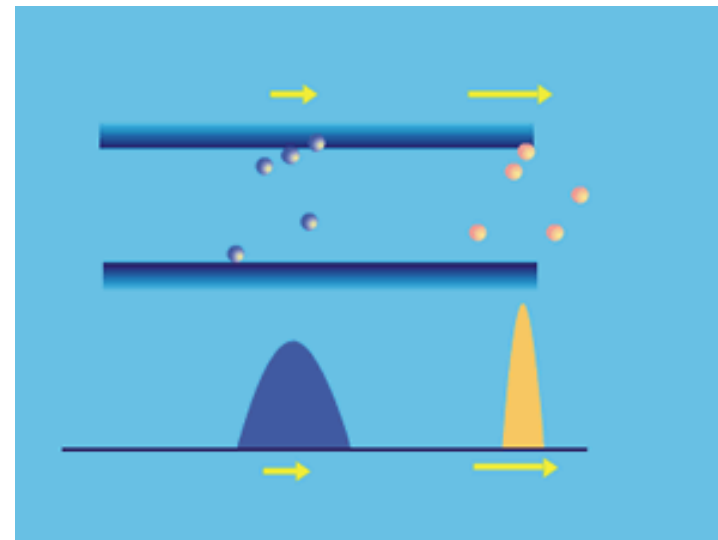
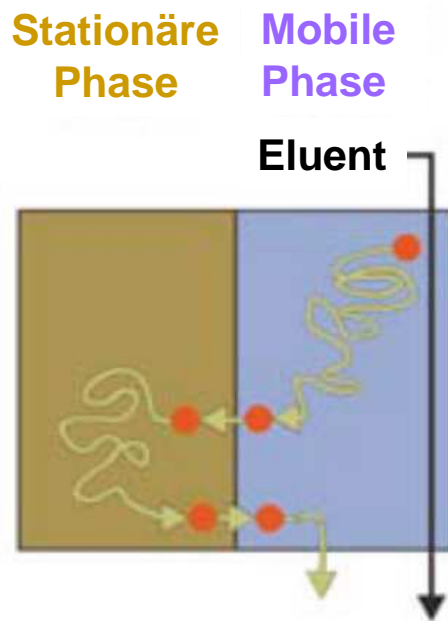


# Van Deemter-Gleichung

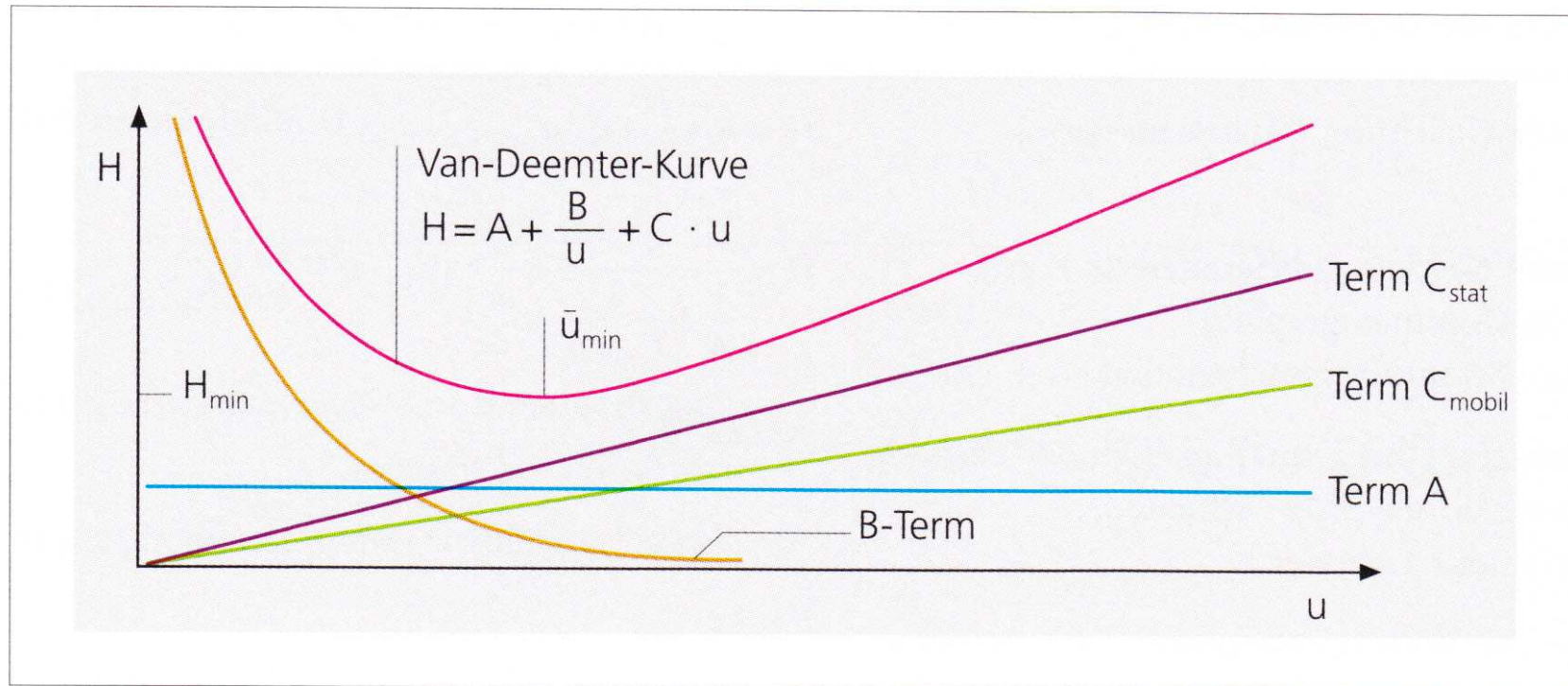
$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

## C) Massentransport:

Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase stellt sich nicht unendlich schnell ein. Der Austritt bzw. Eintritt in die stationäre Phase ist Diffusions-kontrolliert.



# Van Deemter-Gleichung (klassisch)



# ***Verbesserung der Trennung***

---

## **A) Veränderung der stationären Phase**

## **B) Erhöhung der Filmdicke**

Bei höheren Filmdicken ist bei gleicher Stoffmenge der Substanz die Konzentration in der stationären Phase geringer.

## **C) Verlängerung der Säule**

→ Größere Anzahl an theoretischen Böden.

*aber:* Messdauer verlängert sich (Verdoppelung der Länge ergibt eine Verbesserung der Auflösung von ca. 40%).

## **D) Veränderung des Temperaturprogrammes**

## **E) Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases**

Gemäß der van Deemter-Gleichung sollte die kleinste Bodenhöhe eingestellt werden