

## Kapitel 4: Gaschromatographie (GC)

In der GC arbeitet man mit **gasförmigen mobilen Phasen (Trägergase)** und flüssigen stationären Phasen. Die häufigsten Trägergase sind Wasserstoff, Helium und Stickstoff. Im Bereich der stationären Phasen spielen gepackte Säulen mit auf festen Partikeln immobilisierten flüssigen Phasen in der analytischen GC kaum mehr eine Rolle. Heutzutage wird überwiegend mit **Kapillarsäulen mit flüssigen stationären Phasen** gearbeitet.

**Mittels GC lassen sich nur Analyten trennen, welche sich unzerstört verdampfen lassen.** Dies trifft auf etwa 10–20% der bekannten organischen Moleküle zu. Um injiziert zu werden, muss der Analyt also gasförmig vorliegen. Während der Trennung muss dies nicht für alle Moleküle der Fall sein. Es wird zwar meist bei erhöhten Temperaturen gearbeitet (bis ca. 300°C), die Betriebstemperatur muss aber nicht zwangsläufig über dem Siedepunkt der Analyten liegen. Unterhalb des Siedepunktes liegen die Analyten in der stationären Phase gelöst vor. Es reicht aus, dass der Dampfdruck der Analyten gross genug ist, damit sich ein bestimmter Anteil der Moleküle in der Gasphase befindet.

Die GC hat einen sehr viel eingeschränkteren Anwendungsbereich als die LC, da schwerflüchtige, thermolabile und grosse Moleküle nicht analysiert werden können. Zum Teil lässt sich diese Einschränkung durch **Derivatisierung** überwinden. In der LC werden Analyten derivatisiert, um sie detektierbar bzw. empfindlicher detektierbar zu machen. In der GC hat die Derivatisierung das Ziel, nichtflüchtige zu flüchtigen Substanzen umzusetzen.

Zu den **Vorteilen der GC** gegenüber der LC zählen die deutlich **höheren Bodenzahlen** der Kapillarsäulen im Vergleich zu LC-Säulen und die häufig **empfindlicheren Detektoren**. Die höheren Bodenzahlen führen zu schmalen Peaks und damit zu einer **höheren Peakkapazität**. Damit ist gemeint, dass man in einem Chromatogramm mehr basisliniengetrennte Peaks „unterbringt“. Es lassen sich in der gleichen Analysenzeit also mehr Substanzen trennen als in der LC. Die GC ist gegenüber der LC damit im Bereich der Spurenanalytik und der Untersuchung komplexer Proben (mit vielen Analyten) gegenüber der LC deutlich im Vorteil, lässt sich aber, wie gesagt, nur für unzerstört verdampfbare Substanzen einsetzen. Ein typisches Problem in der GC sind **Überladungseffekte**, die bei zu grossen injizierten Probenmengen auftreten. Diese lassen sich durch die Verdünnung der Probe oder spezielle Injektionstechniken (*split-splitless*-Injektion) beheben.

Die typischen Analyten in der GC sind flüchtige Substanzen. Dies sind meist kleine, unpolare Moleküle. Die mobile Phase wechselwirkt nicht mit den Analyten oder der stationären Phase und dient nur zum Transport der Analyten durch die Säule. Die stationäre Phase wird meist so gewählt, dass sie in ihrer Polarität ähnlich den Analyten ist. Da diese meist apolare Moleküle sind, stellen **apolare Poly(dimethylsiloxan)- und Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan)-Phasen die Standardphasen in der GC** dar. Die Trennung erfolgt nicht wie in der HPLC nach der Polarität der Moleküle, **die Analyten werden in der GC gemäss ihrem Siedepunkt getrennt**, wobei Substanzen mit geringem Siedepunkt früh, solche mit hohem Siedepunkt spät eluieren. Es besteht auch die Möglichkeit, Phasen mit leicht polaren Eigenschaften

einzusetzen, wobei die Polarität zu einem zusätzlichen Trennkriterium wird. So lassen sich auch Substanzen mit sehr ähnlichen Siedepunkten trennen. Sehr polare Phasen eignen sich zur Trennung polarer Moleküle.

Die Analyten werden oft in einem Lösungsmittel gelöst in den Gaschromatographen injiziert, wo Analyten und Lösungsmittel verdampft werden und in die Säule gelangen. Damit ist auch das Lösungsmittel Teil der Trennung und führt zu einem **Lösungsmittelpeak** im Chromatogramm. Man bevorzugt Lösungsmittel mit geringem Siedepunkt, da sie bei sehr geringen Retentionszeiten eluieren und die Auswertung der Analytpeaks (bei höheren Retentionszeiten) nicht stören.

## 4.1 Aufbau und Funktionsweise eines Gaschromatographen

### 4.1.1 Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Gaschromatographen. Im Gegensatz zum üblicherweise modularen Aufbau einer HPLC-Anlage sind in der GC meist alle Komponenten in einem Gerät integriert.

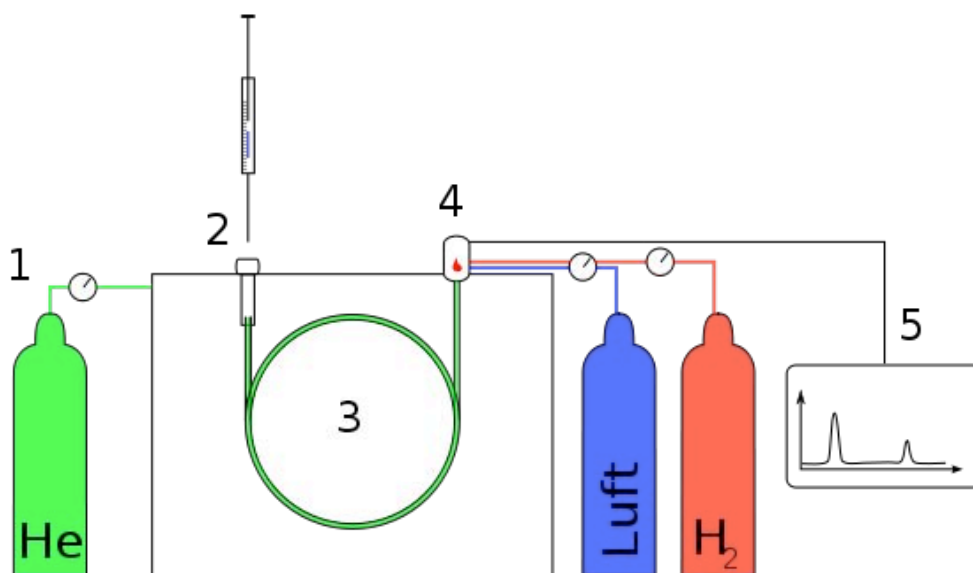


Abb. 4.1: *Prinzipieller Aufbau eines Gaschromatographen: (1) Trägergas, (2) Injektor, (3) Säule im Säulenofen, (4) Detektor (hier: ein FID, welcher Luft und Wasserstoffgas zum Betrieb benötigt), (5) Signalaufzeichnung als Chromatogramm.*

Im Injektor wird die aufgegebene Probe stark erhitzt (bis zu 450°C) und so verdampft. Der Trägergasstrom (bis zu 6 bar Säulenvordruck) transportiert die Analyten in die Säule, wo die Trennung stattfindet. Die Säule befindet sich in einem Säulenofen, welcher die Säule auf einer reproduzierbaren Betriebstemperatur hält. Die Säulentemperatur ist einer der Parameter, welche zur Optimierung der Trennung verändert werden können, wobei häufig mit Temperaturgradienten gearbeitet wird, d.h. die Säulentemperatur wird während der Trennung geändert. Wie in der LC erfasst ein Detektor die Analyten nach dem Verlassen der Säule, und auch hier steht eine grosse Auswahl an universellen oder sehr selektiven Detektoren zur Verfügung. Wie die LC kann auch die GC mit einem Massenspektrometer als Detektor gekoppelt werden.

### 4.1.2 Stationäre Phase

Wie in der LC kann man auch in der GC mit gepackten Säulen arbeiten. Diese wurden aber in den letzten Jahren in praktisch allen analytischen Anwendungen von leistungsfähigeren Kapillarsäulen abgelöst, weshalb wir im Rahmen dieser Vorlesung fast ausschliesslich diese Säulenart behandeln.

- **Gepackte Säulen**

Im Fall gepackter Säulen befindet sich die flüssige mobile Phase, die bei Raumtemperatur als viskoses Öl oder Wachs vorliegt, als dünne Schicht auf 125–250  $\mu\text{m}$  grossen Partikeln. Häufig werden Partikel aus Kieselgur, einem Material auf  $\text{SiO}_2$ -Basis, eingesetzt. Die Säulendurchmesser liegen bei 1–4 mm, die Säulenlängen bei 1–5 m. Eine gepackte GC-Säule hat um die 500–1000 theoretische Böden pro Meter und kommt damit insgesamt auf eine Bodenzahl von etwa 500–5000. Da die Bodenzahlen der sehr viel längeren Kapillarsäulen um 1–2 Grössenordnungen höher sind, erreicht man damit sehr viel höhere Trenneffizienzen, was sich in schmalen Peaks widerspiegelt. Abbildung 4.2 zeigt das Beispiel einer Trennung in einer gepackten und in einer Kapillarsäule. Durch die höhere Trenneffizienz, was zu einer besseren Auflösung der Peaks führt, werden bei der Trennung mit der Kapillarsäule deutlich mehr Substanzen dieser komplexen Probe sichtbar.

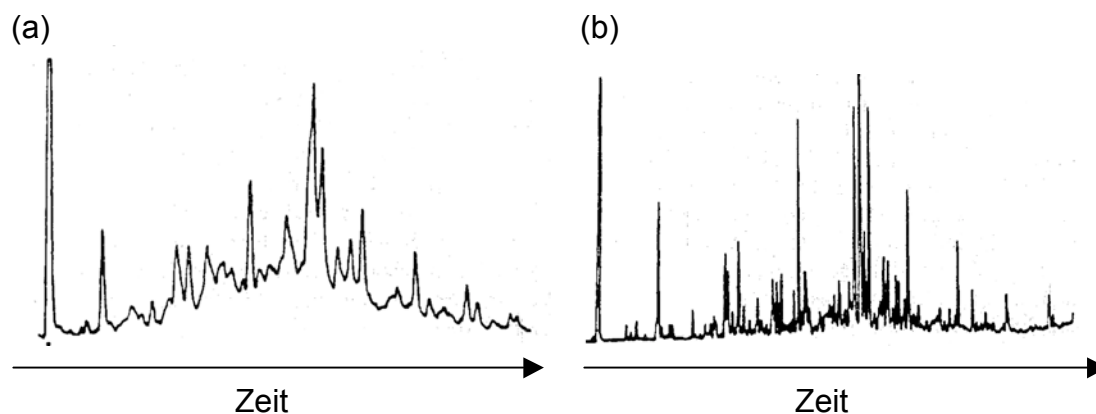


Abb. 4.2: Gaschromatogramm eines bei einer Brandstiftung gefundenen Brandbeschleunigers getrennt (a) auf einer gepackten Säule (1.7 m Länge, 1 mm Durchmesser) und (b) auf einer Kapillarsäule (25 m Länge, 0.21 mm Innendurchmesser).

- **Kapillarsäulen**

Der weitaus wichtigste Säulentyp heute sind Kapillarsäulen, welche meist aus Quarz bestehen, 10–60 m lang sind und einen Innendurchmesser von 0.10–0.32 mm aufweisen. Die stationäre Phase ist als immobilisierte Flüssigkeit auf die Innenwand der Kapillare aufgetragen. Die stationäre Phase ist bei Raumtemperatur meist eine viskose Flüssigkeit oder fest und ist bei der GC-Arbeitstemperatur flüssig. Aussen sind die Kapillaren mit einem Kunststoff (Polymer auf Polyimid-Basis) beschichtet, welcher ihnen eine ähnliche Flexibilität wie Glasfasern verleiht. Die Säulen werden aufgerollt auf einem Metallkäfig geliefert und so auch in den Säulenofen eingebaut. Obwohl Kapillarsäulen etwa zehnmal länger als gepackte Säulen sind und ausserdem einen zehnmal kleineren Innendurchmesser aufweisen, lassen sie sich aufgrund ihres Aufbaus bei ähnlichen Flussraten und ohne unverhältnismässig grossen Trägergas-

vordruck betreiben. Kapillarsäulen haben etwa 2000–4000 theoretische Böden pro Meter und kommen damit insgesamt auf Bodenzahlen von etwa 20 000–200 000. Abbildung 4.3 verdeutlicht den Unterschied zwischen gepackter Säule und Kapillarsäule.

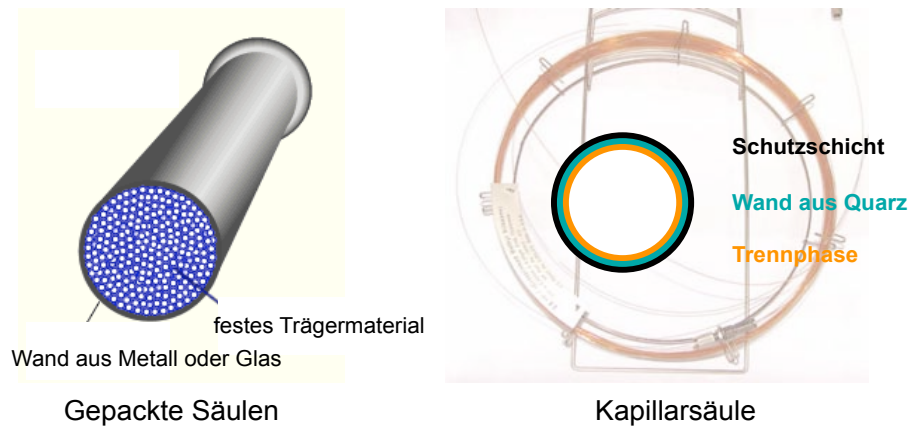


Abb. 4.3: Unterschied zwischen gepackter- und Kapillarsäule.

Wie erwähnt, wird die Polarität der stationären Phase so gewählt, dass sie möglichst ähnlich der Polarität der Analyten ist. Da flüchtige, der GC zugängliche Moleküle meist klein und apolar sind, handelt es sich bei den Standardphasen in der GC um apolare Materialien. Weit verbreitet sind unterschiedlich substituierte Polysiloxane, die an die Innenwand von Kapillarsäulen gebunden sind. Abbildung 4.4 zeigt einige wichtige stationäre Phasen der GC.

Struktur	Name	Kürzel	Polarität	
	Poly(dimethoxysiloxan)	X-1	apolar	
	Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan)	X-5	Zunahme der Polarität ↓	
	Poly(14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethylsiloxan)	X-1701		
	Polyethylenglykol	X-Wax		polar

Abb. 4.4: Wichtige stationäre Phasen für die Gaschromatographie. Die Kürzel sind häufig verwendete Herstellerbezeichnungen, wobei „X“ durch das jeweilige Herstellerkürzel ersetzt wird (z.B. DB-5, BP-5, VB-5, HP-5).

Die beiden Standardphasen sind Poly(dimethylsiloxan) (X-1) und Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan) (X-5), wobei X-5 im überwiegenden Teil der Fälle eingesetzt wird. Die X-1-Phase ist apolar und trennt apolare Analyten gemäss ihren Siedepunkten. Die zusätzlichen Phenylgruppen verleihen der X-5-Phase etwas polare Eigenschaften, da Analyten mit polaren Gruppen die Ladungsverteilung im aromatischen Ring beeinflussen können. Mit der X-5-Phase erfolgt die Trennung wie bei der X-1-Phase hauptsächlich gemäss der Siedepunkte der Analyten. Darüber hinaus lassen sich aber auch Analyten mit ähnlichen Siedepunkten aber Unterschieden in der Polarität trennen. Die Cyanogruppen verleihen der X-1701-Phase deutlich polaren Charakter, wodurch sich die Elutionsreihenfolge im Vergleich zur X-1-Phase deutlich ändern kann. Die sehr polare Polyethylenglykol-Phase (X-Wax) ist zur Trennung polarer Analyten (z.B. Alkohole, ätherische Öle) geeignet. In Abschnitt 4.2.1 wird der Einfluss der stationären Phase auf die Trennung näher behandelt.

In der Praxis ist auf die Einhaltung der vom Hersteller angegebenen maximalen Arbeitstemperatur zu achten. Wird bei zu hohen Temperaturen oder über längere Zeit nahe an der maximalen Betriebstemperatur gearbeitet, kann es zum sogenannten **Säulenbluten** kommen, bei dem das Polysiloxangerüst teilweise zerfällt und kurze Oligosiloxane freisetzt, was zu einer Erhöhung der Grundlinie während der Trennung führt (siehe Abbildung 4.5).

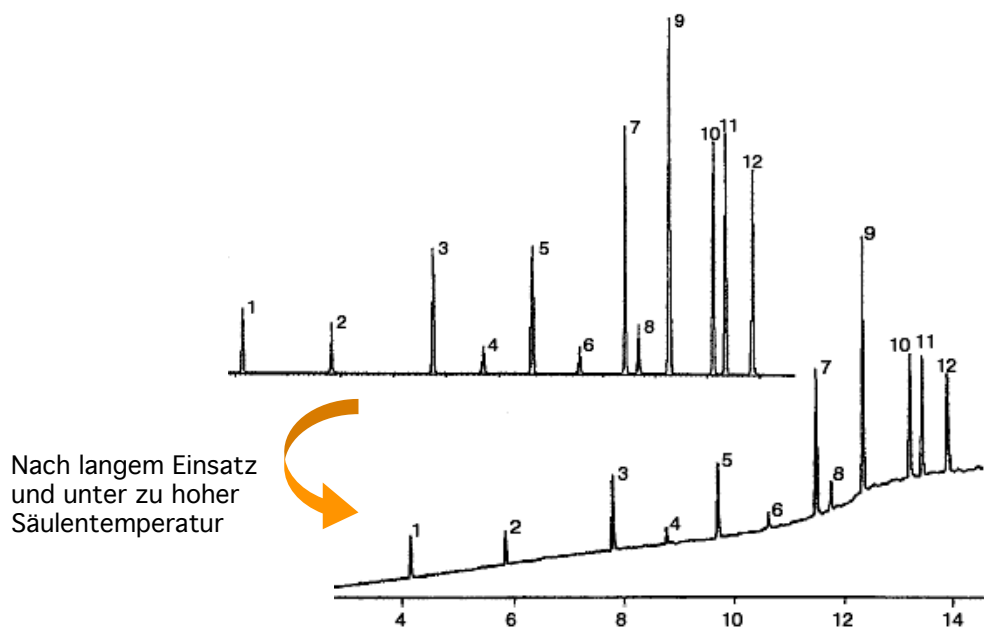


Abb. 4.5: Säulenbluten (x-Achse: Retentionszeit in Minuten).

### 4.1.3 Mobile Phase

Die am häufigsten eingesetzten mobilen Phasen in der GC sind Wasserstoff, Helium und Stickstoff. Die mobile Phase wechselwirkt nicht mit der stationären Phase und den Analyten und hat daher keinen Einfluss auf Verteilungskonstanten und Elutionsreihenfolge. Die Wahl der mobilen Phase hat aber aufgrund der unterschiedlichen Viskositäten der Gase einen Einfluss auf die Trenneffizienz. Diese wird durch die van-Deemter-Gleichung beschrieben, die in Abschnitt 2.2.7 eingeführt wurde (Gleichung (2.20)). Dort wurden bereits Besonderheiten der LC und GC diskutiert.

Die Viskosität der genannten mobilen Phasen steigt in der Reihe  $H_2 < He < N_2$  an. Mit steigender Viskosität nehmen die Diffusionskoeffizienten von Analytmolekülen in diesen Gasen ab. Anders ausgedrückt diffundieren Analytmoleküle in Wasserstoff am schnellsten und in Stickstoff am langsamsten. Der Diffusionskoeffizient von Analyten in der mobilen Phase beeinflusst den  $B$ - und  $C$ -Term der van-Deemter-Gleichung. Die Peakverbreiterung durch Diffusion in der mobilen Phase (Longitudinaldiffusion,  $B$ -Term) nimmt mit steigendem Diffusionskoeffizientem zu, dagegen nimmt die Verbreiterung durch Massentransporteffekte ( $C$ -Term) ab, je schneller die Analyten in der mobilen Phase diffundieren.

Gemäss Gleichungen (2.21) und (2.24) gilt  $B \propto D_M$  und  $C_M \propto \frac{1}{D_M}$ .

Ein höherer Diffusionskoeffizient bzw. eine geringere Viskosität führt zu einem weniger steilen Abfall der Funktion  $H=f(u)$  zum Minimum und zu einem Verschieben des Minimums zu höheren Lineargeschwindigkeiten ( $B$ -Term-Einfluss) sowie zu einem flacheren Verlauf der Funktion bei Lineargeschwindigkeiten oberhalb des Minimums ( $C$ -Term-Einfluss). Beides sind erwünschte Effekte, da so die minimale Bodenhöhe bei einer höheren Lineargeschwindigkeit erreicht wird, was kürzere Analysenzeiten zur Folge hat. Ausserdem haben aufgrund des breiten Optimums kleine Abweichungen von der optimalen Lineargeschwindigkeit kaum einen Einfluss auf die Bodenhöhe.

In der LC wird aufgrund der niedrigen optimalen Werte von  $u$  selten im Bereich der minimalen Bodenhöhe gearbeitet (siehe auch Abschnitt 2.2.7). In der GC ist dies in den meisten Fällen möglich. Der bevorzugte Verlauf der van-Deemter-Gleichung mit einem breiten Optimum wird vor allem mit Trägergasen geringer Viskosität bzw. mit hohen Diffusionskoeffizienten erreicht, wie Abbildung 4.6 zeigt.

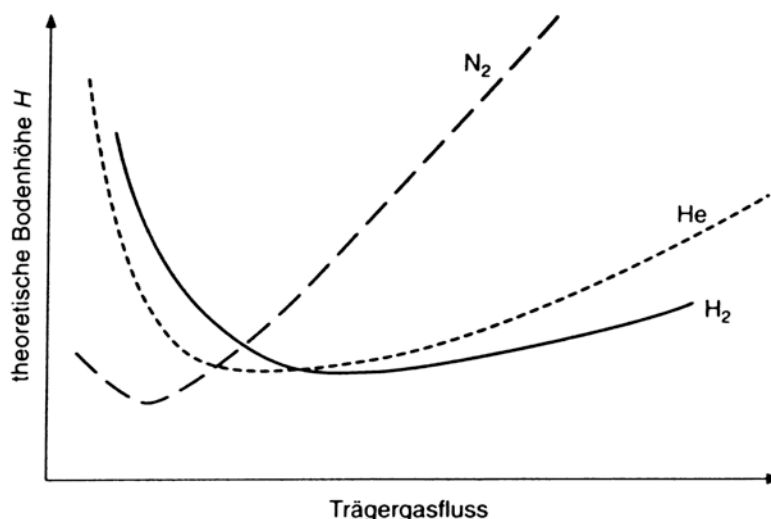


Abb. 4.6: Verlauf der van-Deemter-Gleichung für verschiedene Trägergase in der GC.

Die beste Trenneffizienz bei den in der Praxis angewandten Trägergasgeschwindigkeiten (typisch 1–4 mL/min in Kapillarsäulen) wird mit Wasserstoff und Helium erreicht. Stickstoff ist dafür kostengünstiger.

#### 4.1.4 Injektor

Im Injektor wird die Probe (Analyten + Lösungsmittel) schlagartig verdampft und anschliessend vom Trägergas in die Säule transportiert. Häufig wird die sogenannte **Splitless-Split-Injektion** angewandt. Abbildung 4.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Splitless-Split-Injektors.

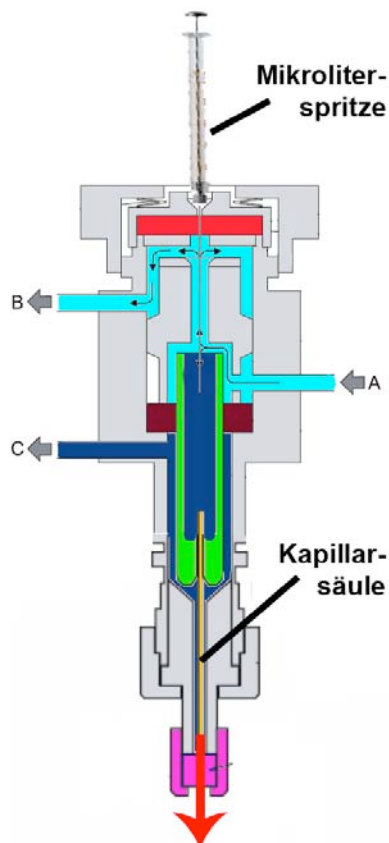


Abb. 4.7: Aufbau eines Splitless-Split-Injektors. Die Probe wird mittels einer Mikroliter-Spritze, die das Septum an der Injektionsstelle durchsticht, in ein beheiztes Rohr (Verdampfer, Liner) eingespritzt. Dort wird die Probe schlagartig verdampft und mit dem Trägergasstrom (A) in die Kapillarsäule transportiert. Optional kann ein Splitfluss (C) eingestellt werden, welcher den Injektor (mit Analytmolekülen) verlässt ohne zur Säule zu gelangen. So kann die Anzahl der auf die Säule injizierten Analytmoleküle auf ein gewünschtes Mass reduziert werden. Der Fluss (B) dient zur kontinuierlichen Spülung des Septums.

Mittels eines Splitless-Split-Injektors kann entweder die gesamte eingespritzte Probenmenge in die Säule injiziert werden (*splitless*) oder ein bestimmter Volumenstrom abgetrennt werden, der nicht zur Säule geleitet wird (*split*). Auf diese Weise kann die Menge an Analytmolekülen in der Säule auf ein gewünschtes Mass reduziert werden, um **Überladungseffekte** zu vermeiden. Das Verhältnis aus Splitfluss und Säulenfluss bezeichnet man als **Splitverhältnis**. Bei splitloser Injektion hat es einen Wert von Null und je höher das Splitverhältnis, umso weniger Analytmoleküle gelangen auf die Säule. Der Einfluss des Splitverhältnisses auf die Peakform wird in Abschnitt 4.2.6 beschrieben.

Neben der Splitless-Split-Injektion existieren auch andere Injektionstechniken, von denen einige eine Art der Probenaufarbeitung mit einschliessen. Genannt sei die **Headspace-GC**, bei der die Gasphase über einer flüssigen Probe bei Raumtemperatur oder einer definierten erhöhten Temperatur in den Gaschromatographen transportiert wird. Das Verdampfen der Probe im Injektor entfällt hier also. Bei der Headspace-Technik werden zu analysierende flüchtige Analyten von schwerflüchtigen Substanzen abgetrennt, welche die Analyse stören würden. So wird die Injektion mit der Probenaufarbeitung kombiniert. Ein Anwendungsbeispiel für die Headspace-GC ist

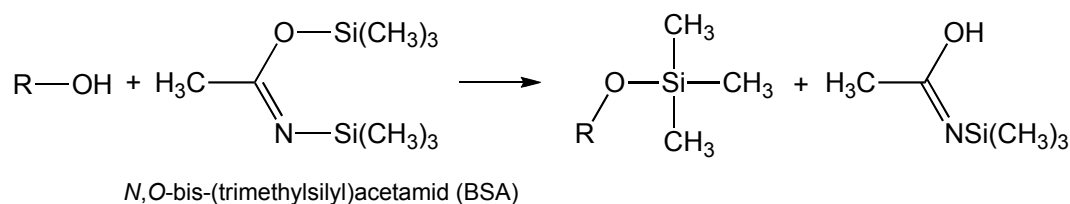
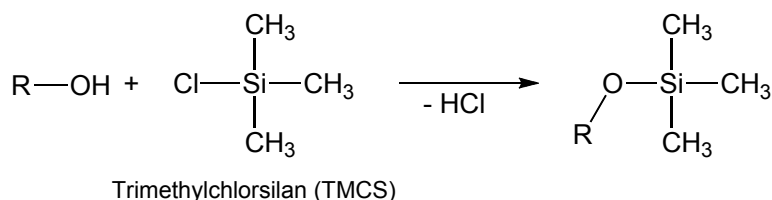
die Bestimmung des Blutalkoholgehaltes. Der flüchtige Analyt wird durch die Headspace-Technik von anderen Blutkomponenten abgetrennt, welche die Analyse stören oder den Injektor als nicht verdampfbare Substanzen verschmutzen würden.

Einige Probenvorbereitungstechniken sind auf die GC-Injektion zugeschnitten. Ein elegantes Beispiel ist die **Festphasen-Mikroextraktion (solid phase micro extraction = SPME)**, bei der das Adsorptionsmaterial zur Festphasenextraktion direkt in den Injektor eingeführt werden kann. Probenaufarbeitungstechniken werden in Kapitel 6 ausführlicher behandelt.

- **Derivatisierung**

Im Zusammenhang mit der Injektion sei die Derivatisierung in der GC genannt. In der LC werden Analyten manchmal in Derivate überführt, um sie mit einem bestimmten Detektor erfassen zu können (z.B. Fluoreszenz) oder die Detektion empfindlicher zu machen (z.B. UV/VIS). In der GC wird die Derivatisierung hauptsächlich eingesetzt, um **Verbindungen mit hohem Siedepunkt der GC-Analyse zugänglich zu machen**. Polare funktionelle Gruppen führen zu starken, polaren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die beim Verdampfen überwunden werden müssen. Aus diesem Grund haben häufig Moleküle mit polaren Gruppen einen hohen Siedepunkt. Ziel der Derivatisierung ist deshalb, polare funktionelle Gruppen mit apolaren Molekülteilen abzusättigen. Sehr häufig wird dabei die Silylierung, also die Umsetzung polarer Gruppen zu apolaren Trialkylsilylgruppen, angewandt. Abbildung 4.8 führt einige Beispiele auf.

**Silylierung von Alkoholen, Aminen und Thiolen**



**Alkylierung von Carbonsäuren**

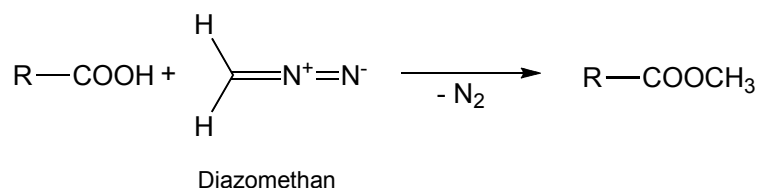


Abb. 4.8: Beispiele für Derivatisierungen in der GC.



### 4.1.5 Detektoren

Wie in der LC werden auch in der GC Detektoren benötigt, welche die getrennten Analyten erfassen und ein zeitaufgelöst aufgezeichnetes, zur Konzentration oder Analytmenge proportionales Signal in Form eines Chromatogramms erzeugen. Wie in der LC existieren auch in der GC Detektoren mit unterschiedlicher Selektivität. Je nach analytischer Fragestellung werden entweder **universelle Detektoren**, welche alle Moleküle erfassen (z.B. **Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD bzw. TCD**) oder für bestimmte Analyten selektive Detektoren eingesetzt. Selektive Detektoren sind oft **elementspezifisch** und erfassen z.B. nur Verbindungen, die Schwefel enthalten (z.B. **Flammenphotometrischer Detektor FPD** im Schwefel-Modus). Ähnlich dem bei verschiedenen Wellenlängen arbeitenden UV/VIS-Detektor in der LC existieren auch in der GC Detektoren, die man entweder universell (indem sie z.B. alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfassen) oder elementspezifisch betreiben kann (z.B. **Atomemissionsdetektor AED**). Im Allgemeinen sind GC-Detektoren **sehr empfindlich**, weshalb die GC oft in der Spurenanalytik eingesetzt wird. Wie die LC kann auch die GC mit einem **Massenspektrometer** als Detektor gekoppelt werden, um qualitative Informationen zur Strukturaufklärung der Analyten zu erhalten. Am häufigsten wird der **Flammenionisationsdetektor (FID)** eingesetzt, der als sehr universeller Detektor alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfasst sowie niedrige Nachweisgrenzen und einen weiten Linearbereich aufweist. Die GC-Detektoren werden in Abschnitt 4.3 ausführlich behandelt.

## 4.2 Optimierung von GC-Trennungen

Wie in der LC ist auch in der GC das Ziel der Optimierung, eine **effektive Peakauflösung (basisliniengetrennte Peaks,  $R_S > 1.5$ ) in möglichst kurzer Analysenzeit** zu erreichen. Die Auflösung hängt gemäss Gleichung (2.28) von  $\alpha$ ,  $k$  und  $N$  ab, wobei diese Grössen – wie in Abschnitt 2.2.8 diskutiert – von weiteren Parametern beeinflusst werden. Dieser Abschnitt beschreibt verschiedene Einflussgrössen, die man bei GC-Trennungen in der Praxis ändern kann, um  $\alpha$ ,  $k$  und  $N$  und damit Auflösung und Analysenzeit zu optimieren.

### 4.2.1 Einfluss der stationären Phase

Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, kommen in der GC **vor allem apolare Poly(dimethylsiloxan)- und Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan)-Phasen** zum Einsatz. Letztere hat bereits etwas polarere Eigenschaften als erstere. Mittels apolaren Phasen werden **apolare Analytmoleküle gemäss ihren Siedepunkten getrennt**. Da nur schwache Wechselwirkungen zwischen Analyten und stationärer Phase stattfinden, bestimmt im Wesentlichen der Dampfdruck die Retentionszeit. Flüchtigere Substanzen (mit niedrigem Siedepunkt) befinden sich zum Grossteil in der mobilen Phase und werden deshalb schnell durch die Säule transportiert. Je geringer der Siedepunkt, umso kürzer ist also die Retentionszeit.

Schwierigkeiten können Analyten mit sehr ähnlichen Siedepunkten machen, da diese in vielen Fällen mit apolaren Phasen nicht ausreichend getrennt werden können. Hier kann der Einsatz von **Phasen mit stärker polaren Eigenschaften** von Vorteil sein. Polare oder leicht polarisierbare Moleküle können stärkere, polare Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen und werden stärker retentiert. Ein höherer **Retentionsfaktor  $k$**  bewirkt eine bessere Auflösung. Ausserdem werden die Molekü-

le nicht mehr nur aufgrund von Unterschieden beim Siedepunkt sondern auch aufgrund von Polaritätsunterschieden getrennt. Bei zwei apolaren Substanzen mit sehr ähnlichen Siedepunkten sind bei einer apolaren stationären Phase die Verteilungskonstanten sehr ähnlich, was **Trennfaktoren  $\alpha$**  von 1 (Koelution) oder nur knapp darüber bewirkt. Kommt bei einer polaren Phase die Polarität als weiteres Trennkriterium hinzu, unterscheiden sich die Verteilungskonstanten häufig stärker voneinander, was zu höheren Werten von  $\alpha$  und damit zu besser aufgelösten Peaks führt. Da bei einer solchen Optimierung die stationäre Phase selektiv auf die Polaritätsunterschiede der zu trennenden Substanzen zugeschnitten wird, nennt man den Trennfaktor manchmal auch „Selektivität“.

Abbildung 4.9 zeigt das Beispiel einer GC-Trennung von p-Xylen, m-Xylen, Decan und Undecan.

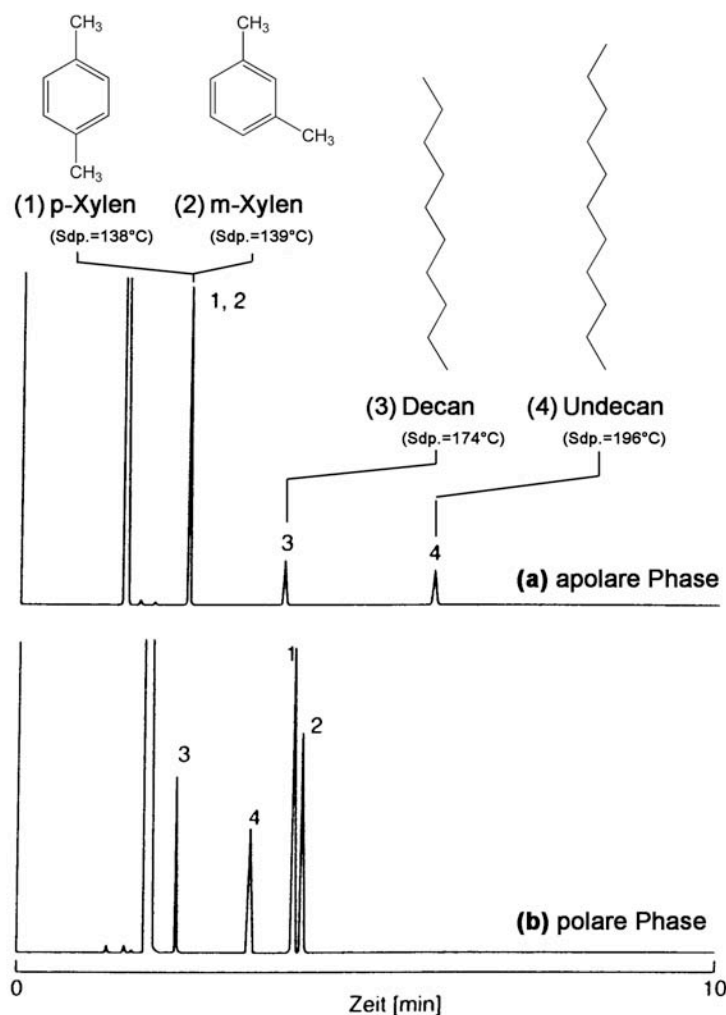


Abb. 4.9: GC-Trennung von (1) p-Xylen, (2) m-Xylen, (3) Decan und (4) Undecan auf einer (a) apolaren Poly(dimethylsiloxan)- und einer (b) polaren Polyethylenglykol-Phase. In Klammern sind die Siedepunkte (Sdp.) der Verbindungen angegeben.

Mit einer apolaren Standardphase (X-1) werden die Substanzen gemäss ihren Siedepunkten getrennt. Aufgrund ihrer ähnlichen Siedepunkte koeluiieren die beiden Xylene. Bei Verwendung einer polaren Phase (X-Wax) kommt die Polarität der Verbindungen als zusätzliches Kriterium hinzu. Da m-Xylen leicht polarer als das symmetrisch aufgebaute p-Xylen ist, wird ersteres stärker retendiert. Die Polaritäts-

unterschiede führen zu Unterschieden in den Verteilungskonstanten dieser Analyten, was eine Erhöhung von  $\alpha$  bewirkt. Ausserdem werden die leicht polarisierbaren aromatischen Verbindungen stärker retendiert, was aus der veränderten Elutionsreihenfolge ersichtlich ist und eine Erhöhung von  $k$  bewirkt. Aus höheren Werten von  $\alpha$  und  $k$  ergibt sich die verbesserte Auflösung.

#### 4.2.2 Einfluss der Säulenlänge

Falls sonst keine Parameter geändert werden, gilt: Je länger eine Säule, umso mehr theoretische Böden hat sie. Eine höhere **Bodenzahl**  $N$  bewirkt eine bessere Trenneffizienz, damit schmalere Peaks und eine verbesserte Auflösung. Andererseits verursacht eine längere Säule auch längere **Analysenzeiten**.

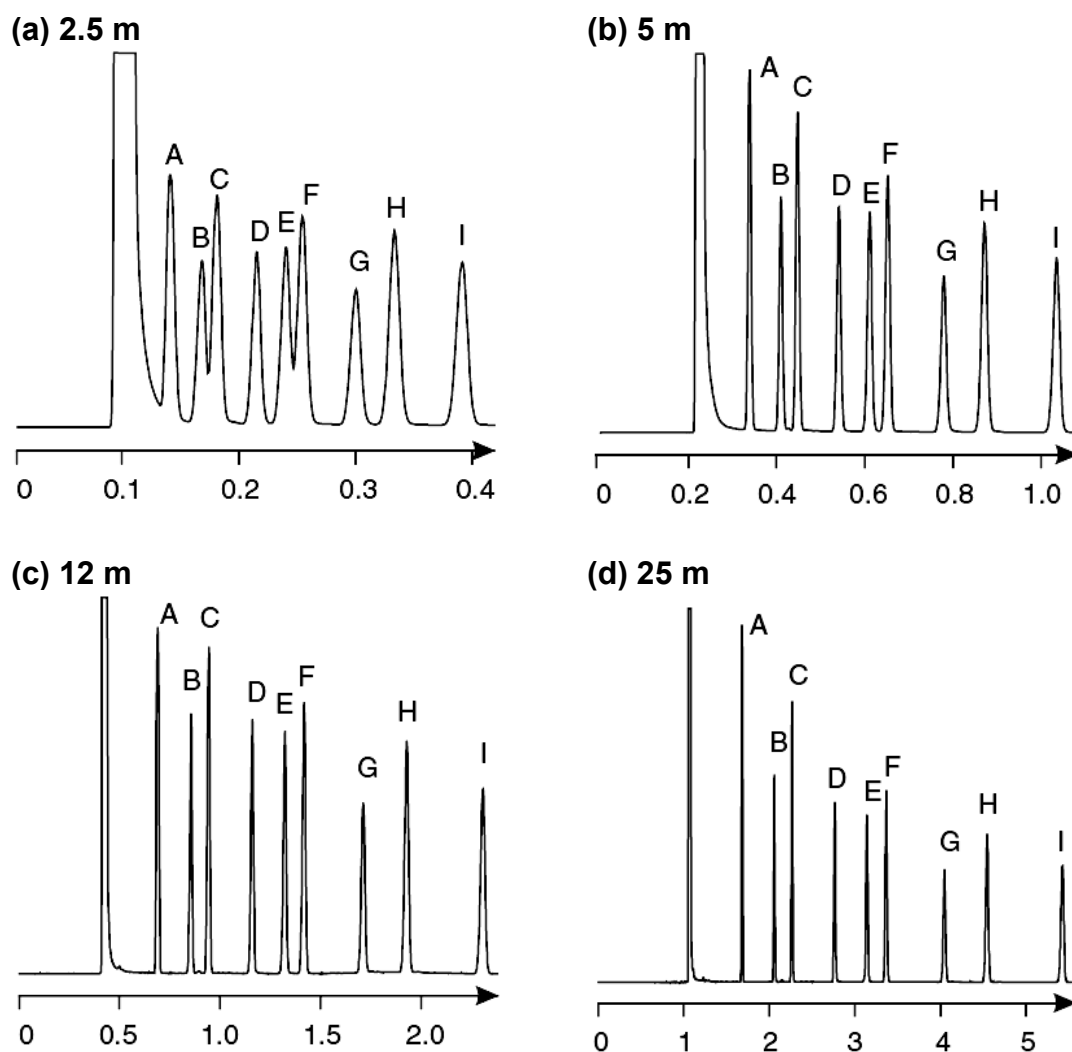


Abb. 4.10: Trennung verschiedener Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlich langen GC-Säulen. Analyten: (A) *n*-Nonan, (B) 2-Octanon, (C) *n*-Decan, (D) 1-Octanol, (E) 2,6-Dimethylphenol, (F) *n*-Undecan, (G) 2,4-Dimethylanalin, (H) Naphthalen, (I) *n*-Dodecan. Stationäre Phase: Poly(dimethylsiloxan).

Abbildung 4.10 gibt Chromatogramme von Trennungen verschiedener Kohlenwasserstoffe wider, die mit unterschiedlich langen Säulen durchgeführt wurden. Man erkennt, dass eine Erhöhung der Säulenlänge  $L$  zu schmalere Peaks, aber auch zu

längeren Analysenzeiten führt. Im vorliegenden Fall würde eine 5 m lange Säule zur Trennung ausreichen, da vollständig basisliniengetrennte Peaks erzielt werden.

In der Praxis wird die Säulenlänge erst verändert, wenn andere Optimierungsschritte (z.B. Temperaturgradient, stationäre Phase) zu keiner ausreichenden Trennung geführt haben. Man sollte bedenken, dass die Auflösung von der Wurzel von  $N$  und damit von der Wurzel von  $L$  abhängt, die Analysenzeit aber direkt proportional zur Säulenlänge ist. Das bedeutet, dass eine viermal so lange Säule lediglich eine Verdopplung der Auflösung aber eine viermal so lange Analysendauer bewirkt.

### 4.2.3 Einfluss des Säuleninnendurchmessers

Über Säuleninnendurchmesser und Filmdicke der stationären Phase lässt sich das **Phasenverhältnis**  $\beta$  variieren. Dieses ist gemäss Gleichung (2.7) als Verhältnis der Volumina von mobiler und stationärer Phase definiert:  $\beta = V_M/V_S$ . Gemäss Gleichung (2.11) ist der **Retentionsfaktor**  $k$  indirekt proportional zum Phasenverhältnis. Je kleiner das Phasenverhältnis, umso grösser ist also  $k$  und umso besser wird die Auflösung. Anders ausgedrückt gilt: Je mehr stationäre Phase im Verhältnis zur mobilen Phase vorhanden ist, umso stärker werden die Substanzen retentiert, was zu einem höheren Retentionsfaktor  $k$  und einer besseren Auflösung führt.

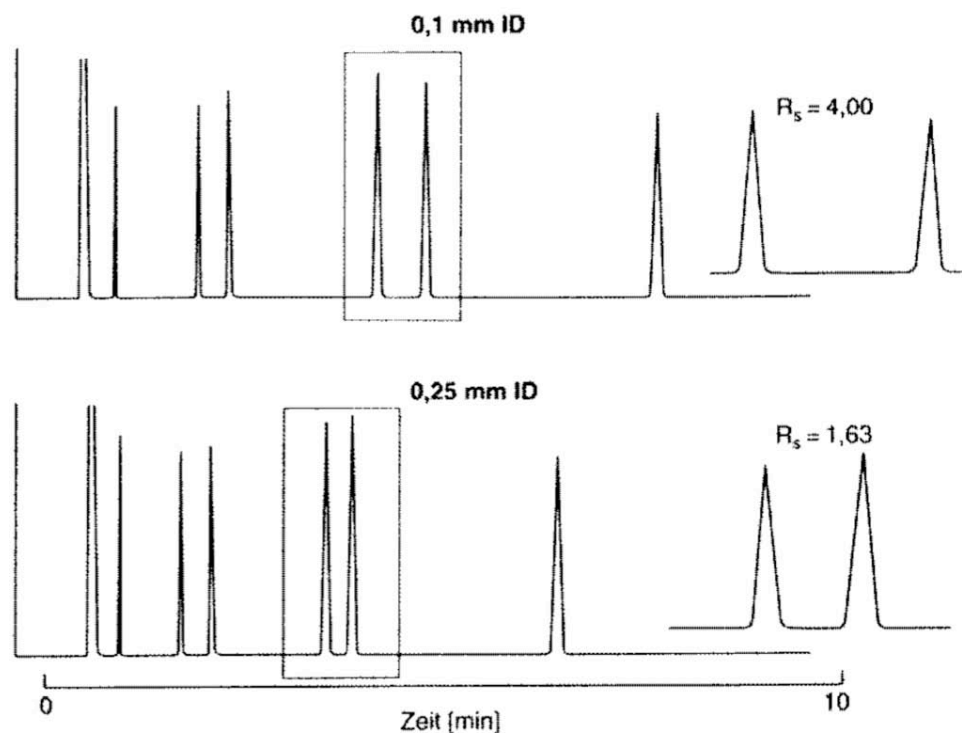


Abb. 4.11: Zwei Trennungen, die – bei sonst gleichen Bedingungen – mit zwei Säulen mit unterschiedlichem Innendurchmesser durchgeführt wurden. Der geringere Säuleninnendurchmesser im oberen Chromatogramm bewirkt eine höhere Auflösung.

Das Beispiel in Abbildung 4.11 zeigt, dass bei einem kleineren Säuleninnendurchmesser aufgrund des kleineren Phasenverhältnisses die Retentionsfaktoren  $k$  steigen, was man an den längeren Retentionszeiten erkennt und schliesslich zu einer höheren Auflösung  $R_s$  führt. Bei einem geringeren Säuleninnendurchmesser kommt es aber

häufiger zu Überladungseffekten, weshalb mit stärker verdünnten Proben oder höherem Splitverhältnis gearbeitet werden muss (siehe Abschnitt 4.2.6).

#### 4.2.4 Einfluss der Filmdicke der stationären Phase

Eine weitere Möglichkeit, das **Phasenverhältnis  $\beta$**  zu beeinflussen, besteht in der Änderung der Filmdicke der stationären Phase in der Kapillarsäule. Je dicker der Film, umso kleiner wird das Phasenverhältnis. Analog zur Diskussion im vorhergehenden Abschnitt führt ein kleineres  $\beta$  zu einer Erhöhung von  $k$  und  $R_S$ .

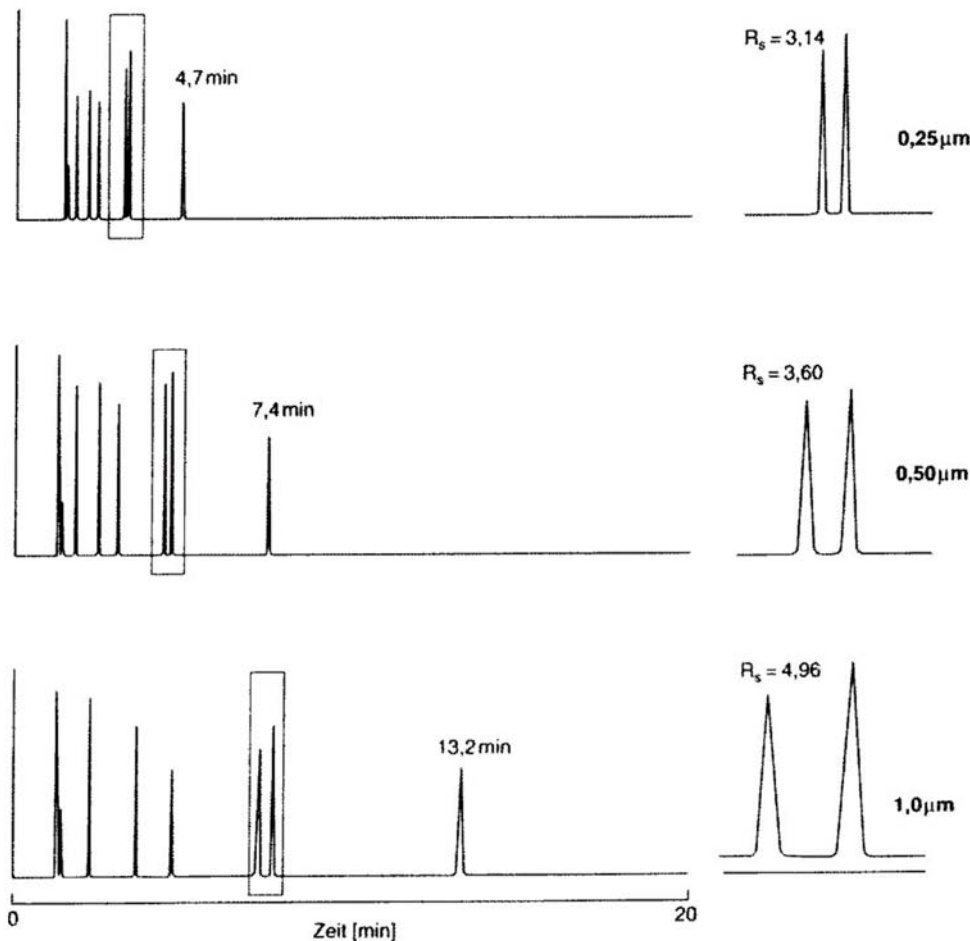


Abb. 4.12: GC-Trennungen, die mit verschiedenen Filmdicken der stationären Phase durchgeführt wurden (0.25  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ ). Ein dickerer Film bewirkt ein niedrigeres Phasenverhältnis und damit höhere Retentionsfaktoren und Auflösungen, was jeweils exemplarisch an zwei Peaks gezeigt ist.

#### 4.2.5 Einfluss der Säulentemperatur

In der GC ist die Säulentemperatur ein wichtiger Parameter, den man zur Optimierung der Trennung variieren kann. Aus diesem Grund befindet sich die Säule im Gaschromatographen in einem Säulenofen. Die Temperatur hat einen direkten Einfluss auf die **Verteilungskonstanten**  $K_C = c_S/c_M$  der Analyten. Gemäss Abschnitt 2.2.2 gilt das Verteilungsgesetz nach Nernst nur bei konstanter Temperatur. Anders ausgedrückt ist  $K_C$  eine Funktion der Temperatur.

In der GC mit apolaren stationären Phasen werden die Analyten gemäss ihren Siedepunkten bzw. ihrem Dampfdruck getrennt. Je höher der Dampfdruck, umso mehr Moleküle liegen gasförmig vor und befinden sich so in der mobilen Phase. Dies bewirkt kürzere Retentionszeiten für Analyten mit höherem Dampfdruck bzw. geringerem Siedepunkt. Eine Erhöhung der Säulentemperatur bewirkt ebenfalls eine Verschiebung der Verteilung in Richtung Gasphase bzw. in Richtung mobiler Phase. Eine höhere Säulentemperatur führt daher zu einem geringeren  $K_C$ , dadurch zu einem geringeren  $k$  und einer geringeren Auflösung  $R_S$ . Andererseits bedeuten geringere Retentionsfaktoren  $k$  auch kürzere Retentionszeiten  $t_R$ , was letztendlich zu kürzeren **Analysenzeiten** führt. Hier gilt es also, den besten Kompromiss zu finden, um eine effektive Peakauflösung in möglichst kurzer Analysenzeit zu erreichen.

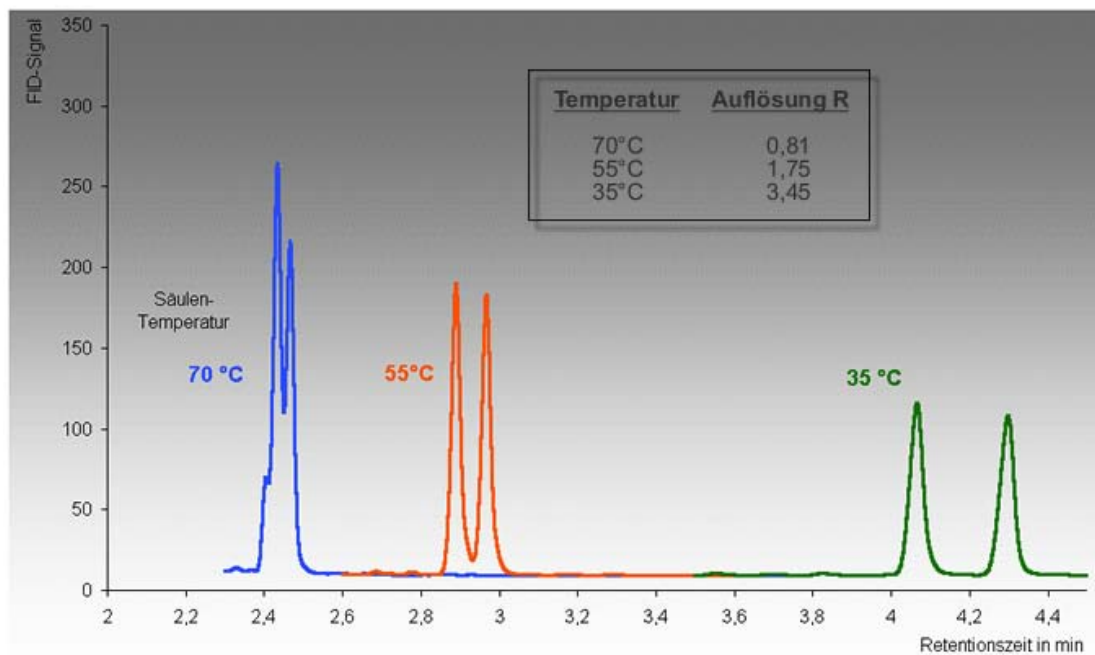


Abb. 4.13: Trennung zweier Substanzen bei verschiedenen Säulentemperaturen. Eine geringere Temperatur bewirkt höhere Verteilungskonstanten  $K_C$  und damit höhere Retentionsfaktoren  $k$  und eine höhere Auflösung  $R_S$ . Höhere Retentionsfaktoren bewirken aber auch längere Retentions- und Analysenzeiten. Das Ziel der Optimierung, nämlich eine effektive Trennung ( $R_S > 1.5$ ) in kurzer Zeit, wäre hier bei einer Temperatur um 55°C erreicht.

- **Gradientenelution (Temperaturprogramme)**

Da eine optimale Trennung häufig nicht mit konstanten Trennparametern erreicht wird, betreibt man die GC wie die LC häufig im Gradientenbetrieb. Im Gegensatz zur LC wird hier aber nicht die Zusammensetzung der mobilen Phase während der Trennung geändert, sondern es werden **Temperaturgradienten** eingesetzt. Die Säulentemperatur kann während der Trennung stufenweise oder konstant ansteigend oder abfallend während der Trennung geändert werden. Das Temperaturprogramm wird meist in die Software eingegeben, welche die GC-Anlage und den Säulenofen steuert. Dieser ermöglicht ein schnelles Aufheizen auf die programmierten Stufen sowie das Aufheizen mit einer gewünschten Rate (z.B. in °C/min).

Wie bereits bei der LC besprochen, liegt das grundlegende Problem einer chromatographischen Trennung von Analyten mit sehr unterschiedlichen Verteilungskonstanten darin, dass die Retentionszeiten über einen grossen Bereich verteilt sind, was zu langen Analysenzeiten und Peakverbreiterungen bei den stark retendierten Substanzen führt. Wie in der LC werden auch in der GC Gradienten deshalb häufig so gestaltet, dass die **Elutionskraft während der Trennung zunimmt**. Das bewirkt, dass zu stark retendierte Substanzen vermehrt in die mobile Phase überführt werden, was zu kürzeren Analysenzeiten führt und der unerwünschten Peakverbreiterung entgegenwirkt. Der Elutionskraft der Lösungsmittel in der LC entspricht die **Säulentemperatur** in der GC. Wie oben ausgeführt, verschiebt eine höhere Säulentemperatur die Verteilung der Analyten in Richtung der mobilen Phase. Deshalb laufen Temperaturprogramme in der GC während der Trennung häufig in Richtung höherer Säulentemperaturen. Abbildung 4.14 macht die Auswirkungen eines ansteigenden Temperaturgradienten klar.

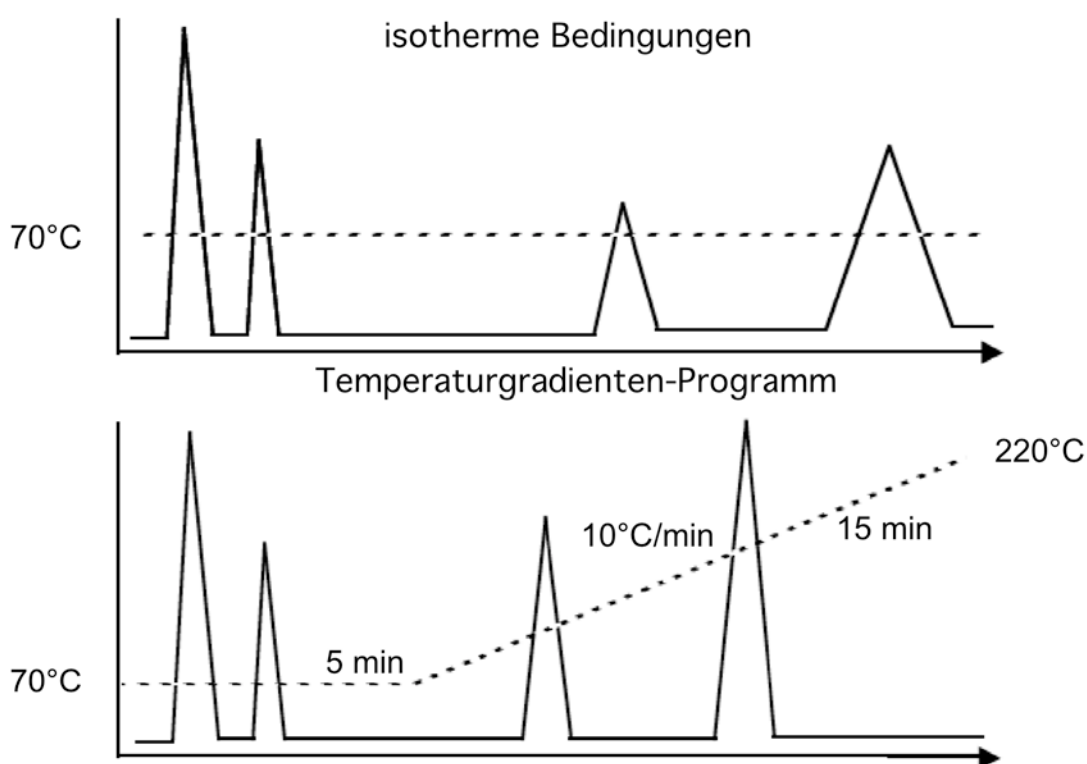


Abb. 4.14: GC-Trennung bei konstanter Temperatur (oben) und mit einem Temperaturgradienten (unten). Die Probleme der langen Analysenzeit und der Peakverbreiterungen im oberen Beispiel werden durch die ansteigende Säulentemperatur im unteren Beispiel verringert.

#### 4.2.6 Einfluss von Probenmenge und Splitverhältnis

Wie oben erwähnt, ist die GC gegenüber der LC vor allem im Bereich der Spurenanalytik komplexer Proben mit kleinen, flüchtigen Analyten im Vorteil. Kapillarsäulen haben eine hohe Bodenzahl und können daher viele Peaks in einem Chromatogramm basisliniengertennt auflösen. Ausserdem sind GC-Detektoren sehr empfindlich, weshalb nicht nur viele Analyten gleichzeitig sondern auch in sehr geringer Konzentration quantifiziert werden können (Spurenanalytik). Darin besteht aber auch eine Einschränkung der GC. Die injizierte Menge an Analytmolekülen muss im Allgemeinen sehr gering sein. Kapillarsäulen werden nämlich leicht überladen. Wie in

Abschnitt 2.2.5 ausführlich beschrieben, führen **Überladungseffekte** zu asymmetrischen Peaks, was negative Auswirkungen auf qualitative und quantitative Analyse hat. Da ohnehin schon nur Mikroliter-Volumina der Probenlösung aufgegeben werden und sich kleinere Mengen nicht reproduzierbar dosieren lassen, behilft man sich entweder mit einer **Verdünnung der Probe** oder der **Optimierung des Splitverhältnisses**. Je mehr Moleküle den Injektor über den Split verlasen, umso weniger Analytmoleküle gelangen in die Säule. Abbildung 4.15 verdeutlicht dies anhand eines Beispiels. Je höher der Split-Fluss, umso symmetrischer wird der Peak ( $T \approx 1$ ).

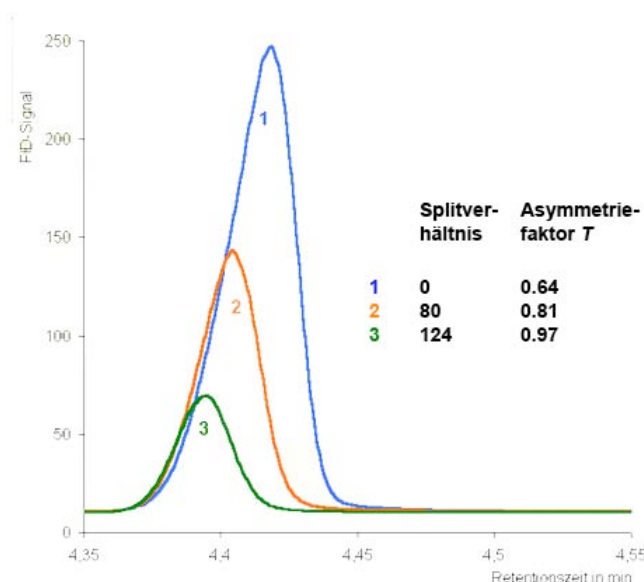


Abb. 4.15: Einfluss der Split-Einstellung bei der Injektion auf die Asymmetrie eines Peaks.

### 4.3 Detektoren in der GC

Wie bereits erwähnt, existiert wie in der LC auch in der GC eine grosse Auswahl an Detektoren, die sich in **Selektivität, Empfindlichkeit, Linearbereich und Preis** unterscheiden. Am häufigsten wird der **Flammenionisationsdetektor (FID)** eingesetzt, da er als fast universeller Detektor alle kohlenstoffhaltigen Substanzen mit hoher Empfindlichkeit und weitem Linearbereich erfasst. Insgesamt lassen sich die Detektoren nach verschiedenen Kriterien einteilen.

Teilt man die Detektoren gemäss ihrer **Selektivität** ein, so unterscheidet man **universelle** Geräte, die alle Substanzen erfassen, von **selektiven** Detektoren. Letztere sind meist elementspezifisch, d.h. sie erfassen Verbindungen, die bestimmte Elemente enthalten, besonders empfindlich. Die Selektivität bezeichnet in diesem Zusammenhang (nicht zu verwechseln mit dem manchmal als „Selektivität“ bezeichneten Trennfaktor) das Verhältnis der Empfindlichkeiten eines Detektors für ein bestimmtes Element zur Empfindlichkeit für Kohlenstoff. So hat der Flammenphotometrische Detektor (FPD) im Schwefel-Modus eine Selektivität gegenüber Kohlenstoff von  $10^4$ , d.h. eine organische Verbindung mit einem Schwefel-Atom erzeugt ein zehntausendmal stärkeres Signal als die gleiche Menge eines reinen Kohlenwasserstoffes.

Häufig werden Detektoren auch in **destruktive** und **nicht-destruktive** Geräte eingeteilt. Bei ersteren wird der Analyt zur Detektion in einer chemischen Reaktion verbraucht. So werden beispielsweise in einem Flammenionisationsdetektor (FID)



kohlenstoffhaltige Verbindungen zu  $\text{CHO}^+$ -Ionen umgesetzt, welche als Signal detektiert werden. Würde man den Trägergasfluss schlagartig anhalten, würde das Signal auf die Grundlinie abfallen, da der Analyt ja in der Reaktion verbraucht wird. Destruktive Detektoren sind daher gleichzeitig **massenflussabhängige** Detektoren. Sie erfassen den Massenfluss an Analyten z.B. in pg/s, also Masse Analyt pro Zeiteinheit. Geht die Lineargeschwindigkeit zurück, fällt auch das Detektorsignal ab. Im Gegensatz dazu sind nicht-destruktive Detektoren **konzentrationsabhängig**. Hier ist das Signal von der Konzentration an Analyten im Gasvolumen abhängig und unabhängig von der Lineargeschwindigkeit. Die Analyten werden bei der Detektion nicht zerstört, so dass im Prinzip ein zweiter Detektor in Serie hinter den ersten geschaltet werden könnte. Will man im allgemeinen Fall Detektoren kombinieren, wird häufig der Trägergasstrom nach der Säule auf mehrere parallel geschaltete Detektoren aufgeteilt.

Tabelle 8 vergleicht die Eigenschaften einiger wichtiger GC-Detektoren, deren Arbeitsweise im Anschluss behandelt wird.

**Tab. 8: Wichtige GC-Detektoren. „M“ und „K“ stehen für massenfluss- und konzentrationsabhängige Detektion. Massenflussabhängige Detektoren sind destruktiv, konzentrationsabhängige sind nicht-destruktiv. Die Werte für Nachweisgrenze und Linearität geben den typischen Bereich an und sind abhängig von der Struktur der jeweiligen Analyten.**

Detektor	M – K	Selektivität	Nachweisgrenze	Linearität
<b>Flammenionisationsdetektor (FID)</b>	M	C-haltige Moleküle → fast universell	1 pg C/s	$> 10^6$
<b>Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD bzw. TCD)</b>	K	universell	400 pg/mL	$10^4$
<b>Elektroneneinfangdetektor (ECD)</b>	K	selektiv (z.B. –Cl, –Br, –NO <sub>2</sub> )	stark verbindungsabhängig	$10^6$
<b>Flammenphotometrischer Detektor (FPD)</b>	M	selektiv (S, P, Sn)	20 pg S/s 1 pg P/s	$10^3$ (S) $10^4$ (P / Sn)
<b>Atomemissionsdetektor (AED)</b>	M	universell / elementselektiv	stark elementabhängig	$10^2$ – $10^5$
<b>Massenselektiver Detektor (MSD)</b>	M	universell / massenselektiv	verbindungsabhängig 10 pg–10 ng	$10^5$

### 4.3.1 Der Flammenionisationsdetektor (FID)

Der **Flammenionisationsdetektor** (*flame ionization detector* = **FID**) ist der am häufigsten eingesetzte GC-Detektor, da er **fast universell alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen** erfasst. Nicht erfasst werden anorganische Gase, wie z.B. Silan oder Phosphan. Mit Nachweisgrenzen im Bereich von pg Kohlenstoff/s ( $10^{-12}$  g C/s) ist er zur Spurenanalytik geeignet. Er ist mit einem Linearbereich von über sechs Größenordnungen ( $> 10^6$ ) aber auch im Bereich höherer Analytmengen einsetzbar. Der Detektor arbeitet destruktiv und ist damit massenflussabhängig.

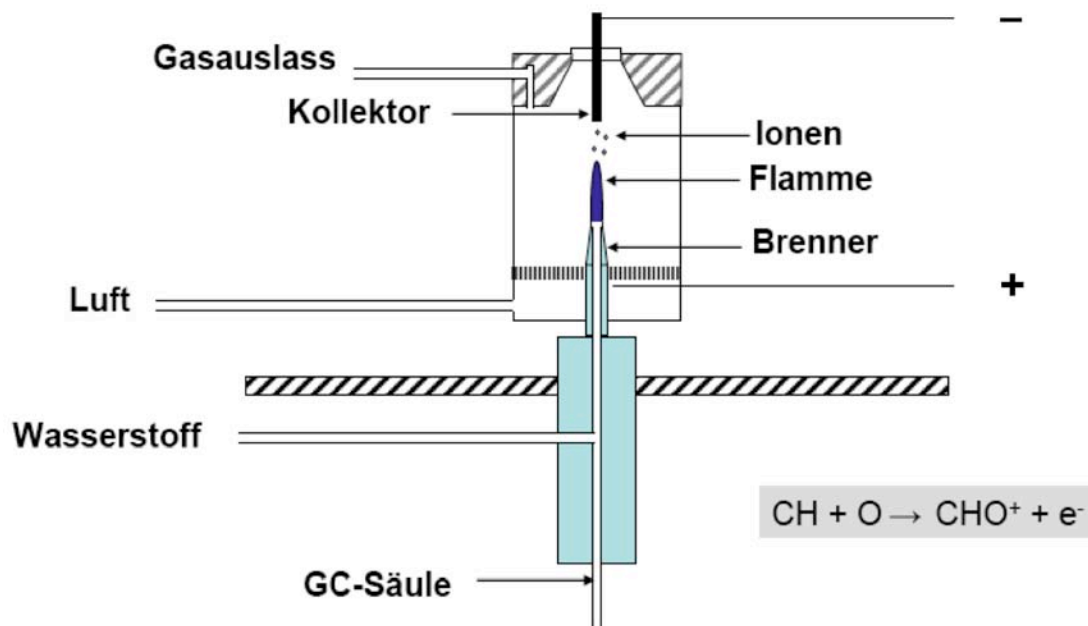


Abb. 4.16: Aufbau und Funktionsweise des Flammenionisationsdetektors (FID).

Der FID benötigt zum Betrieb Wasserstoffgas und Druckluft. Beide Gase sollten sehr rein und v.a. kohlenstofffrei sein, um ein geringes Grundrauschen des Signals und damit niedrige Nachweisgrenzen zu gewährleisten. Die von der Säule kommenden Stoffe werden in einer Wasserstoff-Luft-Flamme verbrannt. Im wasserstoffreichen Teil der Flamme (reduzierende Bedingungen) werden fast alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen zu Methan (CH<sub>4</sub>) umgesetzt, welches im sauerstoffreichen Teil der Flamme (oxidierende Bedingungen) über Radikalreaktionen verbrannt wird. CH<sup>•</sup>-Radikale können mit angeregten Sauerstoffverbindungen zu CHO<sup>+</sup>-Ionen umgesetzt werden. Dies geschieht einmal pro 100'000 bis 1'000'000 Kohlenstoffatome. Oberhalb der Flamme ist ein zylinderförmiges Blech – der Kollektor – angebracht. An Flammendüse und Kollektor ist ein elektrisches Potential in der Form angelegt, dass der Kollektor gegenüber der Düse negativ gepolt ist. Die CHO<sup>+</sup>-Ionen werden damit vom Kollektor angezogen, und es fließt ein zur Ionenanzahl proportionaler Strom, der das Detektorsignal darstellt.

Die Detektorempfindlichkeit ist in etwa proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome in einer Verbindung. Dies gilt exakt aber nur für reine Kohlenwasserstoffe, da bei an Heteroatomen wie Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatomen die Umsetzung zu Methan erschwert ist. Carbonyl-Kohlenstoffatome werden nicht umgesetzt, weshalb der FID für Ameisensäure und Formaldehyd „blind“ ist.

### 4.3.2 Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD bzw. TCD)

Der **Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, *thermal conductivity detector* = TCD)** ist ein **universeller Detektor**, der alle Substanzen erfassen kann. Als nicht-destruktiver Detektor ist er konzentrationsabhängig. Mit sechs Grössenordnungen (10<sup>6</sup>) hat er einen weiten Linearbereich, ist aber mit Nachweisgrenzen um die 400 pg/mL etwas unempfindlicher als der FID. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor misst Änderungen der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches, das von der Säule kommt. Das bedingt, dass seine Empfindlichkeit vom Trägergas abhängt. Mit H<sub>2</sub> und He erzielt man gute

Resultate, wogegen der WLD bzw. TCD beim Betrieb mit  $N_2$  sehr unempfindlich wird, da sich die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff nur geringfügig von der vieler Analyten unterscheidet.

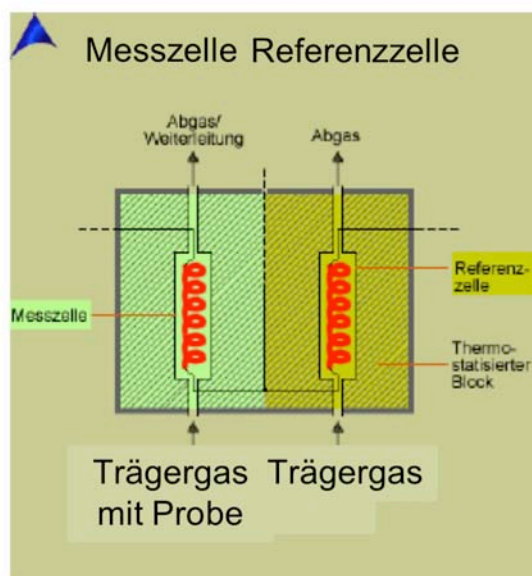


Abb. 4.17: Aufbau und Funktionsweise eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD bzw. TCD).

Abbildung 4.17 gibt den prinzipiellen Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors wider. Im Trägergasstrom befindet sich eine beheizte Drahtspirale. Sinkt die Wärmeleitfähigkeit des Gases in Anwesenheit von Analytmolekülen ab, so kommt es zu einem Wärmestau, und der elektrische Widerstand des Drahtes steigt. Das stellt das Messsignal dar, wobei meist die Differenz zur Messung in einer Referenzzelle mit dem reinen Trägergas gemessen wird. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist eine ältere Entwicklung, die vor allem im Zusammenhang mit gepackten Säulen eingesetzt wurde und wird. Es hat sich gezeigt, dass eine Miniaturisierung sehr schwierig ist, weshalb bei Kapillarsäulen v.a. die relativ dicken „wide bore“ Säulen (Innendurchmesser etwa 0.5–1 mm) das Anwendungsgebiet des Wärmeleitfähigkeitsdetektors darstellen.

Von seinem Einsatzgebiet her ist der WLD bzw. TCD mit dem Brechungsindexdetektor in der LC vergleichbar. Wie dieser ist er sehr universell, hat aber z.B. bezüglich der Empfindlichkeit Nachteile im Vergleich zum anderen Standarddetektor (UV/VIS in der LC, FID in der GC). Man setzt ihn deshalb vor allem für Analyten ein, **die man mit dem FID nicht erfassen kann**. Dies sind nicht-kohlenstoffhaltige anorganische Gase, wie z.B. Silan und Phosphan.

### 4.3.3 Der Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Der Elektroneneinfangdetektor (*electron capture detector* = ECD) zählt zu den selektiven Detektoren, da er nur Verbindungen erfasst, welche leicht Elektronen aufnehmen können (hohe Elektronenaffinität). Dazu zählen **halogenierte (z.B. -Cl) und nitrierte (-NO<sub>2</sub>) Verbindungen**, daneben auch andere N- und O-haltige Verbindungen, welche mit geringerer Empfindlichkeit erfasst werden. Da viele Umweltschadstoffe halogeniert sind (z.B. polychlorierte Biphenyle PCB oder polychlorierte

Dibenzodioxine PCDD) und der ECD von solchen Verbindungen 1 pg und weniger detektieren kann, hat dieser Detektor zur Entwicklung der Umweltanalytik einen wichtigen Beitrag geleistet. Der Linearbereich geht über etwa vier Grössenordnungen ( $10^4$ ), und die Empfindlichkeit ist stark verbindungsabhängig und, wie gesagt, besonders hoch für halogenierte und nitrierte Verbindungen. Die Empfindlichkeit ist auch innerhalb der halogenierten Verbindungen stark unterschiedlich, weshalb zur Quantifizierung das System für jede Substanz einzeln kalibriert werden muss.

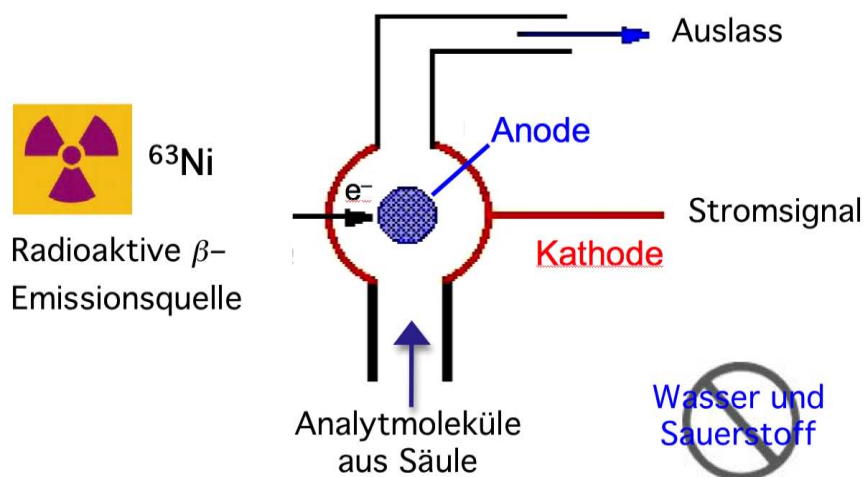


Abb. 4.19: Aufbau und Funktionsweise eines Elektroneneinfangdetektors (ECD).

Abbildung 4.19 zeigt das Prinzip des ECD. Der Detektor enthält einen radioaktiven  $\beta$ -Strahler, meist in Form einer Folie mit  $^{63}\text{Ni}$ . Beim Betrieb sind daher im Labor entsprechende Sicherheitsmassnahmen erforderlich. Der  $\beta$ -Emitter gibt Elektronen ab. Diese ionisieren Atome oder Moleküle des Trägergases, welche energieärmere, sogenannte thermische Elektronen abgeben. Jedes vom Emitter freigesetzte Elektron kann durch solche Kollisionen mehrere hundert thermische Elektronen erzeugen, welche von einer positiv polarisierten Elektrode angezogen werden. Dadurch wird ein Grundionisationsstrom gemessen, welcher die Detektorgrundlinie darstellt. Befinden sich Verbindungen im Detektor, welche leicht Elektronen aufnehmen können, gelangen weniger Elektronen zur Messelektrode, und der Strom sinkt. Diese Änderung des Stroms stellt das Detektorsignal dar, wobei nach Signalverstärkung und -aufzeichnung wie üblich von der Software positive Peaks dargestellt werden.

Ausser den Analyten sollen keine Substanzen in den Detektor gelangen, die leicht Elektronen aufnehmen können, dies trifft vor allem auf Sauerstoff und Wasser zu. Der ECD wird oft als halogensensitiver Detektor bezeichnet, da halogenierte Verbindungen besonders empfindlich erfasst werden. Man sollte aber nicht vergessen, dass auch sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen im ECD ein Signal erzeugen (z.B. Nitro- und Carbonylverbindungen).

#### 4.3.4 Der Flammenphotometrische Detektor (FPD)

FID und ECD sind Ionisationsdetektoren, da die Analyten ionisiert werden und sich aus dem Ionenstrom das Signal ergibt. Im Gegensatz dazu zählt der **Flammenphotometrische Detektor** (*flame photometric detector* = **FPD**) zu den optischen Detektoren. Das Signal basiert auf der Emission charakteristischer elektromagnetischer Strahlung durch angeregte  $\text{S}_2$ - und  $\text{HPO}$ -Moleküle, welche in einer Flamme aus **Schwefel-**

und Phosphor-haltigen Analyten erzeugt werden. Das Emissionsmaximum von  $S_2$  liegt bei einer Wellenlänge von 394 nm, das von HPO bei 526 nm. Da das emittierte Licht durch einen entsprechenden Filter (durchlässig für 394 nm oder 526 nm) von nicht charakteristischer Emission der Flamme abgetrennt wird, wird der Detektor abhängig vom Filter entweder im Schwefel- oder im Phosphor-Modus betrieben. Er ist also selektiv für S- oder P-haltige Verbindungen und ist als destruktiver Detektor massenflussabhängig. Die Nachweisgrenzen liegen bei etwa 20 pg S/s bzw. 1 pg P/s, und der Linearbereich geht über drei Größenordnungen ( $10^3$ ) im S- und vier Größenordnungen ( $10^4$ ) im P-Modus. Eine neuere Entwicklung ist der **Zinn-Modus** des FPD, der auf ähnliche Werte für Nachweisgrenze und Linearität wie der Phosphor-Modus kommt. Der Vorteil des FPD liegt in seiner **Selektivität**, die es ermöglicht, S-, P- oder Sn-haltige Substanzen in einem komplexen Gemisch zu identifizieren. Die Selektivität gegenüber Kohlenstoff liegt bei etwa  $10^4$ . Die Detektorempfindlichkeit hängt im Wesentlichen davon ab, wie viele S- oder P-Atome eine Verbindung enthält. Der Detektor erfasst nämlich den Massenfluss an S oder P durch den Detektor. Da er im S-Modus  $S_2$ -Moleküle erfasst, ergibt sich eine annähernd quadratische Abhängigkeit von der Schwefelkonzentration, im P-Modus ist das Detektorsignal linear von der Phosphorkonzentration abhängig. Die Hauptanwendungsgebiete des FPD liegen in den Bereichen der Lebensmittel- und Umweltanalytik, da beispielsweise bestimmte Pestizide Schwefel und Phosphor enthalten.

Abbildung 4.20 zeigt Aufbau und Funktionsweise eines FPD. Ähnlich dem FID wird das Gasmisch in einer Wasserstoff-Luft-Flamme verbrannt. Beim FPD wird die Flamme aber bei deutlich niedrigerer Temperatur und höherem  $H_2$ -Gehalt betrieben. Unter diesen Bedingungen können sich  $S_2$ - und HPO-Moleküle aus S- und P-haltigen Verbindungen bilden. Diese liegen im angeregten Zustand vor und emittieren beim Übergang in den Grundzustand charakteristische elektromagnetische Strahlung. Im S- bzw. P-Modus befindet sich ein bei 394 nm bzw. 526 nm durchlässiger Filter vor dem Photomultiplier, welcher die Lichtintensität misst.

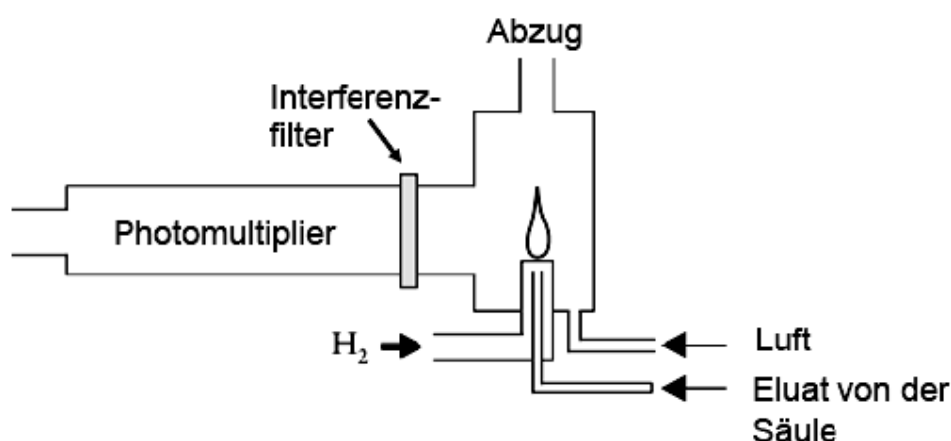


Abb. 4.20: Aufbau und Funktionsweise eines Flammenphotometrischen Detektors (FPD).

#### 4.3.5 Der Atomemissionsdetektor (AED)

Ein weiterer optischer Detektor ist der **Atomemissionsdetektor (atomic emission detector = AED)**, eine relativ neue Entwicklung. Der AED ist **elementspezifisch**, da er elementspezifische Atomemissionslinien erfasst. Mit dem AED lassen sich prinzipiell

alle Elemente selektiv erfassen. Dabei ermöglicht er durch Verwendung von Diodenarraydetektoren die gleichzeitige Erfassung mehrerer Elemente. Ähnlich der massenselektiven Detektion (Kopplungen von LC oder GC mit MS) kann für jedes Element ein eigenes Chromatogramm aufgezeichnet werden. Häufig lässt man dabei das Kohlenstoffsignal mit aufzeichnen, weil der AED im Kohlenstoffmodus einen **praktisch universellen** Detektor darstellt, welcher alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfasst. So zeigt die Kohlenstoff-Spur alle organischen Substanzen, die anderen **elementspezifischen Spuren** nur die Substanzen, die ein bestimmtes Heteroelement enthalten. Nachweisgrenzen und Linearitäten hängen stark vom jeweiligen Element ab. So variieren die Linearitäten zwischen zwei ( $10^2$ ) und fünf Größenordnungen ( $10^5$ ). Die Nachweisgrenzen liegen für Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium deutlich unter 10 pg/s, Sauerstoff und die Halogene haben dagegen Nachweisgrenzen im Bereich von 10–100 pg/s. So kann der AED bei Kohlenstoffmessung als universeller Detektor angesehen werden, der daneben auch Heteroelement-spezifische Detektion ermöglicht. Darüber hinaus können sogar Isotope selektiv detektiert werden, da sich die Emissionsspektren der Isotopen H/D,  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$  bzw.  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  stark genug voneinander unterscheiden. Damit wird eine Kalibrierung mit stabilisotopenmarkierten internen Standards (z.B.  $^{13}\text{C}$ -markierte Verbindungen) möglich (siehe Abschnitt 2.3.2).

Abbildung 4.21 zeigt Aufbau und Funktionsweise des AED. Das Gasgemisch, das von der Säule eluiert, wird in ein Mikrowellen-induziertes Plasma geleitet. Bei den sehr hohen Temperaturen werden die Analyten vollständig atomisiert. Die Atome liegen in angeregten Zuständen vor, und einige von ihnen werden sogar ionisiert. Beim Übergang in den Grundzustand senden die Atome elementspezifische Emissionslinien aus. Das emittierte Licht wird spektral zerlegt (mittels eines Prismas oder Beugungsgitters) und das Spektrum von einem Diodenarray aufgezeichnet. Verschiedene Wellenlängen sind für unterschiedliche Elemente charakteristisch.

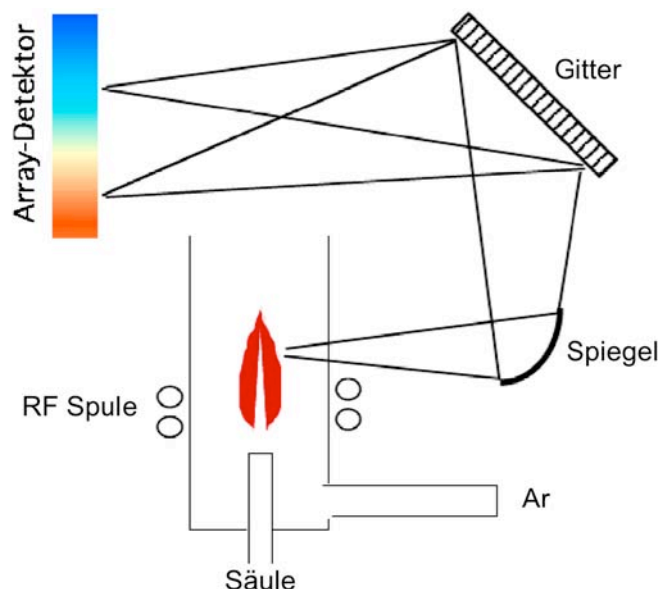


Abb. 4.21: Aufbau und Funktionsweise eines Atomemissionsdetektors (AED).

Abbildung 4.22 zeigt das Beispiel einer GC-Trennung mit einem AED als Detektor. Es werden gleichzeitig mehrere elementspezifische Chromatogramme erhalten, wobei die Kohlenstoff-Spur alle organischen Analyten zeigt, die anderen Spuren enthalten nur Analyten, die ein bestimmtes Heteroelement enthalten.

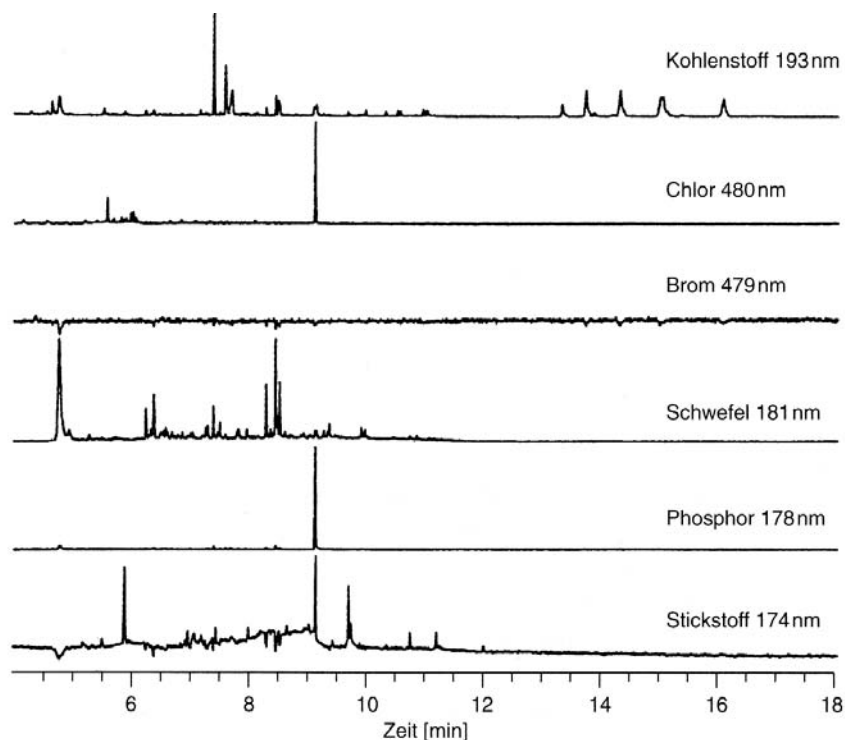


Abb. 4.21: Gaschromatogramme, die mit einem AED aufgezeichnet wurden. Bei den verschiedenen angegebenen Emissionswellenlängen (z.B. 193 nm für Kohlenstoff) erhält man für die einzelnen Elemente spezifische Chromatogramme. Die Kohlenstoffspur stellt dabei das universelle Chromatogramm dar, das alle kohlenstoffhaltigen, organischen Analyten enthält, die anderen Chromatogramme zeigen nur Verbindungen, die daneben auch die Heteroelemente Cl, Br, S, P oder N enthalten. Der Analyt mit einer Retentionszeit von knapp über 9 Minuten ist das Pestizid Chlorpyrifos, das neben C auch Cl, S, P und N enthält ( $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ ).

#### 4.3.6 Massenselektive Detektion

Wie die LC lässt sich auch die GC mit der Massenspektrometrie koppeln. Da die Analyten beim Verlassen der Säule bereits in der Gasphase vorliegen, entfallen die diesbezüglichen Probleme, die man bei der LC-MS-Kopplung hat. Es ist eine Vielzahl an Ionisationsmethoden möglich, wobei häufig die Standardionisationsmethode der **Elektronenstossionisation (EI)** und seltener z.B. die chemische Ionisation (CI) eingesetzt wird. Als harte Ionisationsmethode liefert die EI für die Strukturaufklärung wichtige Fragmentierungen der Analyten.

Zur Massenselektion und -detektion können verschiedene Varianten der MS zur Anwendung kommen. Weit verbreitet sind **Quadrupol- und Ionenfallen-MS-Geräte**, welche eine kompakte Bauweise der GC-MS-Kombinationen als Tischgeräte ermöglichen.

Moderne Massenspektrometer können so schnell scannen, dass mehrere Massenspektren pro Sekunde aufgezeichnet werden können. So erhält man zu jedem Peak ein Spektrum, das für die Strukturaufklärung wichtige Informationen enthält. Daneben ist, wie bereits bei der LC angesprochen, die massenselektive Detektion möglich, bei

der das MS-Signal bei einer für eine Verbindung charakteristischen Masse aufgezeichnet wird. Der **Gesamtionenstrom** (*total ion current* = **TIC**) stellt hier das universelle Signal dar, das alle von der Säule eluierten Analyten erfasst, im **single (oder selected) ion mode (SIM)** können gleichzeitig mehrere charakteristische Massen bzw. Fragmente detektiert werden.

Ähnlich der elementspezifischen Detektion mit dem AED erhält man im SIM-Modus der GC-MS für jede ausgewählte Masse ein eigenes Chromatogramm, wodurch selbst koeluiierende Substanzen getrennt detektiert werden können. Dies trifft beispielsweise auf stabilisotopenmarkierte (z.B.  $^{13}\text{C}$ ) Substanzen zu, welche in der GC-MS als ideale interne Standards benutzt werden können (siehe Abschnitt 2.3.2).

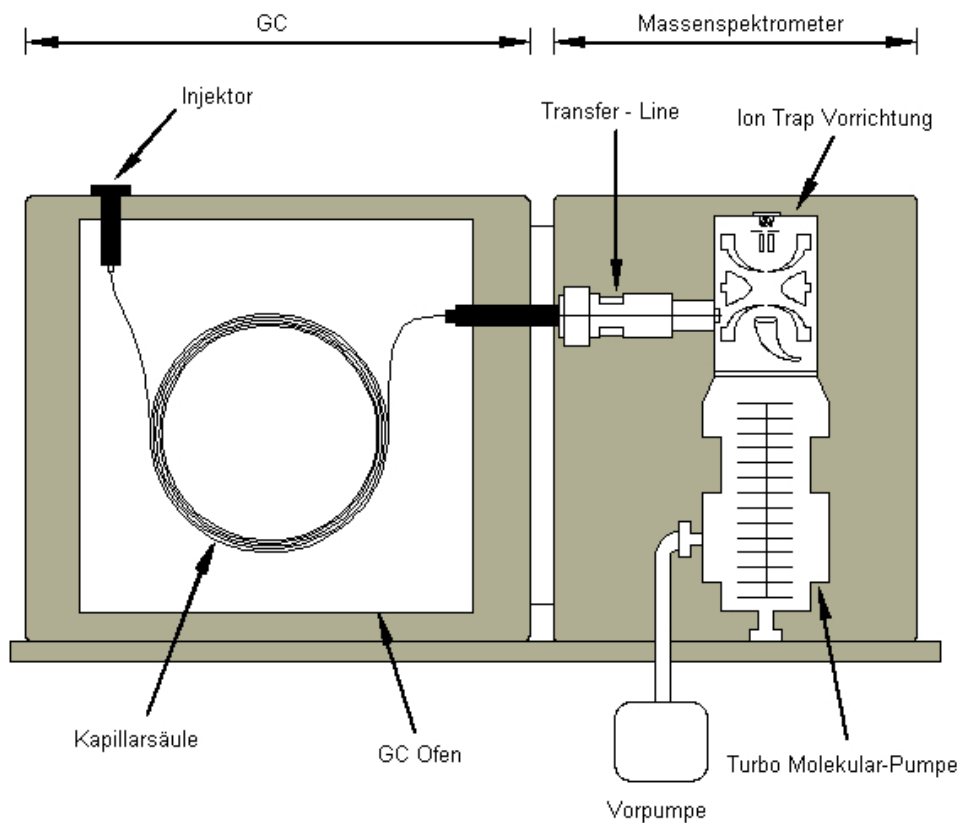


Abb. 4.22: Beispiel einer GC-MS-Kopplung mit einem MS basierend auf einer Ionenfalle (ion trap).