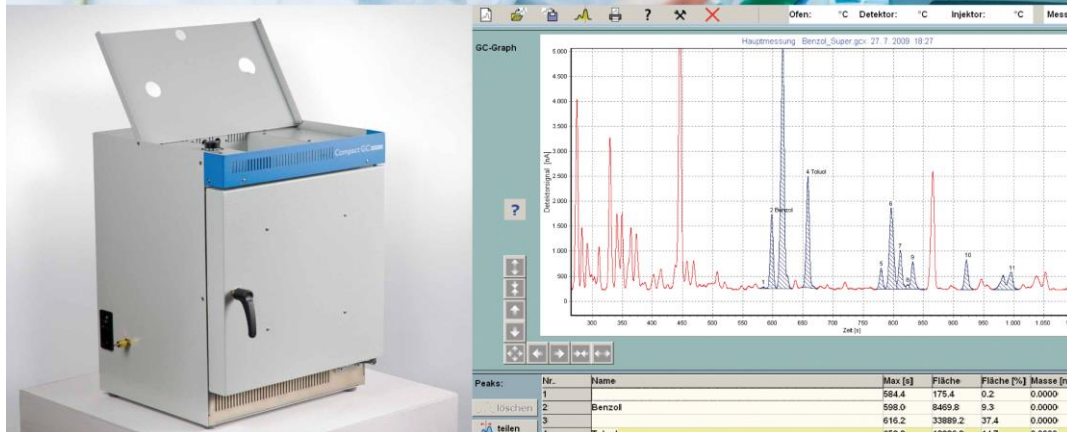


Gas-Chromatographen CGA21



Compact GC **CGA 21**

Benutzerhandbuch

Version 3.12

Copyright © 1993, 1997, 2009, 2012, 2013
Laborgeräte Schroth
Warter Straße 13
72224 Ebhausen

Text Frank Beer

**Grafik und
Gestaltung** Frank Beer, Ilona Schroth

Das Handbuch darf nur in unveränderter Form kopiert und weitergegeben werden. Werden Teile davon wiedergegeben, so muss die Quelle angegeben werden.

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1: Die Inbetriebnahme des Gerätes	1
1.1 Kurzanleitung	1
1.2 Montage des Seifenblasenströmungsmessers	1
1.3 Elektrische Anschlüsse	2
1.4 Gas-Anschluss der WLD-Geräte	2
1.5 Gas Anschluss der FID-Geräte	3
Kapitel 2: Die Bedienung des Gerätes	5
2.1 Einschaltmeldungen des Gerätes.....	5
2.1.1 WLD-Gerät: Warnung Trägergasstrom einschalten	5
2.1.2 FID-Gerät: Hinweis Gasstrommessungen.....	5
2.2 Hauptbildschirm	6
2.2.1 Die Menüleiste	7
2.2.2 Hauptanzeige.....	8
2.2.3 Peakliste	10
2.2.4 Statusleiste	11
2.3 Durchführung einer Messung	12
2.3.1 Vorbereitungen	12
2.3.2 Einstellung der Messparameter.....	12
2.3.3 Vorbereitung zur Messung	14
2.3.4 Zünden des FID.....	15
2.4 Auswerten von Chromatogrammen.....	16
Kapitel 3: Beispielmessungen	19
3.1 Hinweise zur Software.....	19
3.2 Hinweise zur Injektion	20
3.3 Beispiel FID-Gerät: Benzol in Superbenzin	21
Kapitel 4 - Grundlagen der Gaschromatographie.....	27
4.1 Das Funktionsprinzip	27
4.2 Das chromatographische Trennprinzip.....	27
Kapitel 5: Technik der Gaschromatographie.....	32
5.1 Der Injektor	32
5.1.1 Der splitlose Injektor	32
5.1.2 Der Injektor mit Split	33
5.2 Die Trennsäule.....	34
5.2.1 Gepackte Säulen	34
5.2.2 Kapillarsäulen	35
5.3 Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)	37
5.4 Der Flammenionisationsdetektor (FID).....	40
5.5 Der Trägergasstrom.....	42

Kapitel 6. Wartungsarbeiten	44
6.1 Zerlegen und Reinigen des FID.....	44
6.2 Messung und Einstellung der Gasströme FID - Gerät	46
6.3 Messung und Einstellung der Gasströme WLD - Gerät	48
6.4 Die Einstellung des Splitverhältnisses FID - Gerät	48
6.5 Zerlegen und Reinigen des Injektors	49
6.6 Wechseln des Septums.....	49
6.7 Säulenwechsel von Kapillarsäulen	49
6.8 Der Seifenblasenströmungsmesser.....	52
6.9 Berechnung des Trägergasstroms	53

Kapitel 1: Die Inbetriebnahme des Gerätes

1.1 Kurzanleitung

Das Gerät sollte frei stehend aufgestellt werden. Der Auslass des Ventilators auf der rechten Seite des Gerätes und die Lüftungsschlitze auf der Vorderseite des Gerätes müssen frei gehalten werden.

1.2 Montage des Seifenblasenströmungsmessers

Entnehmen Sie dem beige packten Zubehör den Strömungsmesser, die zwei Haltewinkel, den Gummiball, den Silikonschlauch, sowie zwei Schrauben M3.

- Haltewinkel an der linken Geräteseite anschrauben. (waagerechter Teil des Winkels oben)
- Messröhre von unten durch die obere Halterung schieben, dann von oben durch die untere.
- Gummiball halb mit Wasser füllen, dem ein Tropfen Tensidlösung ("Spüli") zugesetzt ist
- Gummiball über die untere Öffnung des Glasrohrs schieben, Befeuchten des Glasendes erleichtert den Vorgang
- Silikonschlauch am Glasrohr anbringen. Das freie Ende des Silikonschlauches wird durch eine Bohrung in den Innenraum des GC-Oberteils geschoben.

1.3 Elektrische Anschlüsse

Netzspannung:

Ihr Chromatograph besitzt ein PC-kompatibles Anschlussfeld für Bediengeräte an der rechten Seite. Zum Betrieb des Gerätes müssen ein PC-Monitor mit der Auflösung 1280x1024, eine Tastatur und die Maus angeschlossen sein. Der Monitorstecker sollte verschraubt werden. Zum externen Speichern von Messungen sollten Sie den mitgelieferten **USB-Speicher** in die obere USB-Buchse stecken. Als Vorsichtsmaßnahme ist es ratsam, **die Stromversorgung erst anzuschließen, nachdem alle Steckverbindungen hergestellt sind.**

Das Gerät benötigt zum Betrieb die übliche Netzspannung von 220-240V Wechselspannung. Von vorne gesehen an der linken Seite wird die Netzspannung über das mitgelieferte Anschlusskabel zugeführt. In der Anschlusseinheit sind auch der Netzschalter und die Sicherung untergebracht.

Anschluss der Bediengeräte:

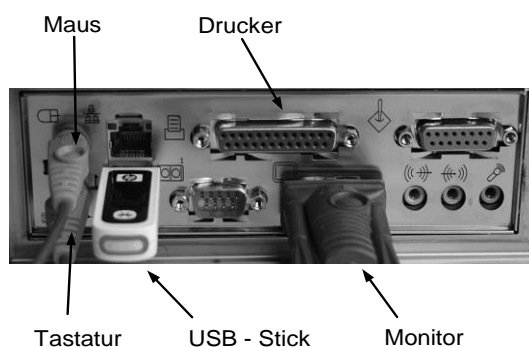


Abb. 1: Anschlussbelegung

1.4 Gas-Anschluss der WLD-Geräte

Der Anschluss für das Trägergas der WLD-Geräte befindet sich ebenfalls an der linken Seite des Geräts. Für Geräte mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor empfehlen wir Helium, da es in der Handhabung ungefährlich ist und eine ausreichende Empfindlichkeit des Detektors sicherstellt. Der Anschluss wird mit den im Zubehörsatz gelieferten Teilen am Druckminderer der Gasflasche vorgenommen. Dazu muss der im Satz gelieferte Schlauch an einem Ende mit dem Anschluss an der Gasflasche und mit dem anderen Ende mit dem Gerät verschraubt werden. Die Überwurfmutter ist zunächst handfest anzuziehen, dann wird die Mutter mit dem Gabelschlüssel (im Lieferumfang) mit einem leichten Ruck angezogen. Die Muttern auf keinen Fall zu fest anziehen! Verwenden Sie nur geeignete Druckminderventile mit geringem Ausgangsdruckbereich von ca. 0 – 2 bar Die Anschlüsse an den Druckreduzierventilen sind leider nicht einheitlich, der mit gelieferte Adapter passt jedoch an die meisten Ventile.



Zum Betrieb des Geräts empfehlen wir Helium der Reinheit 5.0 (99,999%). **Größere Anteile an Sauerstoff im Trägergas schaden der Trennsäule und den Filamenten im Detektor. Trägergasstrom vor der Inbetriebnahme anschalten!**

1.5 Gas Anschluss der FID-Geräte

Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor benötigen zum Betrieb prinzipiell drei verschiedene Gasarten:

1. Das Trägergas
2. Wasserstoff für den FID
3. Gereinigte (kohlenwasserstofffreie) Luft für den FID

Ein wesentlicher Vorzug des vorliegenden FID-Chromatographen ist die Erzeugung der gereinigten Luft im Gerät selbst. Es verfügt daher nur über zwei Anschlüsse für Wasserstoff und Trägergas. Wird mit Wasserstoff auch als Trägergas gearbeitet, so kann man mit einer Gasart auskommen. In diesem Fall werden die beiden Anschlüsse mit einem T-Stück verbunden. Das T-Stück und die Gas-Anschlussleitungen mit den Adaptern für Wasserstoff und das Trägergas sind im Lieferumfang des Gerätes enthalten.

Für den Betrieb mit zwei Gasen werden zwei Anschlusssätze benötigt. Die beiden in den Anschlusssätzen enthaltenen Teflonleitungen mit 1/8-Zoll Schlauchverbindungen werden zunächst am Chromatographen verschraubt. Dazu wird die Überwurfmutter zunächst handfest angezogen und dann mit dem Gabelschlüssel mit einem leichten Ruck nachgezogen. Nun werden die Übergangsstücke an den Druckminderventilen angeschraubt. Die Übergangsstücke sind nicht einheitlich, deshalb sind keine passenden Schlüssel im Lieferumfang enthalten. Diese Verschraubungen sollten fest angezogen werden. Nun werden die 1/8-Zoll Schlauchverbindungen an den Übergangsstücken angeschlossen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Wasserstoff an den mit H_2 bezeichneten Anschluss angeschlossen wird.

Soll das Gerät mit nur einer Gasart betrieben werden, montieren Sie das mitgelieferte T-Stück an beide Gaseinlässe am Gerät und stellen die Verbindung zur Wasserstoffflasche her. Bei dieser Anschlussart wird nur ein Anschlusssatz für Wasserstoff benötigt.



- Verwenden Sie nur geeignete Druckminderventile mit geringem Ausgangsdruckbereich von ca. 0 – 2 bar
- Arbeiten mit Wasserstoff nur von qualifiziertem Personal durchführen lassen.
- Besonders bei Wasserstoff als Trägergas: Säulenanschlüsse regelmäßig prüfen und nachziehen.

Kapitel 2: Die Bedienung des Gerätes

Die Systemsoftware der Gaschromatographen CGA21 ist Windows® basiert. Im Office-Stil gehalten ist das Programmpaket weitgehend selbsterklärend und durch eine kontextsensitive Hilfe auch ohne schriftliche Begleitung benutzbar. Grundkenntnisse der Gaschromatographie sind allerdings ebenso unverzichtbar wie die Einhaltung der geltenden Sicherheitsregeln, insbesondere wenn Wasserstoff als Träger - oder FID-Betriebsgas benutzt wird.

2.1 *Einschaltmeldungen des Gerätes*

Nach dem Einschalten erscheint zusätzlich zum Startbildschirm ein Warnhinweis der im Folgenden beschrieben wird.

2.1.1 *WLD-Gerät: Warnung Trägergasstrom einschalten*

Herzstück des Wärmeleitfähigkeits-Detektors sind elektrisch beheizte Spiralen (Filamente) aus einer Wolframlegierung, die bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidieren. Dies führt zu einer Verschlechterung der Detektor Eigenschaften und im ungünstigsten Fall zum Durchbrennen der Filamente.



Also: **Vor Bestätigung der Warnung Trägergasstrom anschalten und kontrollieren!**

2.1.2 *FID-Gerät: Hinweis Gasstrommessungen*

Die Messung der Gasströme für Luft und Wasserstoff erfolgt am Detektor, der zu diesem Zweck natürlich nicht beheizt sein darf. Klicken Sie in diesem Fall die Schaltfläche „Gasstrom messen“ an, dann bleibt die Detektor-Heizung ausgeschaltet und es öffnet sich das Fenster zur Gasstrommessung. Näheres zur Messung der Gasströme im Kapitel „Wartungsarbeiten“.

2.2 Hauptbildschirm

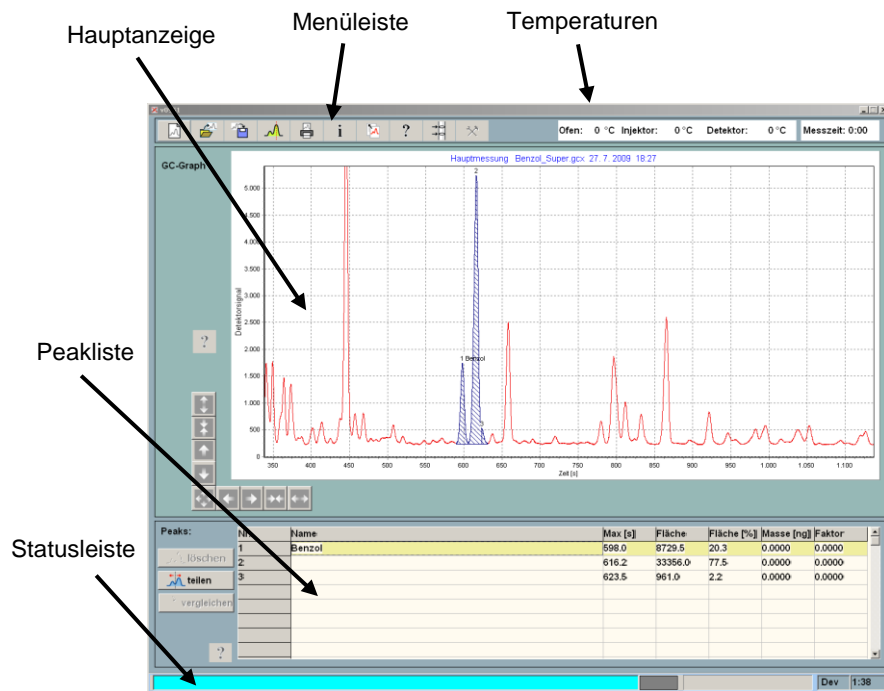


Abb. 2: Hauptbildschirm

Der Startbildschirm enthält die Funktionsgruppen:

- Menüleiste mit Temperaturanzeigen
- Hauptanzeige
- Peakliste
- Statusleiste

2.2.1 Die Menüleiste

Mit den Schaltflächen der Menüleiste leiten Sie wesentliche Aktionen ein. Beim Überfahren mit der Maus erscheinen Popup-Texte zur Funktion der Tasten. Von links nach rechts sind dies:



Neue Messung aufnehmen: siehe Kapitel Durchführung einer Messung



Messung öffnen: Bestehende Messung wird geöffnet. Es werden das alte Binärformat *.gcd sowie das XML Format *.gcx unterstützt



Messung speichern: Bestehende Messung wird gespeichert im XML-Datenformat *.gcx „Auswertung von Chromatogrammen“



Messung vergleichen: Ermöglicht die quantitative Bestimmung eines Peaks. Näheres im Kapitel „2.4 Auswerten von Chromatogrammen“ Die Schaltfläche schaltet zwischen zwei Zuständen hin und her.



Report drucken: druckt einen Report als pdf-Datei mit folgenden Komponenten: Temperaturprogramm, Benutzerdaten, Diagramm im gewählten Ausschnitt mit Peaks, Peakliste. Es wird empfohlen, die pdf-Datei auf einen USB-Stick zu speichern und ggf. am PC auszudrucken.



Informationen zur geöffneten Messung: öffnet ein Fenster, in dem die wichtigsten Daten zur geöffneten Messung aufgelistet sind.



Hauptanzeige als Grafik speichern. Speichert die Hauptanzeige in eine emf-Vektor Datei. Diese eignet sich sehr gut zur Erstellung von Publikationen, z. B. mit Open Office, Powerpoint oder Word. Beispiel: Word - Befehl zum Einfügen: *Einfügen|Grafik|aus Datei*



Hilfe zentrale Hilfe. Zusätzlich zu dieser Funktion sind wichtige Fenster mit kontextsensitiver Hilfe ausgestattet, die direkt zum passenden Thema führen.



Gasströme messen Hilfsprogramm zum bequemen Bestimmen von Gasmengen-Strömen mit Hilfe des Seifenblasen-Strömungsmessers



Optionen

2.2.2 Hauptanzeige

Die Hauptanzeige (GC Graph) erlaubt die komfortable Ansicht und Auswertung von Chromatogrammen. Das Laden eines Chromatogramms geschieht in der gewohnten Weise durch den Öffnen-Dialog in der Menüleiste. Das Chromatogramm wird dabei automatisch in die Anzeigefläche eingepasst.

Symbolfarben:

- Rot:** Kurvenzug des Chromatogramms im normalen Zustand
- Blau:** Peaks
- Grün:** Peaks, deren Absolutmasse bekannt ist. Mit ihrer Hilfe können stoffgleiche oder ähnliche Peaks geeicht werden
- Gelb:** Markierte Peaks. Diese können durch Betätigen der „Peak löschen“ Taste aus der Messung entfernt werden.

Navigation in der Hauptanzeige (GC Graph):

Verschieben (panning): geht spielend durch Ziehen mit **gedrückter rechter** Maustaste. Alternativ durch Betätigen der Pfeiltasten (Einfachpfeile)

Vergrossern/verkleinern (zoomen): **Rechteck aufziehen** von links oben nach rechts unten mit **gedrückter rechter** Maustaste vergrössert den Ausschnitt unter dem gezogenen Rechteck auf volle Größe des Anzeigefeldes. Mausgeste von rechts unten nach links oben stellt die Standardansicht her. Alternativ durch Betätigen der Pfeiltasten (Doppelpfeile)

Beispiel für Ausschnitt-Vergrößerung (Zoom) mit der Maus:



Abb. 3: Zoomauswahl

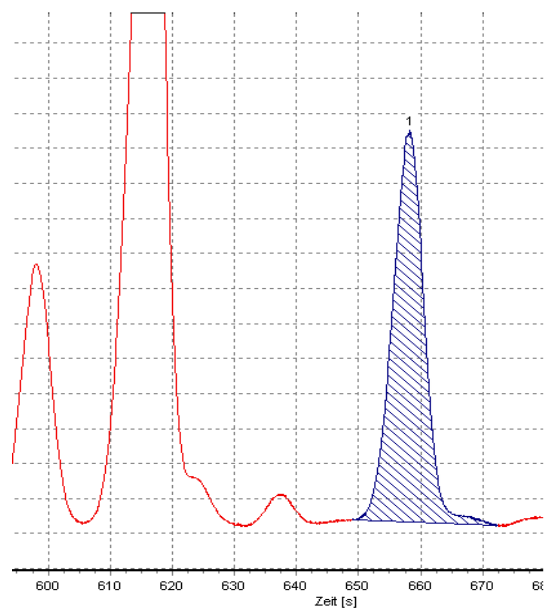


Abb. 4: vergrößerter Ausschnitt

Aktionen:

Peak erzeugen: Start und Ende eines Peaks werden durch **Doppelklicks in der Anzeige** festgelegt. Der erste Doppelklick setzt die Startmarke, der zweite Doppelklick erzeugt einen Peak. Der zweite Doppelklick muss auf der Zeitachse nach dem ersten erfolgen.

Peak markieren: Doppelklick in (blauen) Peak. Mehrere Peaks können markiert werden. Markierte Peaks können gelöscht werden durch die Taste „Peak löschen“

Peak teilen: Ein bestehender Peak kann geteilt werden. Dazu Taste „Peak teilen“ betätigen. Der Mauszeiger nimmt nun im Anzeigefeld die Form einer Linie an. Mit einem Mausklick wird ein bestehender Peak geteilt.

Peak löschen: Markierte Peaks werden gelöscht.

2.2.3 Peakliste

Markierte Peaks werden automatisch in die **Peakliste** eingetragen. Beim Speichern werden diese Einträge mit in die Mssdatei geschrieben und beim erneuten Laden einer Messung wieder angezeigt. In der Peaktabelle finden Sie pro Peak eine Zeile mit den Daten des jeweiligen Peaks, hier im Beispiel ein Alkyl/Aryl-Gemisch:

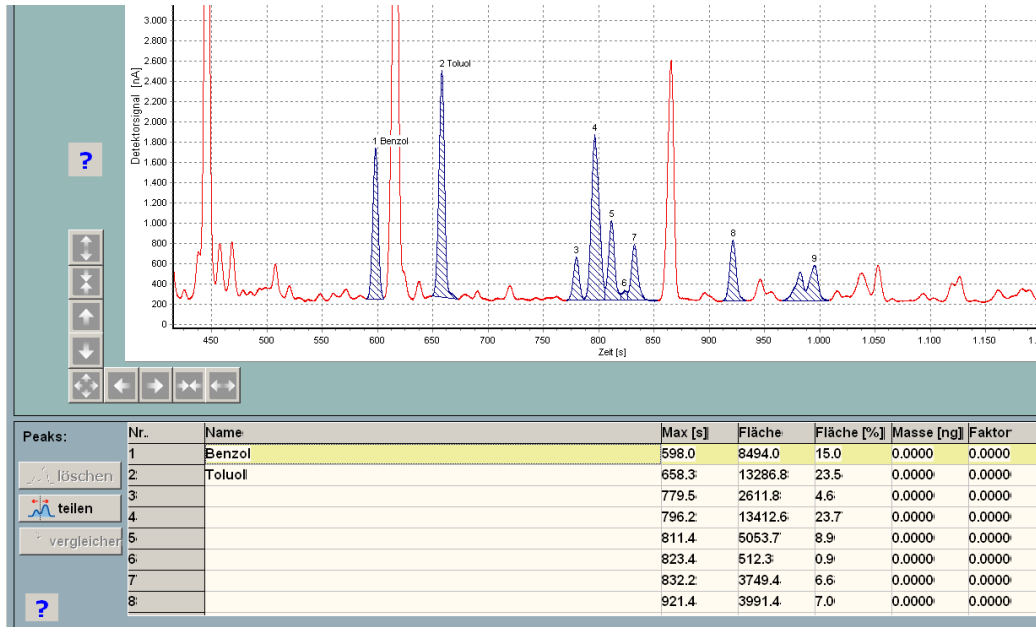


Abb. 5: Peakliste

Die Bedeutung der Spalten der Peaktabelle:

- Nr.:** Nummerierung in zeitlicher Reihenfolge der Peakmaxima
- Name:** Vom Benutzer vergebener Name für eine Substanz. Um einen Namen zu vergeben, klicken Sie in der Anzeige auf den gewünschten Peak, der sodann in der Tabelle farblich hervorgehoben in der ersten Zeile erscheint. Nach einem **Doppelklick auf das leere Namensfeld** erscheint ein Fenster, in dem Sie den Namen eintragen können
- Max[s] - Lage des Maximums:** Sie wird (vereinfacht) auch Retentionszeit genannt. Sie ist die Zeitspanne zwischen Injektion eines Stoffes und dessen Anzeige im Detektor. Sie wird automatisch bestimmt, Einheit Sekunden.
- Fläche:** Die Fläche eines Peaks ist ein Maß für die Stoffmenge, die sich hinter einem Peak verbirgt. Sie wird selbsttätig ermittelt durch numerische Integration der Messwerte über die Zeit. Es sind **willkürliche Einheiten**, die der Eichung mit einer bekannten Stoffmenge bedürfen. Bitte beachten Sie: Der Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Peakfläche ist nicht trivial, er wird u. A. beeinflusst von Detektorart, Stoffart und Split-Einstellung.
- Fläche[%]:** Prozentualer Anteil der Fläche eines Peaks an der Summe aller Peaks. Wenn Sie nur einen Peak markiert haben, ist diese natürlich 100%

Masse und Faktor: In der Spalte Masse [μg] wird die Absolutmasse eines Peaks angezeigt, die Faktor-Werte ermitteln aus der Peakfläche die Peakmasse – *und umgekehrt!* Folglich gibt es hier zwei Möglichkeiten:

Sie tragen die Absolutmasse eines Peaks von Hand ein, die Sie durch das Chromatogramm einer Eichlösung mit bekanntem Gehalt ermittelt haben. Ein Beispiel dafür finden Sie im Handbuch. Zum Eintragen einer Absolutmasse machen Sie einen Doppelklick auf das gewünschte Massen-Feld und tragen in dem erscheinenden Fenster die Masse ein.

Durch Vergleich einer Messung einer unbekannt Menge eines Stoffes mit einer **zweiten Eichmessung** mit **bekannter Stoffmenge** können Sie über den Menüpunkt „Messung vergleichen“ den Eichfaktor von der „Referenzmessung“ in die aktuelle Messung übernehmen.

2.2.4 Statusleiste

Sie gibt aktuelle Informationen zum Betriebszustand des Geräts: (von links nach rechts)

- Textinformationen zum momentanen Zustand
- WLD an/aus
- Fortschrittsanzeige der Messung
- Detektortyp
- Zeit seit dem Anschalten des Geräts

2.3 Durchführung einer Messung

2.3.1 Vorbereitungen

Gasanschluss und Gasstrom (Druck) prüfen

FID-Gerät: FID zünden, Detektor muss Betriebstemperatur von 150°C erreicht haben! Siehe 2.3.4

2.3.2 Einstellung der Messparameter

Nach drücken der Taste „Neue Messung“ erscheint das Fenster

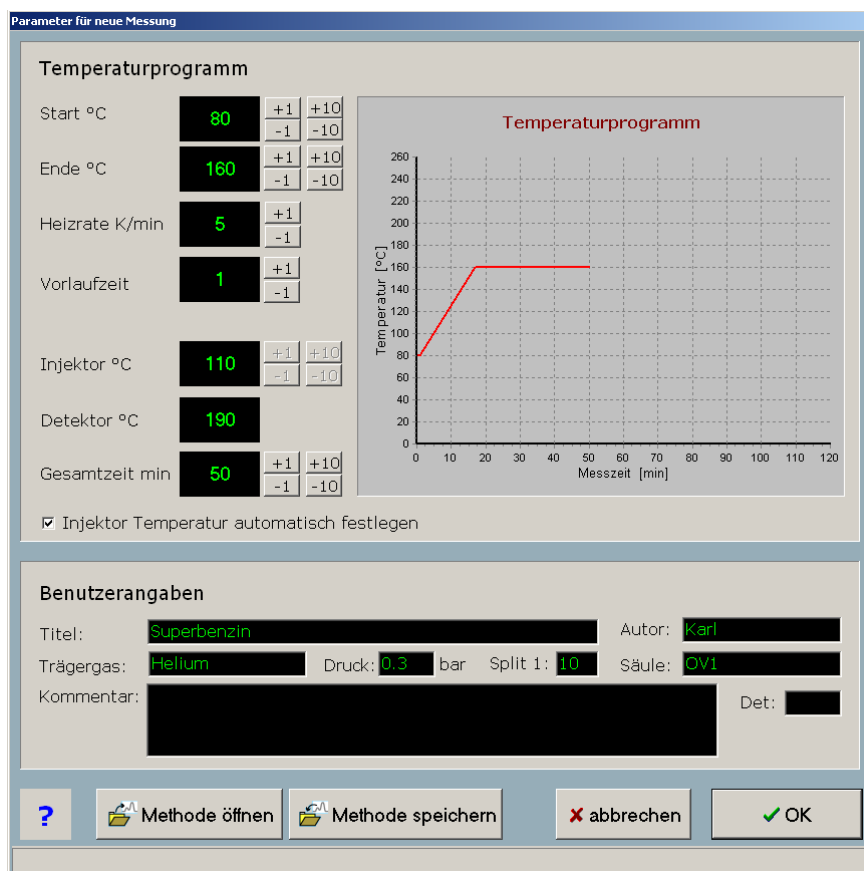


Abb. 6: Parameterfenster f. neue Messung

Im oberen Teil des Fensters wird das Temperaturprogramm des Säulenofens eingestellt. Grundsätzlich unterscheiden wir zwei Arten von Messungen:

- **Isotherme Messungen:** Die Temperatur der Trennsäule bleibt für die Dauer der Messung konstant.
- **Temperaturgeführte Messungen:** Bei vielen Aufgabenstellungen ist es notwendig, während der Messung die **Säulentemperatur kontinuierlich zu erhöhen**. Dazu ist die Eingabe von insgesamt vier Parametern notwendig:

1. Mit der Anfangstemperatur wird die Messung gestartet.
2. Die Endtemperatur gibt die Temperatur am Ende der Aufheizphase an.
3. Der Aufheizbeginn gibt die Zeitspanne an, die vor dem Aufheizen isotherm verstreichen soll.
4. Die Aufheizrate bestimmt die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur während der Aufheizung zunehmen soll. Sie wird in K/min angegeben.

Eingabe des Temperatur-Programms

Die einzelnen Werte des Temperaturprogramms können Sie mit den Pfeiltasten neben den jeweiligen Feldern einstellen. Die eingegebenen Werte werden auf Plausibilität geprüft und abhängige **Werte entsprechend korrigiert**. Stellen Sie zum Beispiel eine Endtemperatur unter die Anfangstemperatur ein, so wird die Anfangstemperatur auf denselben Wert wie die Endtemperatur abgesenkt.

Die Mindesttemperatur für den Detektor beträgt 150°C. Bei einer höheren Endtemperatur wird der Detektor vor der Messung entsprechend aufgeheizt. Die Temperatur des Injektors liegt normalerweise 30°C über der eingestellten Endtemperatur. Dieses Verhalten können Sie ändern, indem Sie das Häkchen „Injektor Temperatur automatisch festlegen“ entfernen. Die Detektortemperatur liegt 10°C über der höchsten Ofentemperatur. Säulenofen, Detektor und Injektor müssen jetzt Zeit haben, die eingestellten Temperaturen anzunehmen.

Eingabe der Benutzerdaten

Die Eingaben sind optional und haben für die eigentliche Messung keine Bedeutung. Sie sind weitgehend selbsterklärend. Der Detektortyp wird vom System ermittelt und kann nicht geändert werden.

Laden und Speichern von Methoden

Um die Einstellungen und Benutzerangaben nicht jedes Mal von Hand eingeben zu müssen, können diese als **Methoden** gespeichert und auch geladen werden. Die Angaben werden in eine Methoden-Datei mit der Endung ***.gcm** geschrieben. Es empfiehlt sich, einen Ordner anzulegen, in dem diese GC-Methoden gesammelt werden. Anleitungen zur Probenvorbereitung können in die Hilfe integriert werden.

2.3.3 Vorbereitung zur Messung

Wenn Sie das Parameterfenster mit „OK“ schließen, wird der Start der Messung eingeleitet. Dazu ist es notwendig, dass die Temperaturen von Säule (Ofen), Injektor und Detektor die vorgesehenen Werte erreicht haben. Sie werden davon in einem neuen Fenster benachrichtigt:

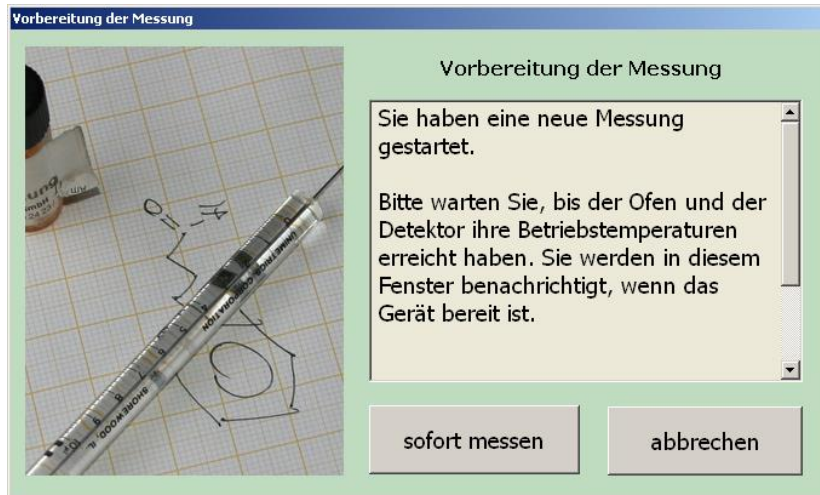


Abb. 7: Dialogfenster Temperaturen

Sobald dies geschehen ist, ändert sich die Nachricht entsprechend:

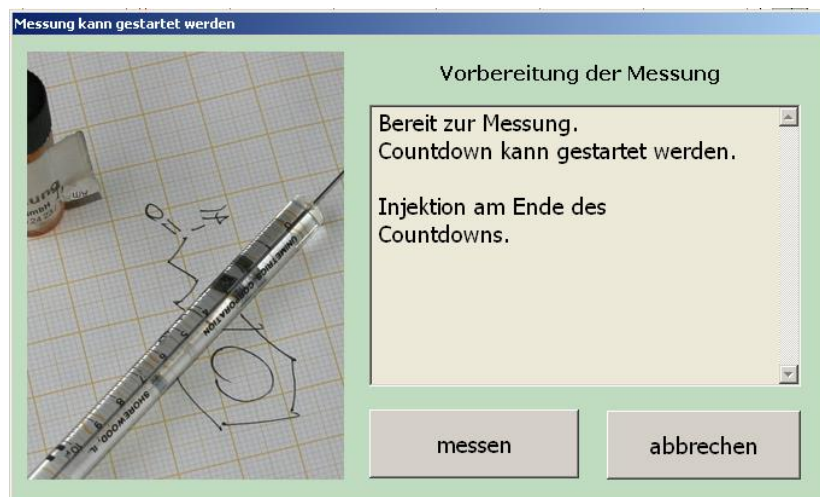


Abb. 8: Dialogfenster Start der Messung

Nun ist es Zeit, Ihre Probe in die Spritze aufzuziehen, den Start zum Countdown durch Knopfdruck einzuleiten und zum Ende des Countdowns zügig zu injizieren. Nach dem Countdown erscheint der Messbildschirm.

Bei Geräten mit Wärmeleitfähigkeits-Detektor kann die Basislinie durch Betätigen der entsprechenden Schaltflächen während der Messung justiert werden.

Falls Sie die Messung nicht vorzeitig abbrechen, wird das Ende der Messung wiederum in einem Fenster angezeigt mit dem Hinweis zur Speicherung. Sinnvollerweise sollte die Speicherung gleich auf einen Wechseldatenträger, z.B. USB Stick vorgenommen werden. Auch die Speicherung über das Netzwerk ist möglich.

2.3.4 Zünden des FID

Das Funktionsprinzip des FID beruht auf der Ionisation von Kohlenwasserstoffen in einer Wasserstoffflamme. Vor Beginn einer Messung muss daher der FID gezündet werden. Da die H₂-Flamme mit einem Überschuss an Verbrennungsluft betrieben wird, muss zur Zündung der H₂-Anteil kurzzeitig erhöht werden.

Der Zündvorgang kann gut beobachtet werden, da sich der Detektorstrom im Verlauf der Zündung drastisch ändert und nach der Zündung einen geringfügig höheren Wert annimmt. Zur Beobachtung starten Sie vor dem Zünden eine neue Messung und vergrößern Sie die Anzeige in y-Richtung stark.

Zündvorgang

- Warten Sie, bis der FID heiß ist. Die Temperatur sollte deutlich über 100 °C liegen.
- Merken Sie sich die Stellung des Ventils für Wasserstoff (H₂).
- Drehen Sie das H₂-Ventil ungefähr 1/4 Umdrehung auf (gegen den Uhrzeigersinn).
- Fächeln Sie mit der Flamme eines Gasfeuerzeuges über die oberen Öffnung des Detektors. Die Zündung wird durch eine kleine Knallgasexplosion angezeigt.
- Drehen Sie das H₂-Ventil in die alte Stellung zurück.

2.4 Auswerten von Chromatogrammen

In erster Näherung ist die Fläche eines chromatographischen Peaks proportional zu dessen Masse. Voraussetzung für die quantitative Auswertung von Peakflächen ist die Kenntnis des Faktors, der Fläche und Stoffmenge verbindet. Dieser **Peakfaktor** kann durch Eichung mit bekannten Stoffmengen ermittelt werden. Eine Messung, die Peaks bekannter Masse enthält, ist eine **Referenzmessung**. Peaks, deren Masse bekannt ist, werden hier grün eingefärbt, grün „in der Hoffnung, dass alles richtig gemacht wurde“.

Die Ermittlung absoluter Mengen setzt also zwei Messungen voraus: Die **Referenzmessung** mit bekannter Stoffmenge und die **Hauptmessung** mit unbekannter Menge. Eine entscheidende Voraussetzung ist weiterhin, dass eben diese zwei Messungen **unter gleichen Bedingungen** vorgenommen werden. Diese wichtigsten Bedingungen sind: Splitverhältnis, Temperaturprogramm, Gasart und Druck.

Vorgehensweise

- **Öffnen** Sie die Hauptmessung mit dem „Messung öffnen“ Dialog in das Hauptdisplay.
- **Markieren** Sie den zu messenden Peak in der Hauptmessung, je ein Doppelklick setzt die Begrenzungen eines Peaks, er muss hernach die Farbe Blau annehmen.
- **Betätigen** Sie die Schaltfläche „Messungen vergleichen“ in der Menüleiste.
- **Öffnen** Sie die **Referenzmessung** mit der bekannten Stoffmenge.
- **Zoomen und verschieben** Sie die beiden Messungen so, dass der Referenzpeak (grün) und der Messpeak (blau) ungefähr übereinander liegen.
- **Betätigen** Sie die Taste „Peaks vergleichen“.
- **Fahren** Sie mit dem Liniencursor so **in die Hauptmessung**, dass die Linie durch Referenzpeak **und** Messpeak verläuft und klicken Sie mit der linken Maustaste.

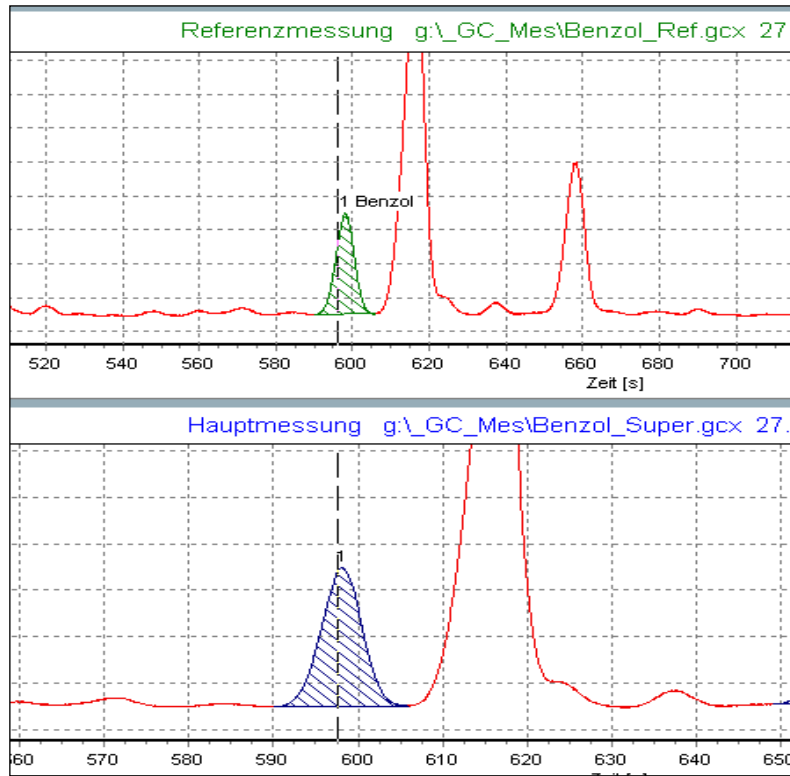


Abb. 9: Peakvergleich

Nun erscheint in der Peakliste die Masse sowie der Peakfaktor. Der geeichte Peak wird nun grün, da seine Absolutmasse bekannt ist. Sinnvollerweise sollten Sie dem quantifizierten Peak auch einen Namen geben, doppelklicken Sie dazu in der Peakliste die entsprechende Zelle und tragen Sie den Namen ein. Speichern Sie die Hauptmessung!

Kapitel 3: Beispielmessungen

In diesem Teil soll anhand eines ausführlichen Beispiels die Handhabung und der Umgang mit dem Chromatographen veranschaulicht werden. Nach Hinweisen zur Benutzung der Software werden die Grundlagen der Probenaufgabe erläutert, anschließend werden die Abläufe bei der Analyse eines Kohlenwasserstoffgemischs und der Auswertung einer Messung exemplarisch behandelt.

3.1 Hinweise zur Software

Die einzelnen Beispiele können Sie mit der CGA21-Software nachvollziehen, und zwar nicht nur am Gerät selbst, sondern mit einer Simulationssoftware, die Sie auf jedem Windows PC ausführen können. Messungen aufnehmen können Sie am PC natürlich nicht, aber die Auswertung sowie die einzelnen Schritte bis zum Start einer Messung lassen sich aufzeigen und zum Beispiel im Lehrsaal in der Projektion demonstrieren. Der mit Ihrem Gas-Chromatographen CGA21 gelieferte USB-Stick enthält die Systemsoftware des Geräts in einer portablen Form, die es erlaubt, die Auswertesoftware auf jedem Windows-PC zu betreiben – ohne Installation. Die Software läuft auf gängigen PCs mit Windows® XP/Vista/7

Zum Starten des Programms gehen Sie so vor:

- Stecken Sie den Stick in eine USB Buchse Ihres PCs.
- Öffnen Sie den Explorer (z. B. mit Rechtsklick auf die Windows Start-Taste und Auswahl „Explorer“) Sollte Ihnen die Autorun-Funktion in die Quere kommen, beenden Sie diese.
- Suchen Sie den USB-Stick und öffnen Sie den Ordner _CGA21 (siehe Abb.)
- Starten Sie die ausführbare Datei gc.exe mit Doppelklick. Eine eventuelle Sicherheits-Rückfrage des Betriebssystems beantworten Sie sinngemäß mit „zulassen“.

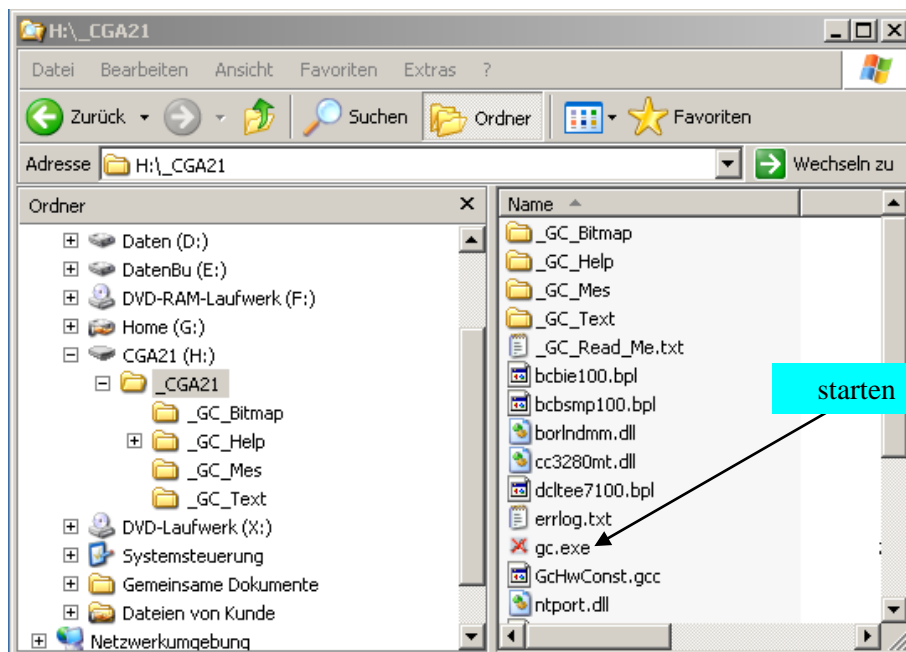


Abb. 10: Start der Software

Nach dem Starten des Programms wird selbsttätig eine GC-Messung geladen, mit der Sie sofort zur Bedienung des Programms schreiten können. Die Software darf an Mitarbeiter, Studenten und Schüler Ihrer Einrichtung zur Benutzung weiter gegeben werden.

Die Software befindet sich im Beta Stadium. Bitte helfen Sie mit, das Programm zu verbessern und senden Sie Fehlerberichte direkt an frank.beer@s-lg.de

3.2 Hinweise zur Injektion

Die Probenaufgabe ist der einzige Schritt in der Bedienung eines Chromatographen, der ein gewisses Maß an Übung und Fingerfertigkeit erfordert, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Spritze aufziehen: Beim Aufziehen der Spritze schieben Sie den Kolben bis zum Anschlag ein, tauchen die Nadel in die Flüssigkeit und ziehen dann den Kolben langsam weit über das einzustellende Volumen hinaus hoch. Nun betrachten Sie die aufgezogene Flüssigkeitssäule. Ist sie weitgehend blasenfrei – sehr kleine Luftblasen in der Größenordnung $0,01\mu\text{l}$ lassen sich praktisch nicht vermeiden – so schieben sie den Kolben zur Spitze hin, bis das gewünschte Volumen eingestellt ist. Eventuell vorhandene Luftblasen können Sie dabei anrechnen.

Beispiel: Sie haben eine Luftblase von ca $0,1\mu\text{l}$ in der Flüssigkeitssäule, das gewünschte Volumen sei $1\mu\text{l}$, folglich wird der Kolben auf das Volumen $1,1\mu\text{l}$ eingestellt. Enthält die aufgezogene Flüssigkeit zu viel Luft, dann stoßen Sie den Kolben mehrmals schnell – jedoch nicht zu schnell, die Geschwindigkeit ist Gefühlssache – bis zum Anschlag in die Spritze, ziehen jedesmal **langsam** wieder auf und betrachten die Flüssigkeit. Erscheint Ihnen die Luftmenge klein genug, so verfahren Sie wie oben und justieren das Probenvolumen unter Anrechnung der Luftmenge.

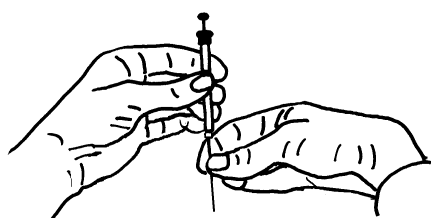


Abb. 11: Einführen der Nadel in den Injektor

Injektion: Hier müssen zwei sich widersprechende Forderungen gegeneinander abgewogen werden. Zum einen sollte die Injektion schnell gehen, denn es ist einleuchtend, dass sich die dünne Spritzennadel im heißen Injektor sehr schnell erwärmt. Wenn Ihre Probe in der Nadel siedet, tritt ein Teil der Substanz vorzeitig aus der Nadel aus. In der Folge erhalten Sie verbreiterte, deformierte oder gar verdoppelte Peaks. Zum anderen müssen Sie mit der relativ dünnen Nadel das Septum des Injektors durchstechen, was eine bestimmte Kraft und entsprechende Sorgfalt im

Umgang mit der empfindlichen Spritze erfordert. Wenn die Spritze dabei nur am Glaskörper gefasst wird, weicht die Nadel zur Seite aus und knickt ab. Fassen Sie daher die Spritze mit der einen Hand am Glaskörper und führen mit Daumen und Zeigefinger der anderen Hand die Spritzennadel. *Sobald die Nadel bis zum Anschlag eingeführt ist, drücken Sie den Kolben schnell herunter und ziehen die Spritze sofort wieder heraus.* Diesen Ablauf sollten Sie so mit dem Countdown des Chromatographen abstimmen, dass bei Erreichen der Null gerade der Spritzenkolben niedergedrückt wird. (Näheres zum Ablauf beim Start einer neuen Messung finden Sie unter Punkt 2.3)

3.3 Beispiel FID-Gerät: Benzol in Superbenzin

Anmerkung: Die Diskussion um das giftige Benzol im Superbenzin ist heute überwunden. Überdies ist die Verwendung von Benzol im Schullabor nicht mehr gestattet. Benutzen Sie andere Inhaltsstoffe, wenn Sie die hier dargestellten Bestimmungen im Lehrbetrieb nachvollziehen möchten. Als solche bieten sich an: Alkane, Toluol, Ethanol im E10-Super usw.

Identifizierung eines Stoffes in einem Chromatogramm

Die Untersuchung von Mineralölprodukten ist eine wichtige Domäne der Gaschromatographie, da diese komplexen Stoffgemische mit keiner anderen Untersuchungsmethode so elegant zu analysieren sind. In diesem Beispiel soll der Benzolgehalt in Superbenzin bestimmt werden, das im Ottokraftstoff in wechselnden Mengen in der Größenordnung von einigen Prozent enthalten ist. Markierung Fussnote

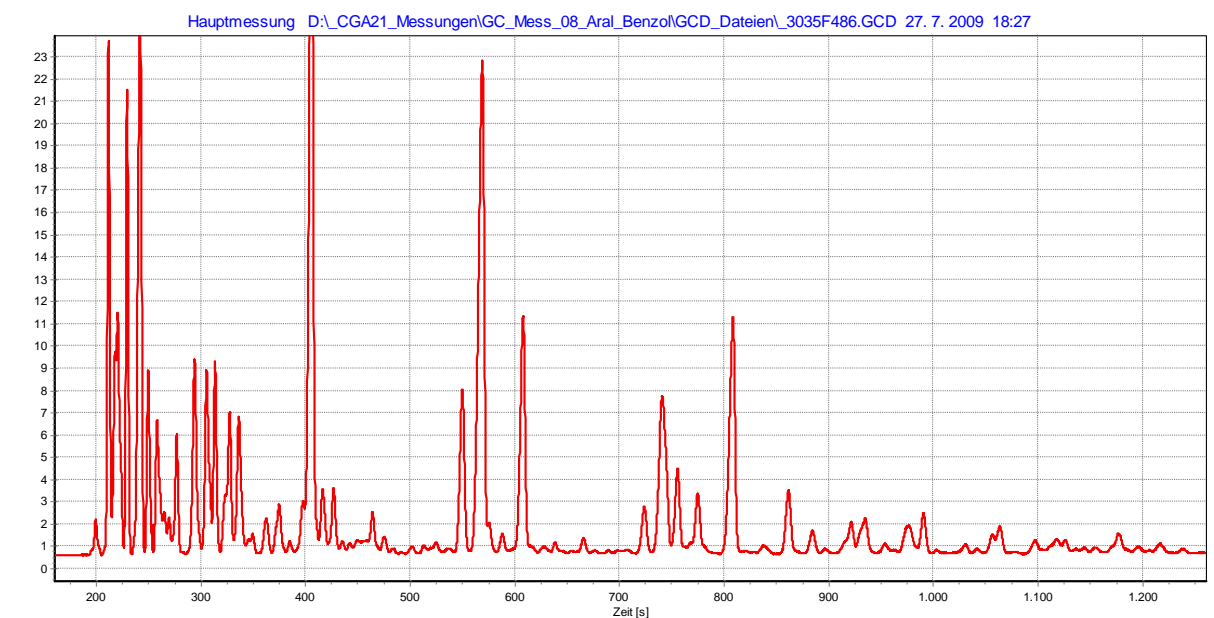


Abb. 12: Chromatogramm von Superbenzin

Die Abbildung zeigt das Chromatogramm von Superkraftstoff. Einer der hier sichtbaren Peaks stammt vom Benzol, aber welcher? Dateiname: *Aral_Benzol.gcx*

Eine Möglichkeit, diese Frage zu entscheiden, besteht darin, der Probe des zu analysierenden Gemisches eine gewisse Menge *des Stoffes zuzusetzen, der gesucht wird*, in unserem Falle also Benzol. Die Menge des zugesetzten Stoffes sollte in der Größenordnung liegen, in der Sie den Stoff in der Analysenprobe vermuten. In unserem Beispiel wurde dem Superbenzin 10 Volumen-% Benzol zugesetzt. Diese Probe wird mit denselben Messparametern chromatographiert, wie die Originalprobe. Auch Gasdruck und Splitverhältnis sollten gleich sein. Beide Chromatogramme werden nun verglichen. Dazu betätigen Sie zunächst die Schaltfläche „Messungen vergleichen“. Über die Schaltfläche „Ref. Öffnen“ laden Sie sodann die Messung des Superbenzins mit dem Benzolzusatz. Dateiname: *Aral_Benzol_Zusatz.gcx*

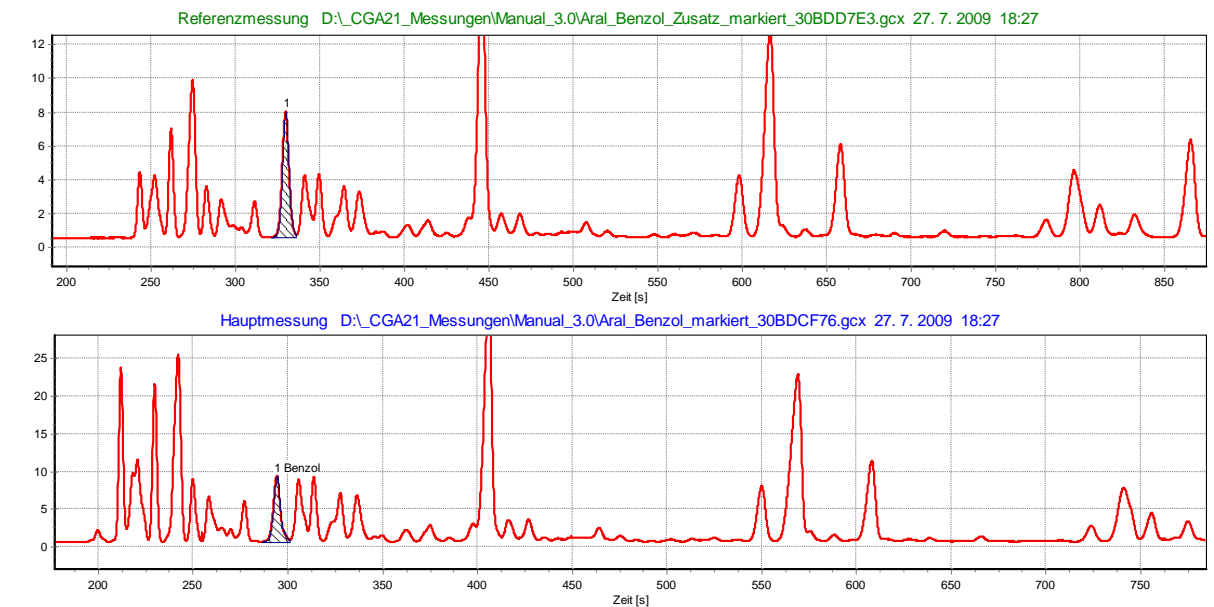


Abb. 13: Vergleich von Superbenzin (unten) und Superbenzin mit Benzolzusatz (oben)

Nun gilt es, die beiden Chromatogramme geeignet zu skalieren und sodann einer eingehenden Sichtprüfung zu unterziehen. Sollte die Analysensubstanz Benzol enthalten, dann muss es im Vergleichschromatogramm einen Peak geben, der auch im Original vorhanden, dort aber **im Vergleich zu den übrigen Peaks** deutlich kleiner ist. Der Einfachheit halber wurden die Peaks hier bereits markiert. Um Ihre Fähigkeit zur Mustererkennung zu testen, verwenden Sie jedoch besser die unmarkierten Dateiversionen, die ebenfalls im Verzeichnis „_GC_Mes“ enthalten sind. In der Ausschnittsvergrößerung sieht die Sache doch recht ordentlich aus, so dass wir der Annahme, es handle sich bei Peak 1 um Benzol, eine (mäßig) hohe Wahrscheinlichkeit zubilligen können. Will man zu dem gelangen, was umgangssprachlich mit „Gewissheit“ bezeichnet wird, so sind weitere Methoden nötig, zum Beispiel die massenspektrometrische Analyse einzelner Peaks (GC/MS), in der professionellen Analytik Stand der Technik, im Ausbildungsbetrieb eher die Ausnahme.

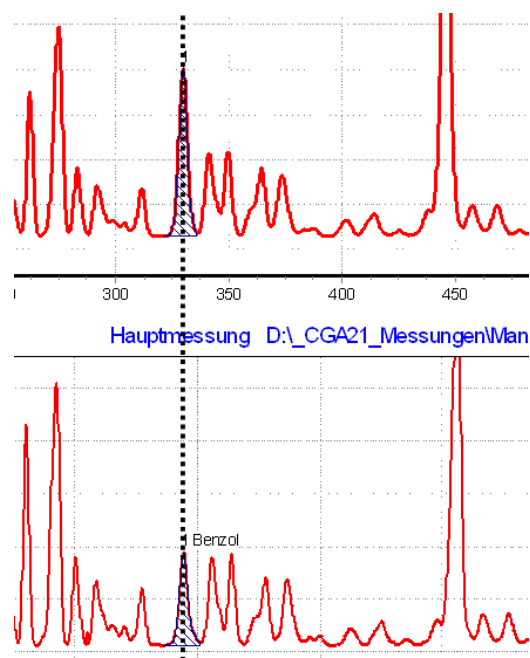


Abb. 14: Ausschnitt aus Abb.. 13

Quantitative Bestimmung:

Der nächste Schritt ist nun die Ermittlung des Benzolgehalts in der untersuchten Probe. Zwei Wege zu diesem Ziel sollen hier beschrieben werden:

1. **Vergleich Einzelpeak/Gesamtfläche:** Abschätzung des Gehalts durch Vergleich der Peakfläche des Benzols mit der Gesamtfläche aller Peaks
2. **Vergleich mit Referenzmessung:** Bestimmung der Absolutmasse durch Peak-Vergleich mit einer Referenzsubstanz

Vergleich Einzelpeak/Gesamtfläche

Dieses einfache und schnelle Verfahren erlaubt nur eine grobe Gehaltsabschätzung. Die Vorgehensweise: (siehe Abb. 13)

- Das gesamte Chromatogramm wird markiert.
- Der Peak, dessen Anteil an der Gesamtmenge bestimmt werden soll, wird durch zweimalige Teilung so zerlegt, dass der zu ermittelnde Peak „freigestellt“ ist. In der Abbildung ist er gelb gezeichnet. Zur Teilung von Peaks siehe Kapitel 2.4
- In der Peakliste tauchen nun drei Peaks auf: Einer vor dem gesuchten Stoff, dann der gesuchte Stoff selbst, hier Benzol, danach alle Stoffe, die nach Benzol eluiert werden. Die %-Gehalte an der Summe der markierten Peaks lassen sich direkt ablesen, hier mit einem Wert von 2,7% durchaus plausibel.

Obwohl für eine orientierende Abschätzung oftmals brauchbar, ist dieses Verfahren mit gravierenden Mängeln behaftet. Der wichtigste: die Empfindlichkeit eines Detektors ist von der Stoffart abhängig.

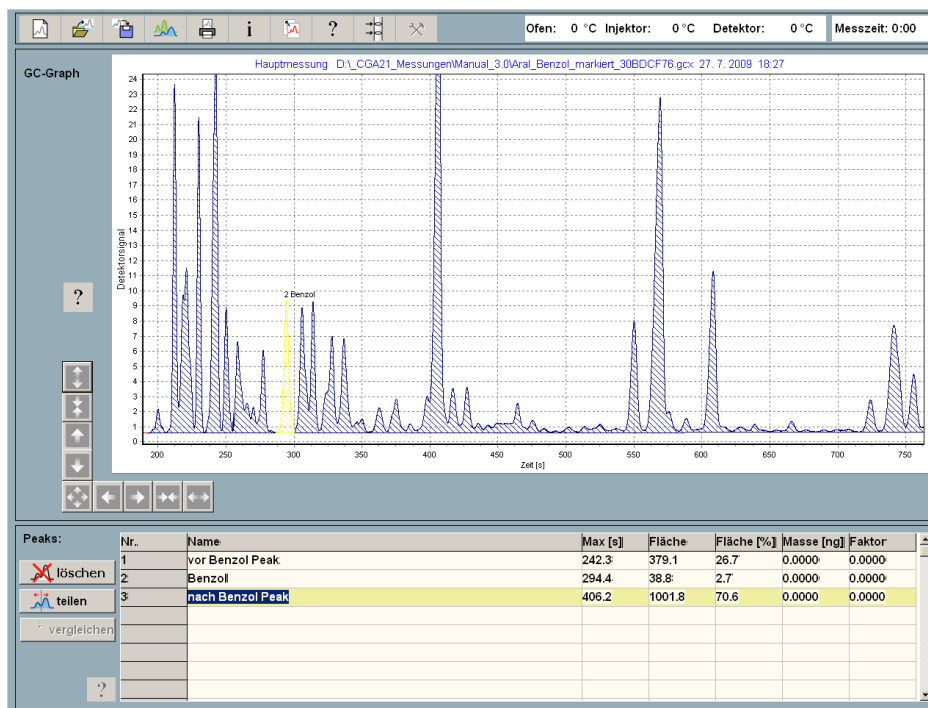


Abb. 15: Näherungsweise Gehaltsbestimmung durch Vergleich von Peakfläche mit Gesamtfläche

Bestimmung der Absolutmasse durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz

Für diese klassische quantitative Bestimmung benötigt man eine weitere Messung mit einer Standardlösung, in der Benzol in einer bekannten Konzentration enthalten ist. Es ist empfehlenswert, bei der Herstellung eine Konzentration zu wählen, die in etwa der zu erwartenden Konzentration entspricht, hier also ca. 3-4%. Zum Nachvollziehen der Beispiele benutzen Sie die Datei: *Heptan_Benzol_mark_quant.gcx*

Zur Herstellung einer Vergleichslösung wird ein kleiner Messkolben ungefähr zur Hälfte mit Lösungsmittel, etwa n-Heptan gefüllt, verschlossen und ausgewogen, eine grob geschätzte Menge an Benzol unter dem Abzug hinzupipettiert, verschlossen und erneut gewogen. Nach dem Auffüllen mit Lösungsmittel auf das Nennvolumen ist die Konzentration in [mg/ml] bekannt. Sie ist natürlich betragsgleich mit der Konzentration in [$\mu\text{g}/\mu\text{l}$]. Chromatographieren Sie die Vergleichslösung mit denselben Messparametern, die Sie bei der Hauptmessung eingestellt hatten, und markieren Sie den Benzolpeak (siehe oben)

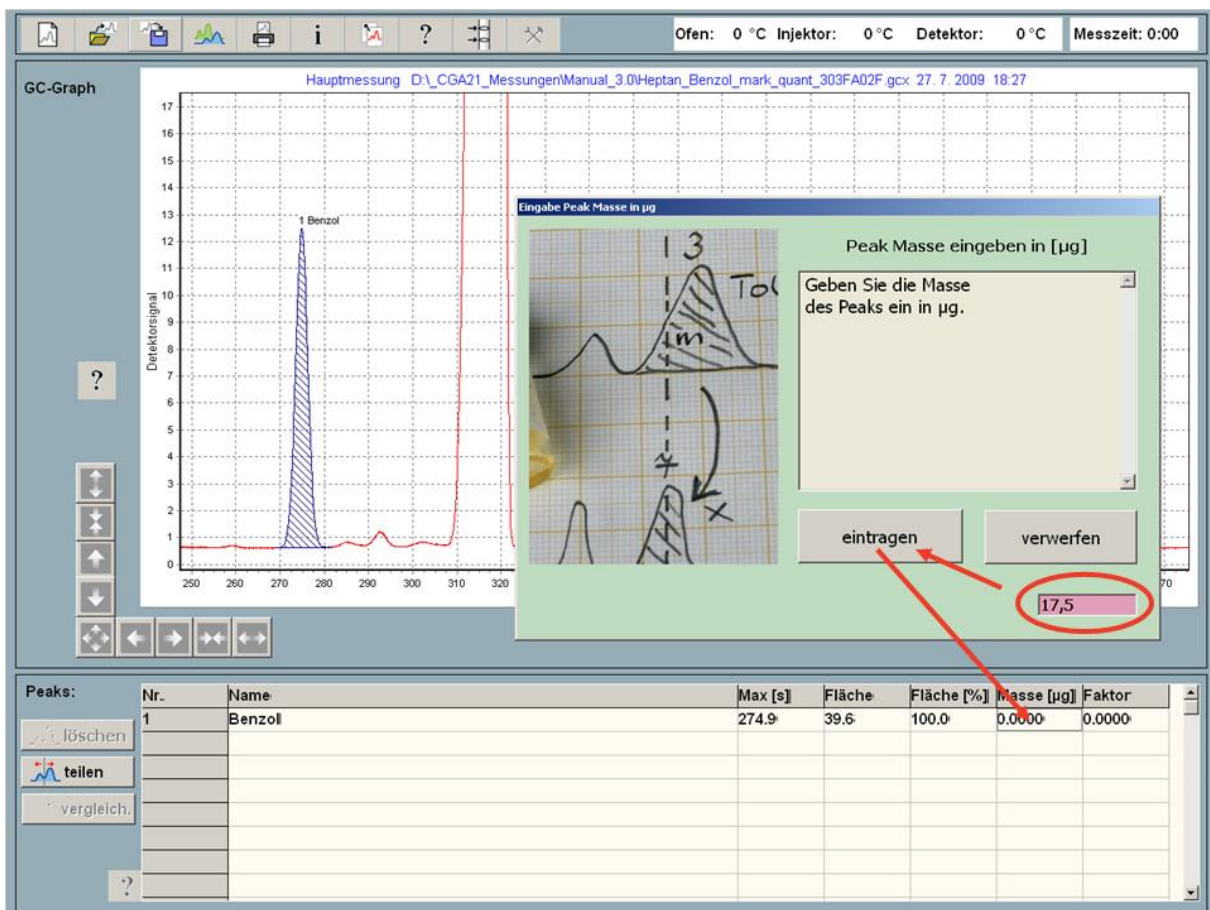


Abb. 16: Referenzmessung Benzol in Heptan, Eintragen der Peakmasse

Wenn Sie in den Benzolpeak klicken, erscheinen dessen Peakdaten in der ersten Zeile der Peakliste. Ein Doppelklick in die Zelle der Spalte „Masse [µg]“ öffnet das Eingabefeld für die Peakmasse. Die Masse der eingespritzten Benzolportion berechnet sich aus dem Volumen der injizierten Mischung, sowie deren Konzentration, in unserem Beispiel mit $w(\text{Benzol}) = 3,49 \text{ g/l}$:

$$m(\text{Benzol}) = V(\text{Injektion}) [\mu\text{l}] \cdot w(\text{Benzol}) [\mu\text{g}/\mu\text{l}]$$

$$m(\text{Benzol}) = 0,5 \mu\text{l} \cdot 3,49 \mu\text{g}/\mu\text{l} \approx 17,5 \mu\text{g}$$

Dieser Wert wird eingetragen, die Schaltfläche „eintragen“ betätigt, worauf auch die Zeile in der Peakliste die neuen Werte enthält, gleichzeitig wird die Peakschraffur grün, um anzuzeigen, dass der Peak nunmehr mit einer Absolutmasse versehen ist.

Nun werden die Referenzmessung und die Messung verglichen. Öffnen Sie, falls noch nicht geschehen die Hauptmessung über die Schaltfläche *Messung öffnen*, betätigen Sie sodann die Schaltfläche *Messung vergleichen* und öffnen Sie ebenso die Referenzmessung (Schaltfläche Ref. öffnen) Skalieren Sie nun die beiden Chromatogramme so, dass die markierten Peaks **ungefähr** übereinander liegen. Betätigen Sie nun die Schaltfläche *vergleichen* und fahren Sie den Mauszeiger in das Chromatogramm. Es erscheint ein Linienzeiger in beiden Diagrammen; verschieben Sie diesen so, dass er durch beide markierte Peaks verläuft und klicken Sie links.

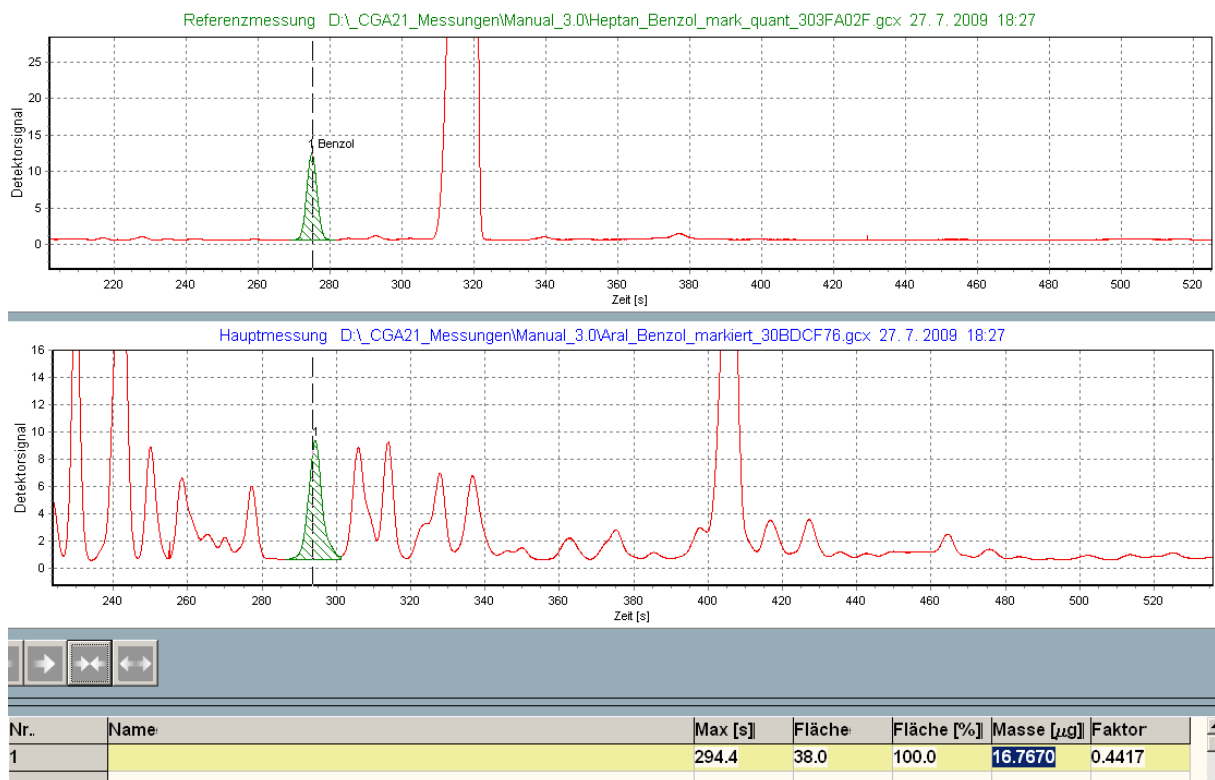


Abb. 17: Absolutmassenbestimmung Benzol in Superbenzin, Vergleich mit Referenzmessung

Dadurch geschieht folgendes: Aus der bekannten Masse des Referenzpeaks und dessen Fläche wird ein Eichfaktor berechnet und sofort auf die Fläche des Peaks in der Hauptmessung angewandt, wodurch auch dessen Masse bekannt ist. Vergeben Sie auch gleich den Namen für den Peak in der Hauptmessung indem Sie einen Doppelklick in die Zelle der Namensspalte machen und in dem Info-Fenster einen Eintrag vornehmen. Vergessen Sie nicht, nach diesen Auswertungen die Messung zu speichern. Sie haben nun die Masse des Benzols ermittelt, die in unserer Probe des Superbenzins enthalten ist. Bei einem Injektionsvolumen von 1 μl ergibt sich der Gehalt des Treibstoffs an Benzol damit zu:

$$m(\text{Benzol}) = 16,76\mu\text{g}$$

$$w(\text{Benzol}) = 16,76\mu\text{g}/1\mu\text{l} = 16,76 \text{ g/l}$$

Mit der Dichte des Benzols von $\rho = 0,874\text{g/ml}$ wird der Volumenanteil zu

$$v(\text{Benzol}) = 16,76 \text{ [g /l]} / 0,874 \text{ [g/ml]} = 19,2 / 1000 = \mathbf{1,92 \%}$$

Kapitel 4 - Grundlagen der Gaschromatographie

Die Chromatographie in der Gasphase ist eine der Säulen der instrumentellen Analytik. Nach einer stürmischen technischen Entwicklung in den 70er und 80er Jahren hat sich diese Methode auf einem hohen Niveau etabliert. Für alle Stoffgemische geeignet, die sich ohne chemische Veränderungen verdampfen lassen, gestattet sie die Trennung selbst komplizierter Substanzgemische in sehr kleinen Stoffportionen. In vielen Fällen kann über die Retentionszeiten eine Identifizierung einzelner Komponenten erfolgen; aus den Peakflächen ist nach Eichung eine quantitative Bestimmung möglich.

4.1 Das Funktionsprinzip

Ein inerter Trägergasstrom, meist Wasserstoff oder Helium, durchströmt nacheinander eine Druckregeleinrichtung (1), den Injektor (2) die Trennsäule (3) sowie den Detektor (4). Das zu trennende Stoffgemisch wird mit einer Mikroliterspritze in den beheizten Injektor eingebracht und dort verdampft. Die gasförmigen Komponenten der Mischung werden vom Trägergas in die Säule und später in den Detektor transportiert. In der Säule selbst findet die räumliche Trennung der gasförmigen Komponenten statt, indem diese in der Säule unterschiedlich lange festgehalten werden. Durch diese Retention, (lat: *retinere* = zurückhalten) treten die einzelnen Komponenten zu unterschiedlichen Zeiten aus der Säule aus. Der Detektor liefert nun ein elektrisches Signal, wenn eine Komponente der zu trennenden Mischung aus der Säule austritt. Das Detektorsignal wird in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet, früher mit

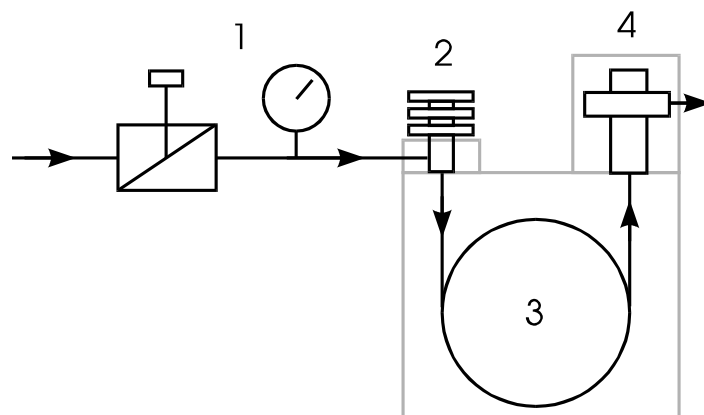


Abb. 18: Das Funktionsprinzip eines Chromatographen

einem Laborschreiber auf Papier, heute wird das Signal digitalisiert und auf gängigen Speichermedien zusammen mit den übrigen Messdaten archiviert.

4.2 Das chromatographische Trennprinzip

Verteilung

Das Phänomen der Verteilung lässt sich am besten durch einen kleinen Versuch verdeutlichen: In eine Kaliumjodidlösung der Konzentration $c=1\text{mol/l}$ werden einige Kristalle Jod gegeben. Unter Schütteln löst sich das Jod mit brauner Farbe. Überschichtet man diese

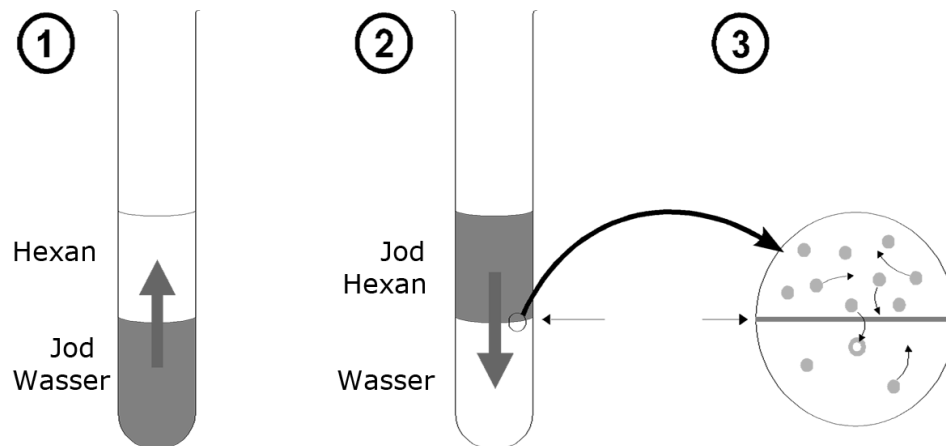


Abb. 19: Das Prinzip der Verteilung

Lösung mit Hexan, so bemerkt man, dass die Jodteilchen durch die Phasengrenze in das Hexan diffundieren und diesem eine violette Farbe verleihen. Nun wird der Versuch umgekehrt: Man löst etwas Jod in Hexan und unterschichtet mit KJ-Lösung. Jetzt diffundiert das Jod von der Alkyl-Phase in die wässrige Phase. Diese beiden Ausgangspositionen führen in klassischer Weise zu einem dynamischen Gleichgewicht. Wartet man in beiden Fällen genügend lange, so ist die Zahl der Phasendurchtritte von "oben" nach "unten" gleich pro Zeiteinheit, d.h. an den Konzentrationen der Teilchen in den beiden Phasen ändert sich nichts mehr.

Nach NERNST gilt in diesem Fall für kleine c :

$$c(\text{Jod in Phase 1}) / c(\text{Jod in Phase 2}) = \text{const}$$

Das heißt: Das Verhältnis der Konzentrationen ist konstant. Diese Konstante wird auch Verteilungskoeffizient genannt.

Verteilung bei bewegten Phasen

In einem Gedankenexperiment reihen wir nun eine größere Anzahl Reagenzgläser der obigen Art aneinander, nehmen aber zusätzlich an, dass eine der Phasen seitlich zu verschieben sei (mobile Phase), die andere aber fest ist (stationäre Phase). Desweiteren soll

Abb. 19: Das Trennprinzip am Beispiel der Jod-Verteilung

die Bewegung der mobilen Phase langsam im Vergleich zur Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge sein.

Dieses Gedankenexperiment liefert mehrere Ergebnisse:

- Die Teilchen in einem solchen System wandern mit der mobilen Phase, jedoch langsamer als diese, da sie nur dann bewegt werden, wenn sie gerade in der mobilen Phase sind.
- Der Bereich, in dem die zu trennenden Teilchen durch die Säule wandern, wird mit der Dauer des Experiments breiter.
- Die Geschwindigkeit der Teilchen relativ zur mobilen Phase hängt direkt vom Verteilungskoeffizienten ab, denn ein Teilchen, das sich statistisch gesehen öfter in der stationären Phase aufhält, ruht öfters. Daher ist es im Durchschnitt langsamer als ein Teilchen, welches häufiger in der bewegten Phase zu finden ist. Die Relativgeschwindigkeit der Teilchen ist also stoffabhängig und kann daher zur analytischen Trennung benutzt werden.

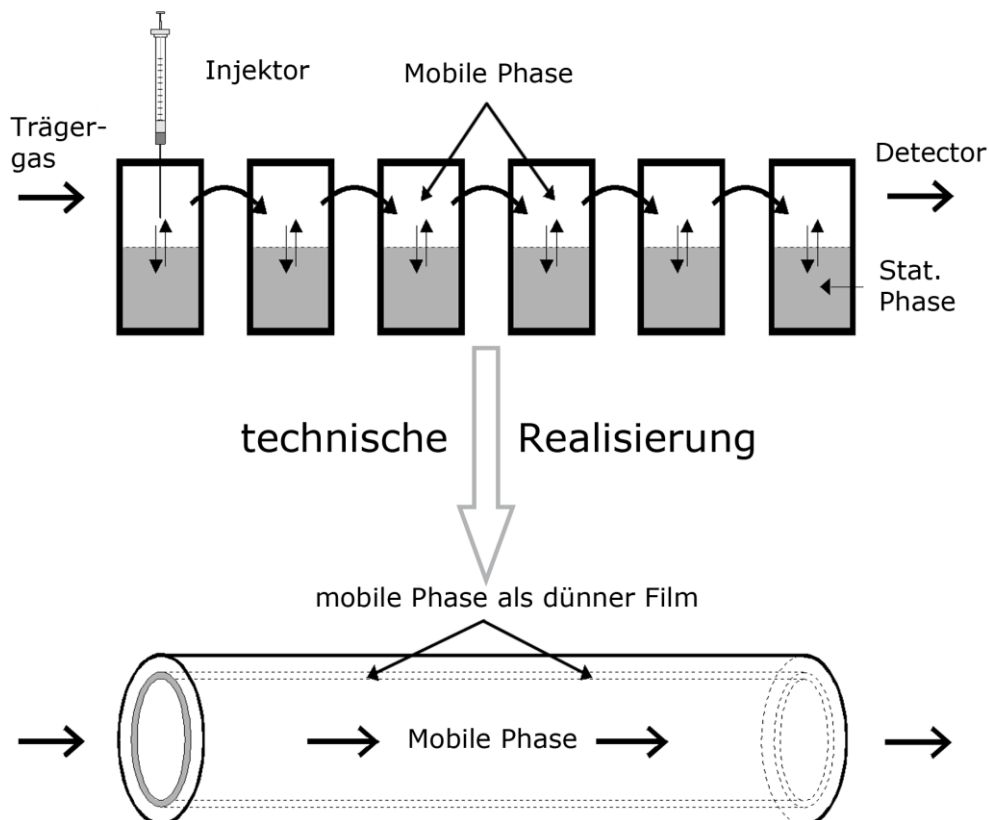


Abb. 20: Das Phänomen der Verteilung bei einer bewegten und einer ruhenden Phase

Der Verteilungskoeffizient hängt sehr stark von der Temperatur ab. Dieser Mechanismus ist leicht einzusehen, denn mit zunehmender Temperatur nimmt die Teilchenbewegung zu und damit die Tendenz, sich im gasförmigen Zustand (dem Zustand größerer Entropie) aufzuhalten. Diese Tatsache wird in der Chromatographie ausgiebig benutzt.

Hat man in einer zu trennenden Mischung Komponenten mit stark unterschiedlichen Siedepunkten, so kann bei konstanter Säulentemperatur unter Umständen keine Trennung in alle Einzelstoffe erzielt werden. Entweder werden bei niedriger Säulentemperatur die höhersiedenden Stoffe erst nach sehr langer Zeit aus der Säule austreten (eluiert werden) oder aber es werden bei hoher Säulentemperatur die niedrigsiedenden Komponenten nicht getrennt. Abhilfe schafft hier eine Temperaturprogrammierung des Säulenofens.

Meist wird in der Praxis die Messung mit einer Säulentemperatur gestartet, die auf die am leichtesten flüchtige Komponente abgestimmt ist. Nach einer Phase konstanter Temperatur (t_1-t_0) wird nun mit einer linear mit der Zeit zunehmenden Säulentemperatur gearbeitet, (t_2-t_1) so dass auch die höchst siedenden Komponenten aus der Säule eluiert werden. Nach der linearen Aufheizung wird meist noch mit einer konstanten Temperatur weiter gearbeitet. (t_2 -Ende) Eine solche Temperatur Programmierung des Säulenofens ist heute allgemein Stand der Technik.

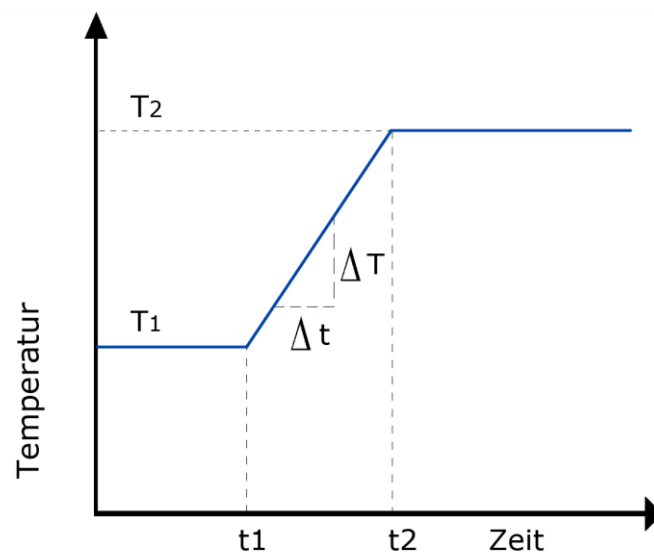


Abb. 21: Temperaturprogramm

Ein typisches Temperaturprogramm zeigt Abb. 21. Die Aufheizgeschwindigkeit $\Delta T / \Delta t$ wird in $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oder K/min angegeben; übliche Werte liegen zwischen 1 und 10 K/min .

Kapitel 5: Technik der Gaschromatographie

Im folgenden Teil werden die einzelnen Komponenten eines Gaschromatographen und ihre technische Realisierung besprochen. Aus dieser Sicht ergeben sich Hinweise auf deren Handhabung in der Praxis.

5.1 Der Injektor

"If the column is described as the heart of chromatography, then sample introduction may, with some justification, be referred to as the Achilles heel"

V. Pretorius und W.Bertsch, HRC & CC, 6/1983, 64

Dieses Zitat illustriert die Tatsache, dass es bis heute keine Patentlösung für die Probenaufgabe in der Gaschromatographie gibt. Das technische Problem, eine kleine Flüssigkeitsportion in der Größenordnung 0.1-1 Mikroliter exakt und reproduzierbar in ein System einzuführen, das unter Überdruck steht, ist nicht trivial. Es existieren daher eine Vielzahl von Bauformen und Techniken zur Probenaufgabe, von denen die zwei bekanntesten hier vorgestellt werden sollen.

5.1.1 Der splitlose Injektor

Das Prinzip dieser Probenaufgabe ist einfach: Mit einer Mikroliterspritze wird das Septum, eine gummiartige Membran, durchstoßen, die Nadel bis zum Anschlag eingeführt und anschließend der Kolben der Spritze niedergedrückt. Dadurch wird die abgemessene Flüssigkeitsmenge in den Verdampferraum des Injektors gedrückt, dessen Temperatur einige zehn Grad über der Siedetemperatur der Mischung liegen sollte. Der Verdampferraum ist meist eine Glasröhre mit 2-5 Millimetern innerem Durchmesser, die als Liner bezeichnet wird. In der Mitte des Liners befindet sich in der Regel ein Hindernis, das den Flüssigkeitstropfen auffangen soll, der bei der Injektion aus der Spritze ausgestoßen wird. An diesem Hindernis soll der Tropfen nun möglichst schnell und vollständig zu einer kleinen Gaswolke verdampft werden. Im angelsächsischen Sprachraum wird dieser Vorgang anschaulich mit Flash-Verdampfung bezeichnet. Anschließend wird die Gaswolke vom Trägergasstrom in die Säule fortgetragen, wo die eigentliche Trennung erfolgt.

Diese Art der Probenaufgabe ist mit folgenden prinzip-bedingten Nachteilen behaftet:

- Die Verdampfung des Flüssigkeitstropfens findet nicht momentan statt, sondern benötigt einige Zeit. In dieser Zeit strömt das Trägergas weiter und verbreitert die Gaswolke.
- Das Ausspülen der Gaswolke aus dem Injektor in die Säule ist ein Vorgang, den man mit einer Verdünnungsreihe vergleichen kann. Das Konzentrationsprofil einer injizierten Probe am Ausgang des Injektors zeigt am Ende stets den typischen exponentiellen Verlauf solcher Vorgänge. Dies gilt zwar prinzipiell für alle Probenaufgabesysteme, ist jedoch bei dieser einfachen Konstruktion typbedingt eher zu bemerken.

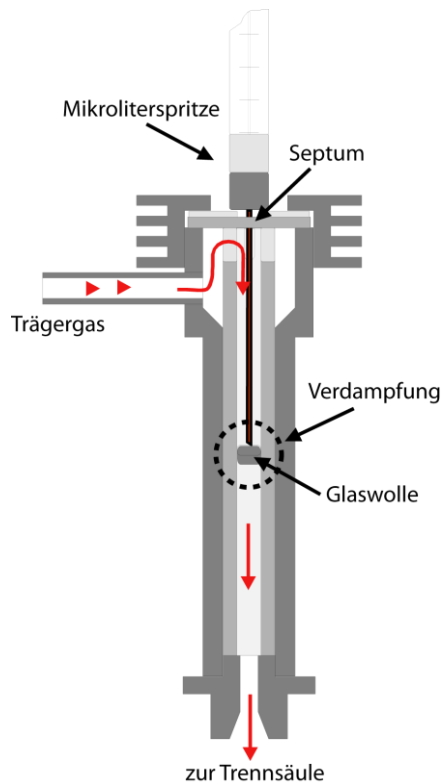


Abb. 22: Injektor ohne Split

5.1.2 Der Injektor mit Split

Diese Bauform gestattet es, den Trägergasstrom nach der Probenaufgabe zu teilen (to split engl. teilen, spalten). Dazu läßt man einen wesentlich größeren Gasstrom durch den Injektor fließen, als durch die Trennsäule geleitet wird. Abb. 23 soll dies deutlich machen: Zunächst wird die injizierte Stoffportion verdampft. Die Gaswolke wird vom Trägergas weitergetragen, bis sie an den Split gelangt. An dieser Stelle teilt sich der Gasstrom. Der kleinere Anteil strömt in die Säule (meist eine Kapillarsäule), der größere Teil entweicht durch die Leitung und das Splitventil. Das Verhältnis zwischen dem Gasstrom, der durch die Säule geht und demjenigen, der abgeleitet wird, ist das Splitverhältnis (engl. split ratio). Übliche Wert für diese Größe liegen zwischen 1:10 und 1:100. Damit erreicht man zweierlei:

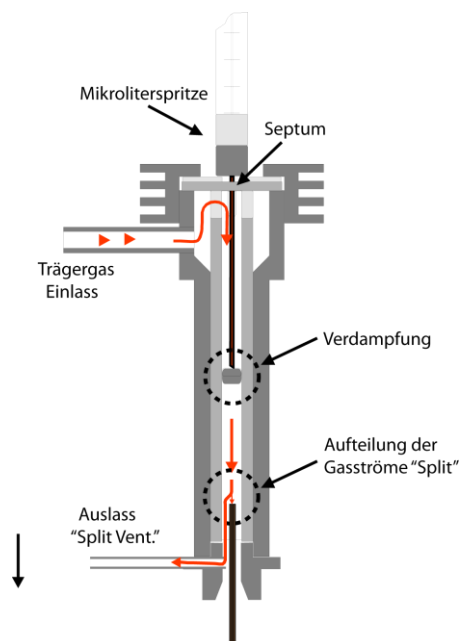


Abb. 23: Injektor mit Split

1. Durch die vergleichsweise hohe Geschwindigkeit, mit der die Gaswolke im Injektor an der Split-Stelle vorüberströmt, ist das Konzentrations-Zeit-Profil der zu untersuchenden Stoffe wesentlich schmaler geworden, d.h. die Verschleppung (engl. tailing) des Peakendes durch die Ausspülvorgänge wird stark vermindert (Vgl. Abb. 24)
2. Die Absolutmenge an Analysensubstanz, die in die Säule gelangt, ist um das Splitverhältnis kleiner geworden. Das ist bei Kapillarsäulen eine Notwendigkeit, denn deren Belastbarkeit mit den zu trennenden Stoffen ist um Größenordnungen geringer als bei gepackten Säulen. Ein Rechenbeispiel soll dies noch einmal verdeutlichen: Angenommen durch die Säule fließe ein Trägergasstrom von 10 ml/min, durch den Split-Auslaß ein Gasstrom von 90 ml/min. Wenn der „Gaspfropfen“ nun mit der Geschwindigkeit 100 ml/min am Split vorbeiströmt, werden lediglich 10 % der injizierten Stoffmenge in die Säule gelangen.

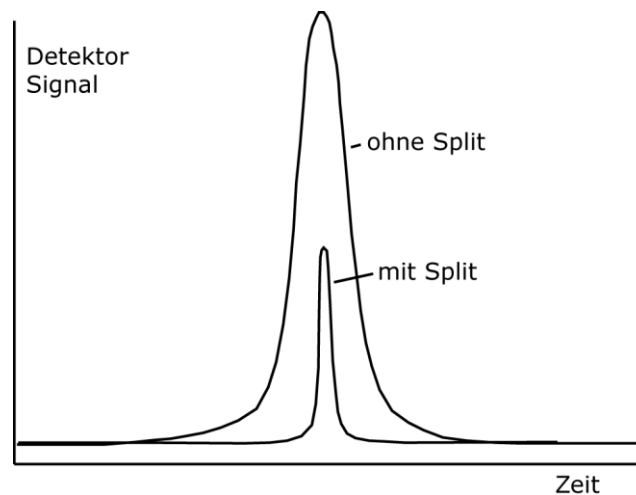


Abb. 24: Konzentrationsprofil ohne bzw. mit Split

5.2 Die Trennsäule

5.2.1 Gepackte Säulen

Bei diesem Säulentyp enthält eine Röhre aus Chromstahl oder Glas ein poröses Material mit einem Partikeldurchmesser von 0,05 bis 0,5mm als Trägersubstanz, die mit der stationären flüssigen Phase beschichtet ist. Die große Oberfläche dieses Stoffes erlaubt die schnelle Einstellung des Diffusionsgleichgewichts zwischen der mobilen Gasphase und der stationären flüssigen Phase. Der Massenanteil an flüssiger Phase variiert abhängig von der Anwendung zwischen 0,5 und 25%. Gepackte Säulen enthalten wesentlich mehr flüssige Phase als Kapillarsäulen und sind daher gut geeignet zur Trennung leicht flüchtiger Komponenten. Auch ist die Trennbarkeit größerer Probenmengen von Vorteil, insbesondere in Verbindung mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), dessen Empfindlichkeit prinzipbedingt kleiner ist als diejenige anderer Detektoren wie zum Beispiel des Flammen-

ionisationsdetektors (FID). Das vorliegende Gerät enthält in der Standardversion 1 eine gepackte Säule aus Chromstahl mit einem inneren Durchmesser von 2 mm und einer Länge von 2 m. Sie enthält als Trägermaterial ein Präparat aus Diatomeenerde mit einer Korngröße von 80-100 mesh und einer Beschichtung von 5 % Polydimethylsiloxan (OV-1).

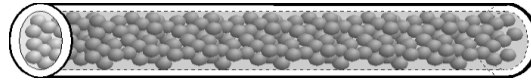


Abb. 25: Aufbau einer gepackten Säule

5.2.2 Kapillarsäulen

Diese Säulen bestehen heute meist aus einem dünnwandigen Rohr aus reinem Quarz SiO_2 , im englischen mit Fused Silica (FS) bezeichnet. Ebenfalls aus dem englischen Sprachraum stammt die Abkürzung OTC (open tubular column) für diesen Säulentyp. Die stationäre Phase ist hier in Form eines dünnen Films auf die Innenwand der Röhre aufgebracht. Oft wird dieser Film auch durch chemische Bindungen an das Siliciumdioxid fixiert. Dadurch lassen sich die Säulen zur Reinigung mit geeigneten Lösungsmitteln spülen, ohne dass die Belegung herausgelöst wird. Zum mechanischen Schutz sind die Säulen meist mit einem Überzug aus dem Kunststoff Polyimid versehen. Kommerziell hergestellte Kapillarsäulen sind in abgestuften Abmessungen des Innen- bzw. Außendurchmessers erhältlich:

<u>Innendurchmesser</u>	<u>Aussendurchmesser</u>
0,10 mm	0,27 mm
0,20 mm	0,35 mm
0,25 mm	0,38 mm
0,32 mm	0,48 mm
0,53 mm	0,75 mm

Die Filmdicken der stationären Phase variieren zwischen 0,1 und 5 Mikrometer. Gängige Säulenlängen liegen zwischen 10 und 50 Metern. Die obengenannten Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Verteilung gelten nur näherungsweise für kleine Konzentrationen. Überlastet man eine Säule, indem man viel Substanz zu trennen versucht, so erhält man verzerrte Peaks und damit eine Einbuße an Trennleistung. Es ist leicht einzusehen, dass Säulen mit dicker stationärer Phase mehr Analysesubstanz vertragen. Andererseits verlaufen die Diffusionsvorgänge, welche die Grundlage des Trennprozesses darstellen, bei kleinen geometrischen Abmessungen generell schneller und vollständiger, das heißt dünne Säulen mit geringen Filmdicken an stationärer Phase haben eine höhere Trennleistung.

Zwischen diesen beiden sich widersprechenden Forderungen muss ein Kompromiss gefunden werden. Dieser wiederum ist eng mit dem verwendeten Detektor verknüpft, denn die aus der Säule austretenden Substanzen müssen im Detektor ein elektrisches Signal erzeugen. Jeder Detektor hat jedoch die allen Messanordnungen prinzipiell anhaftende Eigenschaft, ein Störsignal zu erzeugen, das man als Rauschen bezeichnet. So wie im Radio ein schwacher Rundfunksender im "Rauschen untergeht", verschwindet ein sehr kleiner Peak im Eigenrauschen der Detektoranordnung. Anders gesagt: Empfindliche Detektoren wie zum

Beispiel der Flammenionisationsdetektor erlauben die Verwendung von Säulen mit geringer Belastbarkeit und damit hoher Trennleistung, während etwa ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit seiner um Größenordnungen geringeren Empfindlichkeit die Verwendung von Säulen mit hoher Belastbarkeit verlangt.

5.3 Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Der Detektor eines Chromatographen hat die Aufgabe, ein elektrisches Signal abzugeben, wenn eine Komponente des zu analysierenden Stoffes aus der Säule austritt. Es gibt ganz verschiedene Arten, diese elektrischen Signale zu gewinnen. Eine davon ist der nun beschriebene Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

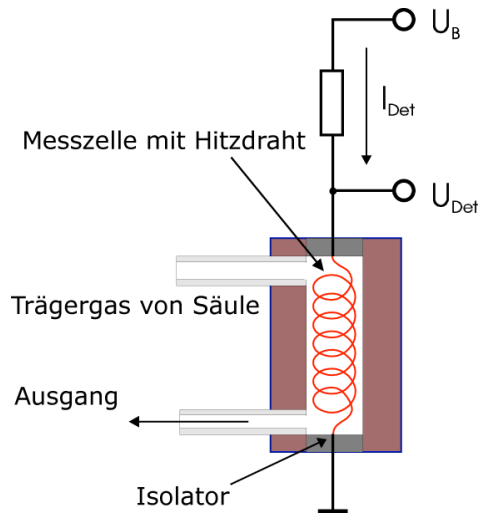


Abb. 26: Prinzip des WLD

Die Fähigkeit von Gasen, Wärme zu leiten, hängt direkt von der Masse der Moleküle ab. Nach der kinetischen Theorie der Gase leiten dabei leichte Teilchen die Wärme besser als schwere. Diese Tatsache wird vom WLD ausgenutzt. Die prinzipielle Anordnung zeigt Abb. 26. Das Trägergas durchströmt von der Trennsäule kommend eine zylindrische Kammer, in der sich ein dünner Draht aus einer Wolframlegierung befindet. Der Draht, Hitzdraht oder Filament genannt, hat einen elektrischen Widerstand R , der jedoch von seiner Temperatur abhängt. Bei Metallen nimmt dieser Widerstand generell mit der Temperatur zu, man spricht von einem positiven Temperaturkoeffizienten (PTC). Wird der Widerstand von einem Strom I durchflossen, so fällt an ihm nach dem Ohmschen Gesetz eine Spannung U_{Det} ab:

$$U_{Det} = R(T) \cdot I$$

Tritt nun eine Komponente aus der Säule aus, die eine größere Molekülmasse besitzt als das Trägergas, so leitet die Gasmischung die Wärme, die der Hitzdraht liefert, schlechter ab. Seine Temperatur T steigt, damit aber auch sein elektrischer Widerstand. Bei konstantem Strom I nimmt daher U_{Det} zu. Die Anordnung zeigt also Änderungen in der Zusammensetzung des Trägergases als Spannungsänderungen an.

Dieser einfache Detektor hat jedoch den Nachteil, dass jeder andere äußere Einfluss, der die Temperatur des Filaments verändert, ebenfalls eine Änderung der Spannung U_{Det} bewirkt und damit das Nutzsignal überlagert. Beispiele für solche unerwünschten Effekte sind:

- Änderung des Gasstromes
- Variation der Betriebsspannung
- Änderung der Umgebungstemperatur

In der Praxis wird der Detektor daher in dieser Form nicht benutzt. Weitaus günstiger verhält sich die Anordnung in Abb.27. Hier durchströmt das Trägergas vor dem Eintritt in den Injektor eine zweite Messzelle. Beide Messzellen sind zusammen in einem thermisch gut leitenden Metallklotz untergebracht. Auch in dieser Messzelle erzeugt der Strom I einen Spannungsabfall U_{Ref} am Hitzedraht. Bei Abwesenheit einer Analysensubstanz sollte nun U_{Det} gleich U_{Ref} sein, wenn die beiden Wolframdrähte identisch sind, und damit auch den gleichen Widerstand haben. Die Brückenspannung $U_{Det}-U_{Ref}$ müsste Null sein. Bei Austritt einer Komponente aus der Säule gilt dies nicht mehr. Nun ergibt sich zwischen U_{Det} und U_{Ref} eine Differenz, die in erster Näherung proportional der Konzentration der ausgespülten Komponente ist. Diese Spannung wird verstärkt und in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

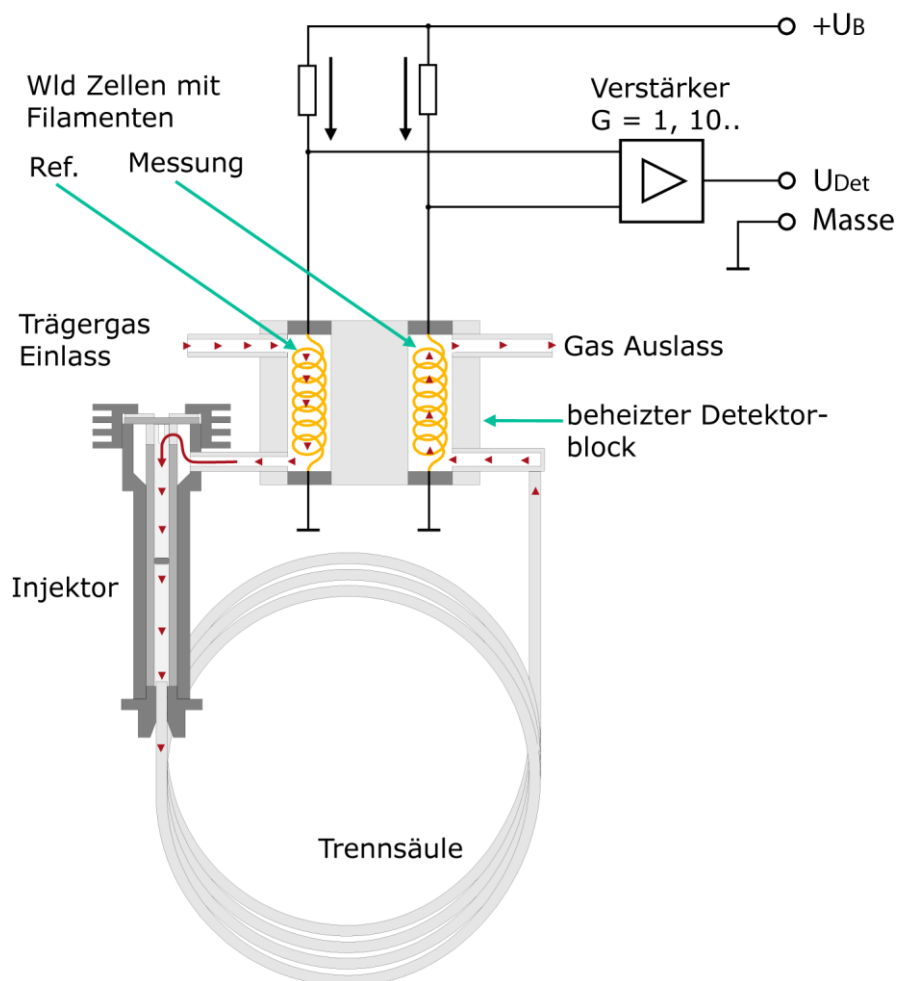


Abb. 27: Realisierung des WLD mit Referenzzelle

Warum ist dieser Detektor wesentlich unempfindlicher gegenüber Änderungen der oben genannten Größen? Betrachten wir zum Beispiel eine Zunahme der Umgebungstemperatur. Durch die thermische Koppelung der Filamente wirkt sie sich auf beide Filamente zugleich aus. In der Folge nimmt sowohl U_{Det} als auch U_{Ref} zu, die Differenz $U_{\text{Det}}-U_{\text{Ref}}$ bleibt jedoch im Idealfall konstant. Auch eine Änderung des Trägergasstromes hat im Idealfall keinen Einfluß auf die Brückenspannung, weil sie eine Temperaturänderung beider Filamente bewirkt, wodurch zwar U_{Det} und U_{Ref} verändert werden, die Differenz dieser Größen jedoch annähernd konstant bleibt.

Die wichtigsten Eigenschaften des WLD auf einen Blick:

- Für kleine Konzentrationen an Fremdstoffen ist das Ausgangssignal proportional der Konzentration der Stoffe.
- Die Empfindlichkeit des WLD ist stoffabhängig.
- Die Messzelle des WLD kann nicht beliebig klein gemacht werden. Die Untergrenze für den Durchmesser solcher Zellen liegt bei ca. 2 mm, sein Volumen ist für die Gasströme typischer Kapillarsäulen vergleichsweise groß. In Verbindung mit Kapillarsäulen kann der WLD nur dann erfolgreich eingesetzt werden, wenn diese eine ausreichende Dicke (0,53 mm Innendurchmesser) und eine hohe Filmdicke (z. B. 5 Mikrometer) aufweisen.
- Der WLD arbeitet zerstörungsfrei, das heißt die eluierten Stoffe werden nicht verändert.
- Er ist wenig geeignet für Spurenanalysen.
- Der WLD sollte nur mit Trägergasen hoher Wärmeleitfähigkeit betrieben werden. Gut geeignet sind Wasserstoff und Helium.
- Beim Betrieb mit einem Temperaturprogramm des Säulenofens muss mit einer Drift der Basislinie gerechnet werden.
- Die Filamente des WLD sind in heißem Zustand anfällig gegen Sauerstoff im Trägergas, der die Wolframdrähte oxidiert und dadurch ihre Funktion beeinträchtigt. Dies kann u.a. geschehen, wenn versehentlich der Trägergasstrom nicht angeschaltet wurde. **Keinesfalls darf der WLD längere Zeit mit Luft betrieben werden!**

5.4 Der Flammenionisationsdetektor (FID)

Der Flammenionisationsdetektor ist wesentlich leistungsfähiger als der vorstehend beschriebene Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Bringt man eine Wasserstoffflamme zwischen die Platten eines geladenen Kondensators wie in der Abbildung, so fließt in der Anordnung *praktisch kein Strom*.

Enthält der Wasserstoffstrom in einer solchen Anordnung jedoch Substanzen, die C-H-Bindungen enthalten, also zum Beispiel Alkane, so *nimmt die Stromstärke stark zu*.

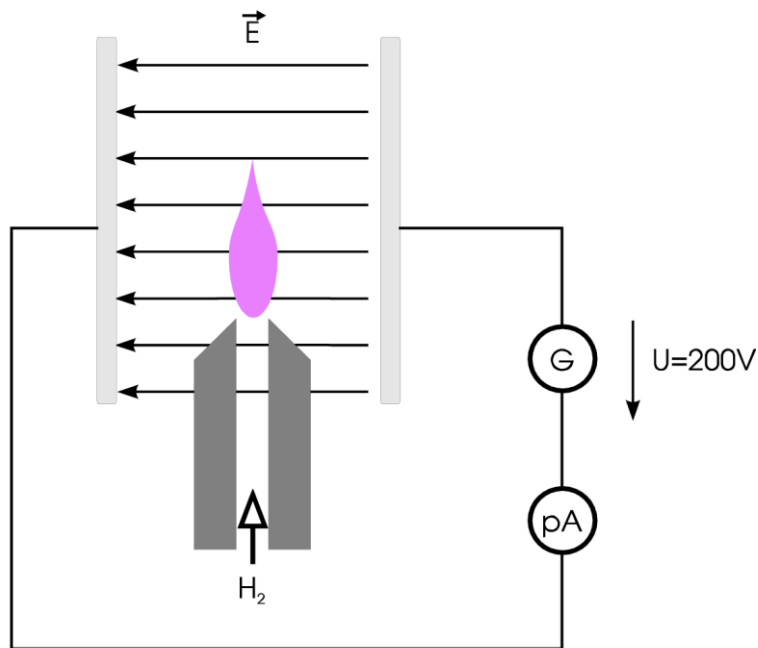


Abb. 28: Prinzip des FID

Man führt dies auf die Bildung von CHO^+ -Ionen und freien Elektronen aus CH -Radikalen zurück. Allerdings ist hier die Ausbeute an Ionen gering. Im Durchschnitt entsteht nur ein Paar Ladungsträger aus 500 000 Kohlenstoffatomen, trotzdem lässt sich dieser Effekt erfolgreich zur Detektion von Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen einsetzen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die technische Realisierung eines FID. Das Gasgemisch, das analysiert werden soll, tritt dicht unterhalb einer metallischen Düse (1) aus der Kapillarsäule aus. Von dort wird es durch den Wasserstoffstrom in die Flamme geführt. Ihr wird durch separate Kanäle gereinigte Luft zugeführt. Über der Flamme befindet sich eine ringförmige Elektrode (2), die zusammen mit der Düse, der Spannungsquelle (3) und dem Strom-Spannungswandler (4) einen geschlossenen Stromkreis bilden. Dieser Detektor muss beheizt werden, um eine Kondensation der aus der Säule eluierten Stoffe und des entstehenden Wassers zu verhindern.

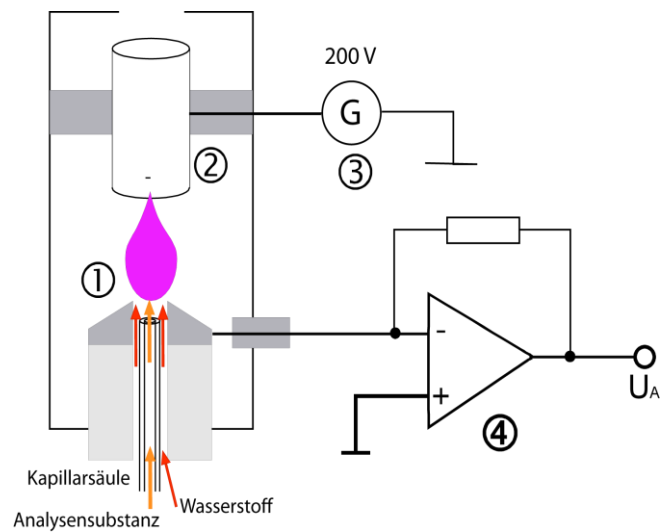


Abb. 29: Schematischer Aufbau des FID

Die wichtigsten Eigenschaften des FID auf einen Blick:

- Populärster Detektortyp, einfache, robuste Konstruktion
- Spricht nur auf Stoffe an, die C-H-Bindungen enthalten
- Benötigt zum Betrieb Wasserstoff und gereinigte Luft (frei von Kohlenwasserstoffen)
- Muss gezündet werden
- Gute Empfindlichkeit und hohe Messdynamik (Verhältnis von kleinstem zu größtem Nutzsignal)
- Empfindlichkeit abhängig von der Art der detektierten Stoffe
- Relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Temperatur und der Gasströme

5.5 Der Trägergasstrom

Art und Reinheit des Trägergases

Für den Betrieb von Kapillarsäulen kommen im Allgemeinen folgende Gasarten in Frage: Wasserstoff, Edelgase, wie z.B. Helium, sowie Stickstoff. Grundsätzlich sind von den genannten Gasarten solche mit höherer molarer Masse vorzuziehen, da deren Diffusionsgeschwindigkeit kleiner ist. Dadurch erhöht sich theoretisch die Trennleistung einer Säule. In der Praxis ist der Unterschied nur bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Säulenvordrücken merklich. Wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, so hat man den Vorteil, dass mit nur einer Gasart gearbeitet werden kann. Die geringe Viskosität des Wasserstoffs hat allerdings zur Folge, dass auch geringe Undichtigkeiten im System zu erheblichen Verlusten an Wasserstoffgas führen. Besonderes Augenmerk ist in diesem Zusammenhang der Verschraubung Säule - Injektor zu schenken. Die dort verwendeten Dichtkonen aus Vespel[®], einem Polyimid, haben die Eigenschaft, während der ersten Aufheizzyklen etwas zu schwinden. Die Säulenanschlüsse sollten daher nach den ersten zwei Aufheizungen unbedingt nachgezogen werden. Auch später sollte die Dichtigkeit dieser Verbindungen im Auge behalten werden.

Allgemein gilt: Das Trägergas sollte möglichst rein sein. Es empfiehlt sich, bei der Beschaffung die Reinheitsqualität 5.0 (99,999%) zu wählen. Diese unterscheidet sich preislich nur unerheblich von den unreineren Sorten. Von der Qualität 5.0 an aufwärts wird es allerdings teuer.

Sauerstoff ist der Feind aller Kapillarsäulen. Besonders polare Phasen wie Carbowax[®] werden auch durch geringe Beimengungen von Sauerstoff in der Wärme angegriffen. Das führt zu einer kontinuierlichen Verschlechterung der Trennleistung. Wird häufig mit polaren Phasen gearbeitet, so empfiehlt sich der Einbau eines Sauerstoffabsorbers in die Trägergasleitung. Solche Filter, zum Beispiel das Produkt Oxisorb[®] sind im Zubehörhandel erhältlich.

Druckregelung

Das vorliegende Gerät besitzt keine eingebaute Druckregelung. Wird an der Druckflasche ein zweistufiger Druckminderer verwendet, so kann auf eine separate Regelung verzichtet werden, wenn das Manometer auf der Niederdruckseite einen hinreichend kleinen Messumfang (0 – 2 bar) besitzt. Als Gasleitungen sollten keinesfalls Gummi- oder PVC-Schläuche verwendet werden, da diese nicht hinreichend diffusionsdicht gegen Sauerstoff sind. Teflonschläuche oder Kupferrohre sind geeignet, wenn sie verschraubt sind. Für ortsfeste Installationen sind Kupferrohre vorzuziehen, da sie diffusionsdicht sind. Passende Anschlusssätze sind als Zubehör erhältlich und im Lieferumfang enthalten.

Die Wahl des Vorsäulendrucks

In Abb. 30 ist die Trennleistung einer Säule als Funktion des Gasflusses dargestellt. Diesem Graphen, einer modifizierten Darstellung der sog. Van Deemter Funktion, kann man entnehmen, dass es für ein bestimmtes Trennproblem einen optimalen Gasfluss gibt. Er muss empirisch ermittelt werden. Weil die Kurve vom Maximum her zu höheren Gasflüssen schwächer abnimmt als zu niedrigen, ist es im Zweifelsfall günstiger, einen etwas zu hohen Durchfluss (Druck) zu wählen. Bei diesem Gerät liegen sinnvolle Vorsäulendrücke im Bereich zwischen 0,1 und 1,0 bar bezogen auf Helium. Wasserstoff hat eine geringere Viskosität als Helium, hier sollte mit niedrigeren Drücken gearbeitet werden.

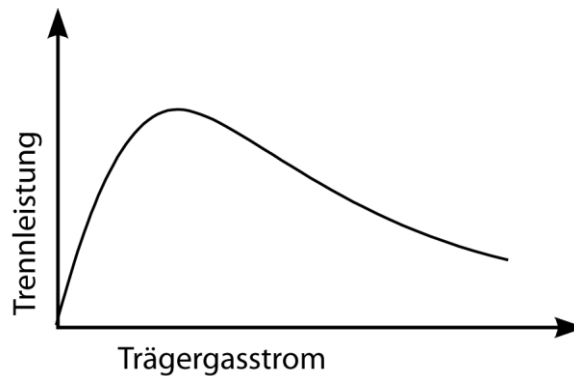


Abb. 30: Trennleistung gegenüber Gasstrom

Kapitel 6. Wartungsarbeiten

6.1 Zerlegen und Reinigen des FID

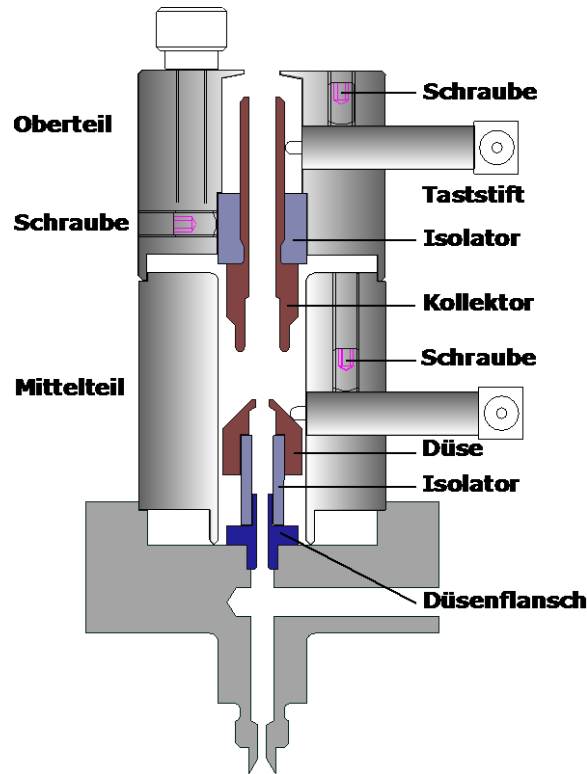


Abb. 31: Aufbau des FID (Schema)

Nach längerer Betriebsdauer bilden sich im Detektor Ablagerungen, die von den Verbrennungsprodukten herrühren. In größeren Zeitabständen ist es daher sinnvoll, den Detektor zu zerlegen und zu reinigen. Zum Verständnis sehen Sie bitte die obige Abbildung ein.

Zerlegen des Detektors

Passende Schraubendreher liegen bei.

- Gerät ausschalten, Netzstecker ziehen und Gas am Ventil der Flasche zudrehen.
- Lösen Sie die von oben zugängliche Innensechskant-Schraube und ziehen Sie den Taststift ab. Das Anschlusskabel kann an der Steckverbindung abgezogen werden. Lösen Sie die Rändelschraube am FID-Oberteil des Detektors und nehmen Sie den Deckel ab.
- Entfernen Sie nun ebenso den unteren Taststift.
- Drehen Sie die zwei von oben sichtbaren Innensechskant-Schrauben heraus und nehmen Sie das FID-Mittelteil ab.
- Seitlich am FID-Oberteil befindet sich ein versenkter Gewindestift (Schraube) M3. Wird er gelöst, so kann die Kollektorelektrode mitsamt ihrer Isolation nach unten herausgezogen werden.

- Die Düse kann nun unter vorsichtigem Drehen **mit der Hand** abgezogen werden. Das keramische Isolierstück lässt sich ebenfalls von Hand abziehen. Der Düsenflansch lässt sich mit dem beiliegenden Gabelschlüssel SW8 herausdrehen, er kann bei Reinigungsarbeiten im FID-Block verbleiben.

Hier noch einmal die einzelnen Schritte als Grafik:

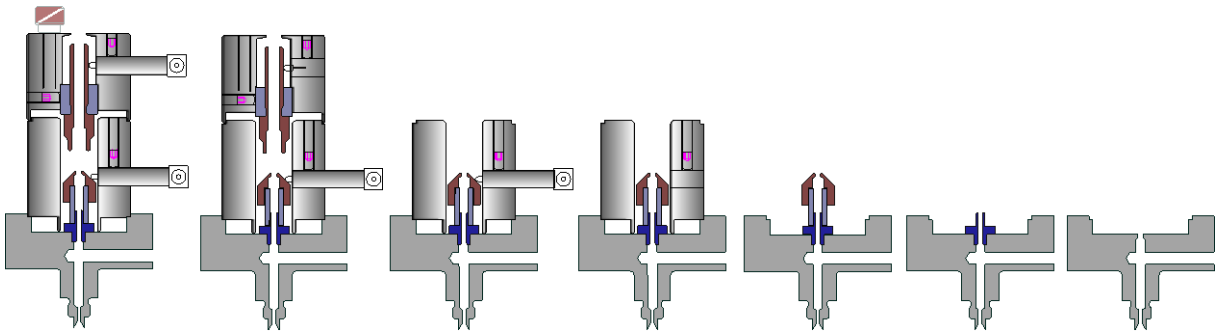


Abb. 32: Schritte Zerlegung des Detektors

Der Zusammenbau des Detektors geschieht in umgekehrter Reihenfolge. Die Anschlusskabel sind markiert. Das Kabel mit der **roten Markierung** muss auf den **oberen Taststift** gesteckt werden. **Beim Zusammenbau muss unbedingt darauf geachtet werden, dass zuerst das Mittelteil montiert wird und dann erst der Taststift eingeschoben und befestigt wird:**

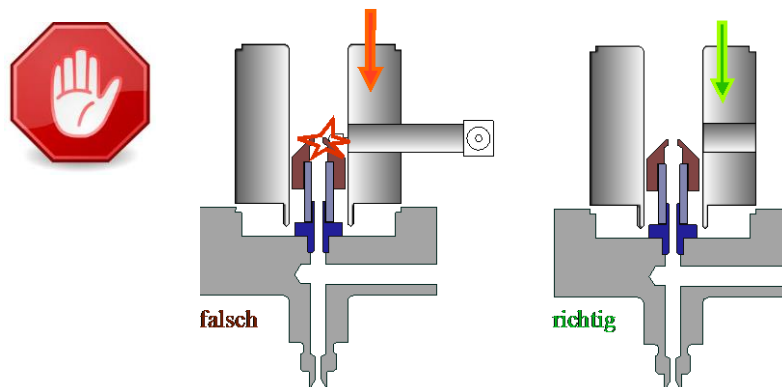


Abb. 33: Montage des Taststifts

Reinigen des Detektors

Alle Teile des Detektors mit Ausnahme der Spitzen der Taststifte sind sehr robust und können mechanisch mit feinem Schmirgelleinen oder mit wässrigen und nichtwässrigen Reinigungsmitteln bearbeitet werden. Keine ätzenden Agentien verwenden. **Taststifte nicht nass reinigen!**

6.2 Messung und Einstellung der Gasströme FID - Gerät

Werkseinstellungen

Der Detektor benötigt zum Betrieb zwei fest eingestellte Gasströme:

Gereinigte Verbrennungsluft Gasstrom: $v(\text{Luft}) = 300 \text{ ml/min}$

Wasserstoff: **(0,3 bar Druck)** Gasstrom: $v(\text{H}_2) = 30 \text{ ml/min}$

Diese Werte wurden im Werk voreingestellt, für Wasserstoff für einen Druck von **0,3 bar**. Wird mit anderen Gasdrücken als 0,3 bar gearbeitet, so muss der Gasstrom nachjustiert werden. Es empfiehlt sich, diese Gasströme von Zeit zu Zeit zu kontrollieren, in jedem Falle jedoch, wenn das Gerät unbefriedigend arbeitet, zum Beispiel der Detektor nicht zündet oder das Ventil versehentlich verstellt wurde.

Vorbereitung

- Schalten Sie das Gerät aus. Ist der Detektor noch heiß, so warten Sie, bis er sich mit der Hand anfassen lässt. Schalten Sie das Gerät wieder ein. Unmittelbar nach dem Einschalten erscheint ein Hinweisenfenster zur Gasmessung. Wählen Sie darin mit der Maus die Funktion „Messen“.
- Zerlegen Sie den Detektor komplett wie im Kapitel 6.1 beschrieben. Entfernen Sie auch die Düse und den Düsenflansch.

Messung und Einstellung des Luftstromes

Schrauben Sie dazu den Messstutzen in die exzentrische Bohrung des Detektorblocks rechts neben der zentralen Bohrung. Schieben Sie den Schlauch des Seifenblasenströmungsmessers über den Messstutzen und messen Sie den Gasstrom. (Siehe dazu das Kapitel *Der Seifenblasenströmungsmesser* im Anhang) Verstellen Sie nun das Ventil „Luft“ so lange, bis der Luftstrom zwischen 280 und 320 ml/min liegt.

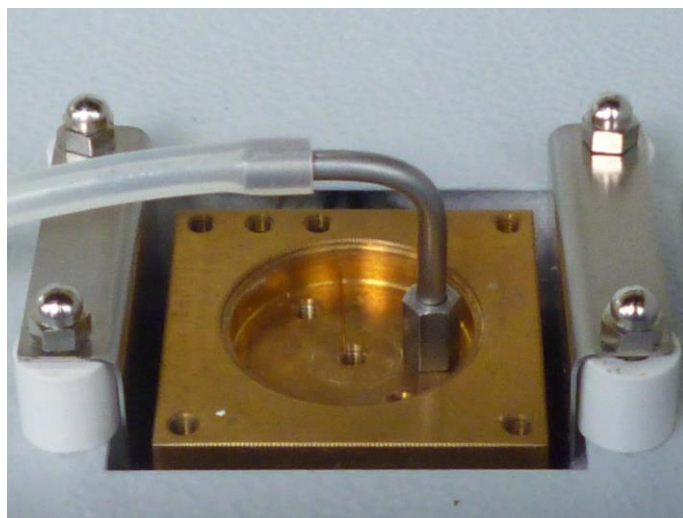


Abb. 35: Messung des Luftstromes

Messung des Wasserstoffstroms (Brenngas für FID)

Für diese Messung darf nur Wasserstoff am Gerät angeschlossen sein. Der Druck sollte 0,3 bar betragen. Schrauben Sie den Messstutzen mit Hilfe des kleinen Übergangsstücks über die Kapillarsäule in die zentrale Bohrung des FID-Blocks. **Dabei ist Vorsicht geboten, denn die Säule ragt aus dem FID-Block heraus und darf nicht verletzt werden.** Schieben Sie den Schlauch des Seifenblasenströmungsmessers über den Messstutzen. Messen Sie nun wie oben beschrieben den Wasserstoffstrom und verstellen Sie das H₂ - Ventil solange, bis der gemessene Gasstrom zwischen 28 und 32 ml/min liegt.

Abb. 34: Messung des Luftstromes

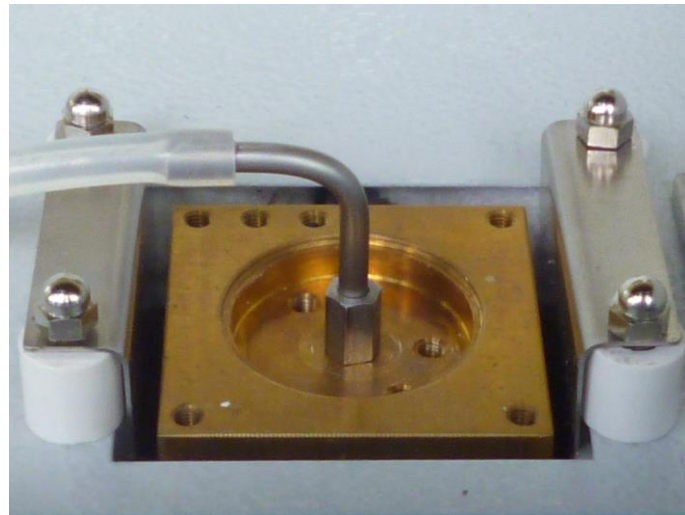


Abb. 35: Messung des Wasserstoffstroms

Messung des Trägergasstroms (Gasstrom durch die Kapillarsäule)

Der Trägergasstrom muss bekannt sein, wenn das Splitverhältnis berechnet werden soll. Messanordnung wie im vorigen Teil „Messung des Wasserstoffstroms“. Dazu muss zunächst der Wasserstoffstrom (FID-Brenngas) abgestellt werden. Dies geschieht am einfachsten, indem der Wasserstoffstrom durch Abschrauben des Anschlusses am Gaschromatographen abgestellt wird. Falls mit Wasserstoff als Trägergas **und** FID-Brenngas gearbeitet wird, muss das T-Stück am GC entfernt werden. (Vorher Niederdruck-Ventil an der Wasserstoffflasche schließen!) Die Vorgehensweise ist identisch mit der Messung des Wasserstoffstroms. Allerdings ist der Gasstrom durch die Säule klein, er liegt im Bereich 0,2 - 2 ml/min.

Hinweis: Es ist einfacher, den Trägergasstrom nicht zu messen, sondern zu berechnen. Siehe dazu das Kapitel „Die Berechnung des Trägergasstroms“.

6.3 Messung und Einstellung der Gasströme WLD - Gerät

Messung des Trägergasstromes

Schließen Sie den Ausgang des Trägergases aus dem Detektor an den Seifenblasenströmungsmesser an. Der Ausgang befindet sich im oberen Teil des Geräts unter dem waagrecht liegenden Deckelblech. Der Silikonschlauch des Seifenblasenströmungsmessers wird einfach einige Millimeter über den Stutzen geschoben.

Der Druckregler an der Gasversorgung wird zunächst auf ca. 0,2 bar gestellt und der Trägergasstrom gemessen. Warten Sie bis zur Messung des Gasstromes 1-2 Minuten, bis das Trägergas die Apparatur vollständig durchströmt hat. Näheres dazu finden Sie im Anhang im Kapitel „Der Seifenblasenströmungsmesser“. Der Gasstrom sollte zwischen 10 und 50 ml/min liegen. Über den Zusammenhang zwischen Trägergasstrom und Trennleistung siehe Kapitel „Technik der Gaschromatographie“.

6.4 Die Einstellung des Splitverhältnisses FID - Gerät

Allgemeines

Kapillarsäulen können nur geringe Stoffportionen zufriedenstellend trennen. Injiziert man mehr Analysensubstanz, als die Säule tragen kann, so werden die Peaks breiter, die Trennleistung nimmt drastisch ab. Mit normalen Mikroliterspritzen ist es jedoch nicht möglich, weniger als ungefähr 0,5 µl reproduzierbar zu injizieren. Deshalb wird die Analysensubstanz im Injektor noch einmal in einem einstellbaren Verhältnis, dem Splitverhältnis, reduziert. Siehe dazu Kapitel 4: *Der Injektor mit Split*. Das Splitverhältnis ist das Verhältnis des Gasstromes, der aus dem Split-Ausgang (Split Vent) austritt und des Gasstromes, der durch die Säule strömt. Das Splitverhältnis muss vor der eigentlichen Messung festgelegt und eingestellt werden. Für die meisten Messungen mit Kapillarsäulen mittleren Durchmessers hat sich ein Splitverhältnis von 1:50 bis 1:100 als optimal herausgestellt.

Beispiel:

Im Folgenden wird die Einstellung eines Splitverhältnisses von 1:50 beschrieben:

- Der Trägergasstrom durch die Säule muss bekannt sein. Er kann gemessen oder berechnet werden. Die Messung ist im Anhang: *Messung und Einstellung der Gasströme* beschrieben. In unserem Beispiel sei der gemessene Trägergasstrom $v(\text{Säule}) = 1,3 \text{ ml/min}$.
- Multiplizieren Sie den gemessenen Gasstrom mit dem Splitverhältnis, also mit 50, um den Gasstrom durch den Split zu erhalten: $v(\text{Split}) = 50 * 1,3 = 65 \text{ ml/min}$.
- Schließen Sie den Strömungsmesser am Ausgang *Split Vent* an (siehe Beschriftung Deckelinnenseite).
- Messen Sie den Gasstrom an diesem Ausgang und verstellen Sie das Ventil „Split“ solange, bis der berechnete Wert von 65 ml/min erreicht ist.

6.5 Zerlegen und Reinigen des Injektors

Nach längerer Betriebsdauer bilden sich im Injektor Ablagerungen, die von den injizierten Stoffen herrühren. In größeren Zeitabständen oder bei Störungen ist es sinnvoll, den Injektor zu zerlegen und zu reinigen.

- Gerät ausschalten, Netzstecker ziehen und Gas am Ventil der Flasche abdrehen.
- Schrauben Sie den Kühlkörper am oberen Ende des Injektors ab.
- Nehmen Sie das Septum und die Druckplatte aus dem Kühlkörper heraus.
- Ziehen Sie den Glasliner mit einem geeigneten Gegenstand nach oben heraus (z.B. mit einem Schraubendreher).
- In sehr seltenen Fällen: Lässt sich der Liner nicht herausnehmen, entfernen Sie alle Anschlüsse am Gerät und demontieren Sie die Säule auf der Injektorseite. Stellen Sie nun das Gerät auf den Kopf, so dass der offene Injektor über die Tischkante nach unten zeigt. Nun kann der Liner mit einem spitzen Gegenstand zerbrochen und die Scherben nach unten ausgeräumt werden. Mit einem Bohrer 6 mm kann das Innere des leeren Injektors (von Hand) gereinigt werden. Dies sollte nur gemacht werden, wenn das Gerät auf dem Kopf steht. Glasliner sind Verbrauchsteile.
- Einbau des Liners: Mit den **Einkerbungen nach oben** wird die Glasröhre vorsichtig in die Öffnung des Injektors eingeführt, bis ihr Ende mit dem oberen Rand des Injektors abschließt.
- Kühlkörper mit Druckplatte und Septum aufschrauben.

6.6 Wechseln des Septums

Wenn das Septum Verschleißerscheinungen zeigt, muss es erneuert werden. Dazu zunächst die Gaszufuhr abstellen, den Kühlkörper abschrauben und das Septum herausnehmen. Nun wird ein neues Septum auf den Injektor gelegt. Darauf muss die Druckplatte gelegt werden. Der Kühlkörper wird nun vorsichtig wieder aufgeschraubt.

Die Haltbarkeit von Septen hängt unter anderem von der Injektionstechnik ab und variiert sehr stark. Bitte beachten Sie: Es sollten nur die von uns gelieferten „low bleed“ - Septen verwendet werden.

6.7 Säulenwechsel von Kapillarsäulen

Die Kapillar-Säule ist im Säulenofen verschraubt. Die Enden der Säulen sind mit Dichtknoten (Ferrules) und Säulenschrauben an Injektor (links) und Detektor (rechts) angeschlossen. (s. Abb. 36)

Ausbau der Säule

- Säulenschrauben mit Gabelschlüssel SW 8 lösen und Säule mit Ferrule und Säulenschraube nach unten herausziehen. Die Ferrules sitzen meist fest auf der Säule.
- Zwei Muttern M3 am Säulenköfig lösen und Säule mitsamt Ferrules und Säulenschrauben herausnehmen.

- Die Ferrules und die Schrauben können an der Säule verbleiben. Sie haften durch die frühere Dichtwirkung an der Säule. Sie können auch abgezogen werden. Dazu nimmt man die Säule fest zwischen Daumen und Zeigefinger und zieht an der Säulenschraube.

Einbau der Säule

Es ist zweckmäßig und sinnvoll, bei einer Neuinstallation einige cm der Säule an jedem Ende abzuschneiden. Dazu legt man das Säulenende auf eine glatte Oberfläche und fährt einige Male mit dem Säulenschneidmesser (im Fachhandel erhältlich) über die Stelle, an der geschnitten werden soll. Nun lässt sich die Säule leicht über beide Daumen brechen. Zuerst wird die Säulenschraube und dann der Dichtkonus über das Säulenende geschoben. Dabei soll der konische Teil des Ferrule zum Ende der Säule zeigen. (Siehe auch nachfolgende Abbildung)

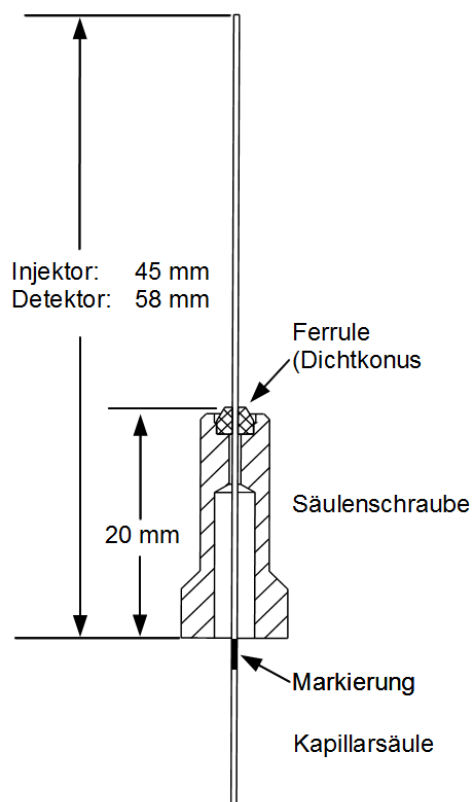


Abb. 36: Vorbereitung zum Einbau von Kapillarsäulen

Einbau auf der Injektorseite

Das Säulenende soll ca. 25 mm über den Dichtkonus hinaus stehen. Es empfiehlt sich, zur Kontrolle eine Markierung mit schwarzem Filzstift auf der Säule anzubringen, wie in Abb. 36 gezeigt. Dann wird die Säule vorsichtig in den Injektor eingeführt. Da die Öffnung relativ klein und überdies nicht gut sichtbar ist, erfordert diese Prozedur etwas Fingerspitzengefühl.

Die Säulenschraube wird zunächst mit der Hand angezogen. Anschließend wird mit dem Schlüssel SW 8 nachgezogen. Zur Prüfung die Säule zwischen zwei Fingern leicht ziehen und schieben. Dabei darf die Säule sich nicht verschieben lassen.



Abb. 37: Einbau der Säule an der Injektorseite

Einbau auf der Detektorseite

Das Säulenende soll ca. 38 mm über den Dichtkonus hinausragen. Zur Kontrolle auch hier mit Filzstift Markierung an der Säule anbringen, dann wie oben beschrieben die Säule vorsichtig in den Detektor einführen. Stößt man auf ein Hindernis, so ist es sinnvoll, der Säule durch leichtes Hin und herbewegen den Weg zu erleichtern. Anschließend wird wie oben die Säulenschraube angezogen.



Wichtiger Hinweis:

Nach dem ersten Aufheizen schwindet der Dichtkonus um ein geringes Maß. Die Säulenschrauben müssen nach dem ersten Aufheizen nachgezogen werden. Dies ist in besonderem Maße wichtig, wenn Wasserstoff als Trägergas verwendet wird!

6.8 Der Seifenblasenströmungsmesser

Der Seifenblasenströmungsmesser besteht aus einem graduierten Glasrohr, in dem Seifenblasen durch den zu messenden Gasstrom verschoben werden. Er befindet sich außen an der linken Seite des Gerätes. Vor der ersten Benutzung muss der Gummiball mit Tensidlösung gefüllt werden, geben Sie dazu einen Tropfen „Spüli“ in den leeren Ball und füllen Sie ihn dann mit Wasser auf. Stecken Sie den Ball dann auf das montierte Glasrohr, befeuchten des Glas Endes erleichtert den Vorgang. Drückt man diesen Ball zusammen, so steigt die Tensidlösung in das Messrohr. Es bilden sich Seifenblasen, die im Rohr aufsteigen. Aus dem Volumen V , welches eine Seifenblase in einer bestimmten Zeit t durchmisst, kann die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ermittelt werden: **Besonders einfach wird die Bedienung des Strömungsmessers mit der Schaltfläche Gasstrom messen.**

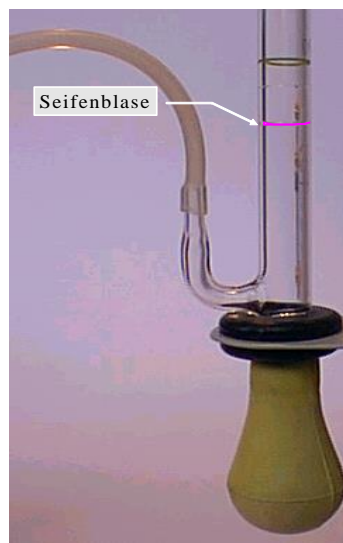


Abb. 38: Seifenblasenströmungsmesser

Strömungsgeschwindigkeit = Volumen/Zeit [ml/min]

Beispiel: Die Seifenblase braucht von der Marke 0 ml bis zur Marke 2 ml die Zeit $t = 9,6$ s.
Dann ist die Strömungsgeschwindigkeit

$$v = 2 \text{ ml} / 9,6 \text{ s} = 0,208 \text{ ml/s}$$

$$v = 0,208 \text{ ml/s} \cdot 60 \text{ s/min} = \mathbf{12 \text{ ml/min}}$$

6.9 Berechnung des Trägergasstroms

Kapillarsäulen sind dünne Röhren. Für sie gilt das Poiseuille'sche Gesetz. Es kann in einer dem Ohm'schen Gesetz aus der Elektrotechnik analogen Form geschrieben werden:

$$dV/dt = v = (R/\eta) \cdot \Delta p \quad (1)$$

"Die Strömungsgeschwindigkeit durch eine Röhre ist proportional zur Druckdifferenz an deren Enden."

Der Proportionalitätsfaktor R/η hängt ab von der Art des Gases, dessen Viskosität η , dem Radius r und der Länge l der Röhre. Dabei gilt für den Strömungswiderstand R :

$$R = k \cdot r^4/l \quad (2)$$

Wie man sieht, endet hier die Analogie zur Elektrotechnik, denn der Radius ist dort in der zweiten Potenz zu finden. Die Viskosität eines Gases ist in erster Näherung proportional zu seiner Temperatur. Für die drei gebräuchlichsten Gase in der Gaschromatographie gilt : (Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics 66. Edition.)

$$\begin{aligned} \text{Helium:} \quad \eta(\text{He}) &= 0,4019 T + 186,54 \text{ [\mu Poise]} \\ \eta(\text{H}_2) &= 0,1828 T + 83,96 \text{ [\mu Poise]} \quad (3) \\ \eta(\text{N}_2) &= 0,3805 T + 168,1 \text{ [\mu Poise]} \end{aligned}$$

Weil der Widerstand R und damit der Gasstrom mit der 4. Potenz des Radius zunimmt, kann er sinnvollerweise nicht aus den Herstellerangaben für den Innendurchmesser errechnet werden, denn schon kleine Toleranzen des Innendurchmessers würden zu großen Fehlern des Strömungswiderstands R führen. Wird jedoch **einmal** der Strömungswiderstand einer Säule experimentell bestimmt, so lassen sich alle weiteren Werte für den Trägergasstrom berechnen, auch für andere Gasarten.

Beispiel: Säule 25 m/0,32 mm Trägergas: Stickstoff

Messwerte: $\Delta p = 1 \text{ bar}$, $T = 20 \text{ °C}$ $v = 6,34 \text{ ml/min}$

$$\eta(\text{N}_2, 20^\circ\text{C}) = 0,3805 \cdot 20 + 168,1 \text{ [\mu Poise]}$$

$$R = (v \cdot \eta)/\Delta p = 6,34 \text{ ml/min} \cdot 175,7 \text{ \mu Poise} / 1 \text{ bar}$$

$$\underline{R = 1\,114 \text{ ml/min} \cdot \mu\text{Poise/bar}}$$

Mit diesem Wert R und den Gleichungen (1) und (3) lassen sich **alle Gasströme**, auch für andere Trägergase, Temperaturen und Drücke **berechnen**.

Beispiel:

Für die obige Säule mit $R = 1\,114 \text{ ml/min} \cdot \mu\text{Poise}/\text{bar}$ soll der Gasstrom berechnet werden für:

Druck. $\Delta p = 0,3 \text{ bar}$, Temperatur: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, Gasart: Wasserstoff

$$\eta(\text{H}_2, 120^\circ) = 0,1828 \cdot 120 + 83,96 [\mu\text{Poise}] = 105,9 [\mu\text{Poise}]$$

$$v = (R/\eta) \cdot \Delta p = 1\,114 / 105,9 \cdot 0,3 = \underline{3,16 \text{ ml/min}}$$

Die folgenden drei Tabellen enthalten die Werte für die Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für die in diesen Geräten benutzten Standardsäulen mit 25m Länge und 0,32 mm innerem Durchmesser. **Diese Tabellenwerte können für obige Säulen bei nicht allzu hohen Ansprüchen an die Genauigkeit direkt und ohne Rechnung benutzt werden.**

Helium

Gasstrom in ml/min durch Säule 0,32 mm/25 m Druck in bar, Temp. in $^\circ\text{C}$

Druck	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Temp															
20	0,57	1,14	1,72	2,29	2,86	3,43	4,01	4,58	5,15	5,72	6,30	6,87	7,44	8,01	8,59
30	0,56	1,12	1,68	2,24	2,80	3,37	3,93	4,49	5,05	5,61	6,17	6,73	7,29	7,85	8,41
40	0,55	1,10	1,65	2,20	2,75	3,30	3,85	4,40	4,95	5,50	6,05	6,60	7,15	7,70	8,25
50	0,54	1,08	1,62	2,16	2,70	3,23	3,77	4,31	4,85	5,39	5,93	6,47	7,01	7,55	8,09
60	0,53	1,06	1,59	2,11	2,64	3,17	3,70	4,23	4,76	5,29	5,82	6,34	6,87	7,40	7,93
70	0,52	1,04	1,56	2,08	2,59	3,11	3,63	4,15	4,67	5,19	5,71	6,23	6,74	7,26	7,78
80	0,51	1,02	1,53	2,04	2,55	3,06	3,57	4,07	4,58	5,09	5,60	6,11	6,62	7,13	7,64
90	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50
100	0,49	0,98	1,47	1,96	2,46	2,95	3,44	3,93	4,42	4,91	5,40	5,89	6,39	6,88	7,37
110	0,48	0,97	1,45	1,93	2,41	2,90	3,38	3,86	4,34	4,83	5,31	5,79	6,27	6,76	7,24
120	0,47	0,95	1,42	1,90	2,37	2,85	3,32	3,80	4,27	4,74	5,22	5,69	6,17	6,64	7,12
130	0,47	0,93	1,40	1,87	2,33	2,80	3,27	3,73	4,20	4,66	5,13	5,60	6,06	6,53	7,00
140	0,46	0,92	1,38	1,83	2,29	2,75	3,21	3,67	4,13	4,59	5,05	5,50	5,96	6,42	6,88
150	0,45	0,90	1,35	1,81	2,26	2,71	3,16	3,61	4,06	4,51	4,96	5,42	5,87	6,32	6,77
160	0,44	0,89	1,33	1,78	2,22	2,66	3,11	3,55	4,00	4,44	4,88	5,33	5,77	6,22	6,66
170	0,44	0,87	1,31	1,75	2,19	2,62	3,06	3,50	3,93	4,37	4,81	5,24	5,68	6,12	6,56
180	0,43	0,86	1,29	1,72	2,15	2,58	3,01	3,44	3,87	4,30	4,73	5,16	5,59	6,02	6,45
190	0,42	0,85	1,27	1,69	2,12	2,54	2,97	3,39	3,81	4,24	4,66	5,08	5,51	5,93	6,35
200	0,42	0,83	1,25	1,67	2,09	2,50	2,92	3,34	3,76	4,17	4,59	5,01	5,42	5,84	6,26
210	0,41	0,82	1,23	1,64	2,06	2,47	2,88	3,29	3,70	4,11	4,52	4,93	5,34	5,76	6,17
220	0,41	0,81	1,22	1,62	2,03	2,43	2,84	3,24	3,65	4,05	4,46	4,86	5,27	5,67	6,08
230	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00	2,40	2,79	3,19	3,59	3,99	4,39	4,79	5,19	5,59	5,99
240	0,39	0,79	1,18	1,57	1,97	2,36	2,76	3,15	3,54	3,94	4,33	4,72	5,12	5,51	5,90
250	0,39	0,78	1,16	1,55	1,94	2,33	2,72	3,10	3,49	3,88	4,27	4,66	5,04	5,43	5,82

Wasserstoff

Gasstrom in ml/min durch Säule 0,32 mm/25 m Druck in bar, Temp. in °C

Druck		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Temp																
20		1,27	2,54	3,81	5,08	6,36	7,63	8,90	10,17	11,44	12,71	13,98	15,25	16,53	17,80	19,07
30		1,25	2,49	3,74	4,98	6,23	7,47	8,72	9,96	11,21	12,45	13,70	14,94	16,19	17,43	18,68
40		1,22	2,44	3,66	4,88	6,10	7,32	8,54	9,76	10,98	12,20	13,42	14,64	15,86	17,08	18,30
50		1,20	2,39	3,59	4,79	5,98	7,18	8,37	9,57	10,77	11,96	13,16	14,36	15,55	16,75	17,95
60		1,17	2,35	3,52	4,69	5,87	7,04	8,21	9,39	10,56	11,73	12,91	14,08	15,25	16,43	17,60
70		1,15	2,30	3,45	4,60	5,76	6,91	8,06	9,21	10,36	11,51	12,66	13,81	14,96	16,12	17,27
80		1,13	2,26	3,39	4,52	5,65	6,78	7,91	9,04	10,17	11,30	12,43	13,56	14,69	15,82	16,95
90		1,11	2,22	3,33	4,44	5,55	6,66	7,76	8,87	9,98	11,09	12,20	13,31	14,42	15,53	16,64
100		1,09	2,18	3,27	4,36	5,45	6,54	7,63	8,72	9,80	10,89	11,98	13,07	14,16	15,25	16,34
110		1,07	2,14	3,21	4,28	5,35	6,42	7,49	8,56	9,63	10,70	11,77	12,84	13,91	14,98	16,05
120		1,05	2,10	3,16	4,21	5,26	6,31	7,36	8,41	9,47	10,52	11,57	12,62	13,67	14,73	15,78
130		1,03	2,07	3,10	4,14	5,17	6,20	7,24	8,27	9,31	10,34	11,37	12,41	13,44	14,48	15,51
140		1,02	2,03	3,05	4,07	5,08	6,10	7,12	8,13	9,15	10,17	11,18	12,20	13,22	14,23	15,25
150		1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00
160		0,98	1,97	2,95	3,94	4,92	5,90	6,89	7,87	8,85	9,84	10,82	11,81	12,79	13,77	14,76
170		0,97	1,94	2,90	3,87	4,84	5,81	6,78	7,75	8,71	9,68	10,65	11,62	12,59	13,56	14,52
180		0,95	1,91	2,86	3,81	4,77	5,72	6,67	7,62	8,58	9,53	10,48	11,44	12,39	13,34	14,30
190		0,94	1,88	2,82	3,75	4,69	5,63	6,57	7,51	8,45	9,38	10,32	11,26	12,20	13,14	14,08
200		0,92	1,85	2,77	3,70	4,62	5,54	6,47	7,39	8,32	9,24	10,17	11,09	12,01	12,94	13,86
210		0,91	1,82	2,73	3,64	4,55	5,46	6,37	7,28	8,19	9,10	10,01	10,92	11,83	12,74	13,66
220		0,90	1,79	2,69	3,59	4,48	5,38	6,28	7,18	8,07	8,97	9,87	10,76	11,66	12,56	13,45
230		0,88	1,77	2,65	3,54	4,42	5,30	6,19	7,07	7,96	8,84	9,72	10,61	11,49	12,38	13,26
240		0,87	1,74	2,61	3,49	4,36	5,23	6,10	6,97	7,84	8,71	9,58	10,46	11,33	12,20	13,07
250		0,86	1,72	2,58	3,44	4,30	5,15	6,01	6,87	7,73	8,59	9,45	10,31	11,17	12,03	12,89

Stickstoff

Gasstrom in ml/min durch Säule 0,32mm/25m Druck in bar, Temp. in °C

Druck		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Temp																
20		0,63	1,27	1,90	2,54	3,17	3,80	4,44	5,07	5,70	6,34	6,97	7,61	8,24	8,87	9,51
30		0,62	1,24	1,86	2,48	3,10	3,72	4,34	4,96	5,58	6,20	6,82	7,45	8,07	8,69	9,31
40		0,61	1,22	1,82	2,43	3,04	3,65	4,25	4,86	5,47	6,08	6,68	7,29	7,90	8,51	9,11
50		0,60	1,19	1,79	2,38	2,98	3,57	4,17	4,76	5,36	5,95	6,55	7,14	7,74	8,33	8,93
60		0,58	1,17	1,75	2,33	2,92	3,50	4,08	4,67	5,25	5,83	6,42	7,00	7,58	8,17	8,75
70		0,57	1,14	1,72	2,29	2,86	3,43	4,00	4,58	5,15	5,72	6,29	6,86	7,44	8,01	8,58
80		0,56	1,12	1,68	2,24	2,80	3,37	3,93	4,49	5,05	5,61	6,17	6,73	7,29	7,85	8,41
90		0,55	1,10	1,65	2,20	2,75	3,30	3,85	4,40	4,95	5,50	6,05	6,61	7,16	7,71	8,26
100		0,54	1,08	1,62	2,16	2,70	3,24	3,78	4,32	4,86	5,40	5,94	6,48	7,02	7,56	8,10
110		0,53	1,06	1,59	2,12	2,65	3,18	3,71	4,24	4,77	5,30	5,84	6,37	6,90	7,43	7,96
120		0,52	1,04	1,56	2,08	2,61	3,13	3,65	4,17	4,69	5,21	5,73	6,25	6,77	7,29	7,82
130		0,51	1,02	1,54	2,05	2,56	3,07	3,58	4,10	4,61	5,12	5,63	6,14	6,66	7,17	7,68
140		0,50	1,01	1,51	2,01	2,52	3,02	3,52	4,03	4,53	5,03	5,53	6,04	6,54	7,04	7,55
150		0,49	0,99	1,48	1,98	2,47	2,97	3,46	3,96	4,45	4,95	5,44	5,94	6,43	6,92	7,42
160		0,49	0,97	1,46	1,95	2,43	2,92	3,40	3,89	4,38	4,86	5,35	5,84	6,32	6,81	7,30
170		0,48	0,96	1,44	1,91	2,39	2,87	3,35	3,83	4,31	4,78	5,26	5,74	6,22	6,70	7,18
180		0,47	0,94	1,41	1,88	2,35	2,82	3,30	3,77	4,24	4,71	5,18	5,65	6,12	6,59	7,06
190		0,46	0,93	1,39	1,85	2,32	2,78	3,24	3,71	4,17	4,63	5,10	5,56	6,02	6,49	6,95
200		0,46	0,91	1,37	1,82	2,28	2,74	3,19	3,65	4,10	4,56	5,02	5,47	5,93	6,39	6,84
210		0,45	0,90	1,35	1,80	2,25	2,69	3,14	3,59	4,04	4,49	4,94	5,39	5,84	6,29	6,74
220		0,44	0,88	1,33	1,77	2,21	2,65	3,10	3,54	3,98	4,42	4,87	5,31	5,75	6,19	6,63
230		0,44	0,87	1,31	1,74	2,18	2,61	3,05	3,49	3,92	4,36	4,79	5,23	5,66	6,10	6,54
240		0,43	0,86	1,29	1,72	2,15	2,58	3,01	3,43	3,86	4,29	4,72	5,15	5,58	6,01	6,44
250		0,42	0,85	1,27	1,69	2,12	2,54	2,96	3,39	3,81	4,23	4,65	5,08	5,50	5,92	6,35