

## Gaschromatografische Untersuchung von Feuerzeuggas

### Versuchsziele

- Verständnis des Prinzips der Gaschromatografie
- Einfache Auftrennung von Feuerzeuggasen (Kohlenwasserstoffen)
- Identifikationsmethoden für eine Substanz kennenlernen.
- Erkennen, dass jedes Feuerzeug eine andere Gas-Zusammensetzung hat

### Grundlagen

Die Gaschromatografie ist ein Verfahren, mit dem Gasgemische in ihre Bestandteile aufgetrennt werden können. So können sowohl die einzelnen Komponenten eines Gemisches ermittelt (qualitative Analyse), als auch die genaue Zusammensetzung des Gemisches (quantitative Analyse) bestimmt werden.

Wie alle Chromatografie-Verfahren fußt auch die Gaschromatografie (kurz: GC) auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen (Analyten). Bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen, wie hier im Feuerzeuggas, basiert die Trennung z.B. auf den feinen Polaritätsunterschieden der Substanzen. Die Substanzen werden in einem Zweiphasensystem getrennt, das aus einer beweglichen, mobilen und einer festen, stationären Phase besteht. Beide Phasen unterscheiden sich in ihrer Polarität. Die mobile Phase besteht bei diesem einfachen Gaschromatografen aus Luft, die mit einer Pumpe durch die Säule geleitet wird, die die stationäre Phase beinhaltet. Diese besteht aus einem Trägermaterial, das mit Silikonöl belegt ist.

Wird nun eine Probe aus verschiedenen Gasen in den Luftstrom eingebracht, so lösen sich diese je nach ihrer Polarität mehr (unpolarere Substanzen, z.B. Isobutan) oder weniger (polarere Substanzen, z.B. Ethan) in der stationären Phase, dem Silikonöl. Es bildet sich an jedem Punkt in der Säule und zu jedem Zeitpunkt ein Gleichgewicht zwischen gelöster und nicht gelöster Substanz. Nur die gelöste Substanz wird jedoch vom Luftstrom mitgetragen. Dies führt dazu, dass kleinere, polarere Kohlenwasserstoffe wie Ethan zuerst durch die Säule wandern, während größere, unpolarere Kohlenwasserstoffe wie Isobutan längere Verweilzeiten in der Säule haben. Ethan verlässt daher die Säule vor Isobutan.

Die Trennschärfe einer Gaschromatografie hängt von vielen Einflussfaktoren ab. Je nach Trägergas und Säulenmaterial können auch Substanzen mit sehr geringen Eigenschaftsunterschieden aufgetrennt werden. Kapillarsäulen liefern hier die beste Trennschärfe. Sie bestehen aus einem sehr dünnen (unter 1 mm) und sehr langen (mehrere hundert m) Rohr, das innen mit der stationären Phase belegt ist. Eine weitere Verbesserung der Auftrennung wird durch einen Temperaturgradienten in der Säule erreicht.

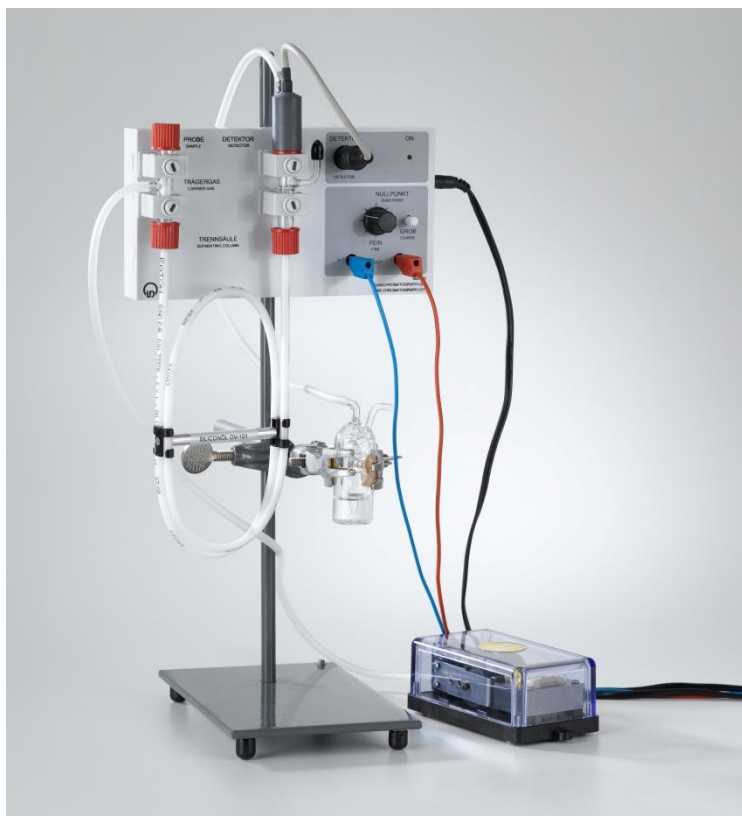


Abb. 1: Versuchsaufbau.

In diesem Versuch wird der Gaschromatograf LD 1 mit einer Silikonöl-Säule verwendet, um gasförmige Kohlenwasserstoffe aufzutrennen. Diese kommen z.B. in Feuerzeuggasen vor. Die Detektion der Substanzen erfolgt mit einem Kohlenwasserstoff-Sensor. Dieser enthält eine Schicht aus einem Metalloxid wie z.B. Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>). An Luft lagert sich Sauerstoff an die Oberfläche der Zinnoxidkörner an. Durch die dann negativ geladenen Partikel kann der Strom nicht frei von einem Korn zum nächsten fließen. In der Anwesenheit eines reduzierenden Gases, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, wird der Sauerstoff an der Oberfläche durch Kohlenwasserstoff-Moleküle ersetzt und die Leitfähigkeit steigt. Dies wird registriert und in CASSY Lab aufgezeichnet.

In der Gaschromatografie werden Substanzen aufgetrennt. Eine gleichzeitige Identifizierung findet nur über Umwege statt. In einem stabilen System verlässt eine Substanz die Säule (sie eluiert) generell nach derselben Zeit. Diese Zeit wird Retentionszeit genannt. Durch den Vergleich mit Kontroll-Läufen von bekannten Substanzen kann dann eine unbekannte Probe identifiziert werden. Dies wird in diesem Versuch durchgeführt.

## Gefährdungsbeurteilung

Bei diesem Versuch werden brennbare Gase in sehr geringen Mengen verwendet. Generell ist daher nur mit einer geringen Gefährdung zu rechnen. Wenn möglich, in einem belüfteten Raum arbeiten.

Ethan (Minican Druckgasdose)	
  <b>Signalwort:</b> <b>Gefahr</b>	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H220: Extrem entzündbares Gas.  H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P210: Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P377: Brand bei Gasleckage: Nicht löschen, bis Leckage ohne Gefahr gestoppt werden kann.</p> <p>P381: Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.</p> <p>P403: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.</p>
Isobutan (Minican Druckgasdose)	
  <b>Signalwort:</b> <b>Gefahr</b>	<p><b>Gefahrenhinweise :</b></p> <p>H220: Extrem entzündbares Gas.  H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P210: Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P377: Brand bei Gasleckage: Nicht löschen, bis Leckage ohne Gefahr gestoppt werden kann.</p> <p>P381: Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.</p> <p>P403: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.</p>

## Geräte und Chemikalien

Für den Aufbau mit Stativmaterial

1 Fußplatte z. Bunsenstativ, 13 x 21 cm .....	666 503
1 Stativstab 450 mm, 12 mm Ø, M10 Gew.....	666 523
1 Universalklemme 0...80 mm .....	666 555
1 Doppelmuffe S.....	301 09

Für den Aufbau im CPS

1 Profilrahmen C50, zweizeilig, für CPS.....	666 425
1 Grundplatte zum Gaschromatografen LD1....	665 588
1 Podest, CPS.....	666 441
1 Blindplatte 200 mm, CPS .....	666 467
1 Blindplatte 300 mm, CPS .....	666 468

Für beide Varianten

1 Gaschromatograf LD 1 .....	665 580
1 Kohlenwasserstoff-Sensor .....	665 582
1 Trennsäule mit Silikonöl OV101 .....	665 5831
1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth .....	524 018
1 CASSY Lab 2 .....	524 220
1 UIP-Sensor S .....	524 0621
1 Aquarienpumpe 100 l/h .....	662 2861
1 Blasenähler mit Rückschlagsicherung .....	664814
1 Dosierspritze 1 ml.....	665 957
1 Dosierspritze 5 ml.....	665 955
1 Kanüle 0,45 mm Ø, Satz 10 .....	665 960
1 Experimentierkabel 19 A, 50 cm, rot/blau.....	501 45
1 Septen, Satz 10.....	665 589
1 Silikonschlauch 4 mm Ø, 1 m.....	667 197
1 Feinregulierungsventil zu Minicandosen .....	660 980
1 Minican-Druckgasdose Ethan .....	660 988
1 Minican-Druckgasdose i-Butan.....	661 0011

Zusätzlich erforderlich:

Feuerzeuggas, Nachfüllpackung  
Computer mit Windows XP/Vista/7/8

Für eine drahtlose Messung wird zusätzlich benötigt:

1 Akku für Pocket-CASSY 2 Bluetooth.....	524 019
1 Bluetooth-Dongle.....	524 0031

## Versuchsaufbau und -vorbereitung

### Aufbau des Gaschromatografen LD 1

*Aufbau mit Stativmaterial*

Den Gaschromatografen LD 1 am Bunsenstativ festschrauben (siehe Abb. 1) und mit Strom versorgen. Mit einer Universalklemme den Blasenähler unterhalb des Gaschromatografen anbringen.

*Aufbau im CPS*

In die obere Reihe des Profilrahmens die Grundplatte zum Gaschromatografen LD1 einhängen und diesen auf der Platte befestigen. Den Blasenähler in die dafür vorgesehene Position an der Grundplatte einrasten lassen. Zusätzlich die kleinere Blindplatte einsetzen. In die untere Reihe das Podest und die größere Blindplatte einsetzen. Auf das Podest können die Aquarienpumpe und das Pocket-CASSY gelegt werden.

*Aufbau für beide Varianten*

Den Blasenähler mit Wasser füllen, so dass das innere Glasrohr gerade eintaucht.

Den Kohlenwasserstoff-Sensor wie in Abb. 1 gezeigt am Gaschromatografen befestigen. Den Gaschromatografen mit Strom versorgen.

Mit einem Schlauch die Pumpe mit dem Eingang des Chromatografen verbinden. Den anderen Schlauch verwenden, um den Ausgang des Chromatografen mit dem Blasenähler zu verbinden.

Die Säule mit den GL-Verschraubungen so in den Chromatografen schrauben, dass die Beschriftung der Säule vorne ist. Den Eingang der Säule evtl. im Chromatografen hochschieben, so dass sie ca. 5 mm unterhalb des Septums liegt.

Den Spannungsausgang des Chromatografen mit den Experimentierkabeln mit dem Spannungseingang vom UIP-Sensor des Pocket-CASSYs verbinden. Das Pocket-CASSY an einen Rechner anschließen.

## Versuchsdurchführung

### Blindlauf

Zunächst wird ein Blindlauf durchgeführt. Dabei wird keine Substanz auf dem GC aufgetrennt.

1. Die Pumpe an Strom anschließen. Sie läuft dann automatisch. Im Blasenähler sollten nun so schnell Blasen aufperlen, dass sie kaum zählbar sind.

2. [Einstellung in CASSY Lab laden](#).

3. Am GC die Spannung  $U_{B1}$  zunächst grob auf 0 einstellen. Mit der Feinregelung nachjustieren.

4. Die Messung mit einem Klick auf das Symbol  starten.

*Hinweis: CASSY Lab zieht automatisch die gemessene Spannung vom Anfang der Messung von allen weiteren Messwerten ab. So wird sichergestellt, dass alle Messungen bei 0 beginnen.*

5. Den Blindlauf nach ca. 10 bis 15 Minuten stoppen. Die Spannung  $U$  sollte sich dann bei einem konstanten Wert eingependelt haben.

*Hinweis: Der Blindlauf ist nötig, damit die Säule einsatzbereit ist und konstante Werte erwartet werden können.*

### Analyse von Feuerzeuggas

1. Feuerzeuggas aus einer Nachfülldose entnehmen. Dafür ein Stück Schlauch (ca. 2 cm) mit der großen Spritze (5 ml) verbinden und auf den passenden Adapter stecken. Durch Druck auf das Ventil füllt sich die Spritze schnell mit Gas. Die Spritze zweimal mit Gas spülen (füllen und wieder entleeren).

2. Die Spritze mit einer Probe (5 ml) Feuerzeuggas füllen.

3. Auf die Spritze eine dünne Kanüle aufsetzen.

4. Die Kanüle in das Septum am GC einstecken.

5. Die Messung in CASSY Lab starten. Nach 5 Sekunden (sichtbar im Feld „Messzeit“) den Inhalt der Spritze schnell vollständig in den GC drücken.

6. Die Messzeit beträgt 15 Minuten.

7. Auf die gleiche Weise können auch andere Feuerzeuggase untersucht werden.

### Chromatogramme von Vergleichssubstanzen

Zur Identifizierung der Einzelsubstanzen im Feuerzeuggas werden reine Gase aufgetragen. Beispielhaft stehen Ethan und Isobutan zur Verfügung. Ca. 0,2 ml Ethan bzw. 5 ml Isobutan auftragen, um in etwa vergleichbare Signale im Chromatogramm zu sehen.

### Ko-Injektion mit Vergleichssubstanzen

Zur eindeutigen Identifizierung der Signale ist eine Ko-Injektion erforderlich. Hierbei werden Probe (Feuerzeuggas) und Vergleichssubstanz (Ethan) vorher in der Spritze gemischt und gemeinsam aufgetragen. Dafür in der großen Spritze 5 ml Feuerzeuggas und in der kleinen Spritze 0,2 ml Ethan aufziehen. Beide Spritzen mit einem Stück Schlauch verbinden und die Gase durch Hin- und Herschieben der Spritzen vermischen. Die Gase vollständig in die große Spritze aufziehen und im Gaschromatografen auftrennen lassen.

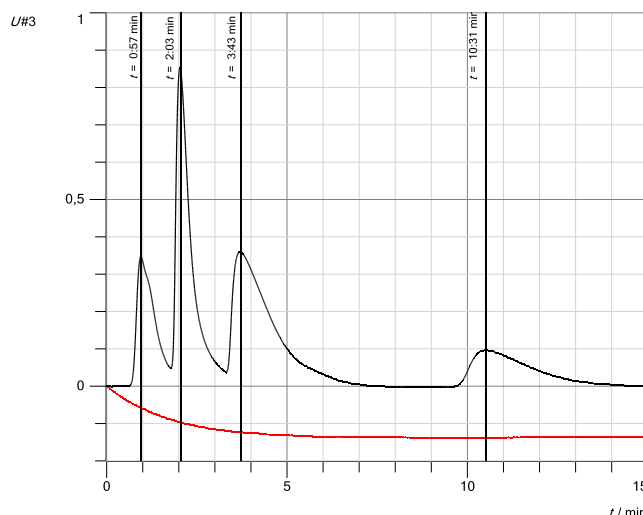


Abb. 2: Chromatogramme von Feuerzeuggas (schwarz) und Blindlauf (rot).

### Beobachtung

Im Chromatogramm des Blindlaufs ist nur die Basislinie zu erkennen (siehe Abb. 2). Diese driftet anfangs stark und bleibt dann bei einem konstanten Wert.

Je nach Feuerzeuggas sind im Chromatogramm des Feuerzeuggases bis zu 5 Signale zu erkennen, die sich teilweise überlagern (siehe Abb. 2). Die Gase Ethan und Isobutan zeigen jeweils nur ein Signal. Das Ethan-Signal ist sehr scharf, während das Signal von Isobutan breiter ist.

### Auswertung

#### Analyse von Feuerzeuggas

Die Signale im Chromatogramm des Feuerzeuggases können nun definiert werden. Dafür wird für jede der Substanzen eine Retentionszeit  $t_R$  bestimmt.

1. Mit einer senkrechten Linie das Maximum der jeweiligen Signale markieren.

2. Mit Drag & Drop die Retentionszeit  $t_R$  aus der Statuszeile in das Diagramm neben die senkrechte Linie ziehen.

3. Auf diese Weise mit allen Signalen verfahren.

Das Chromatogramm von Feuerzeuggas und die Retentionszeiten sind in Abb. 2 dargestellt.

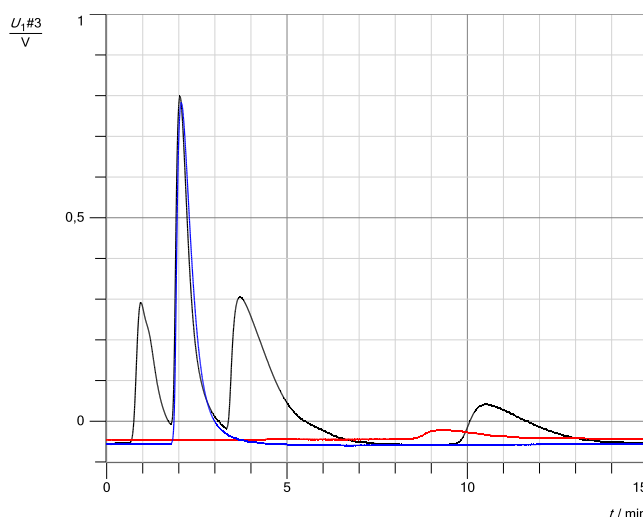
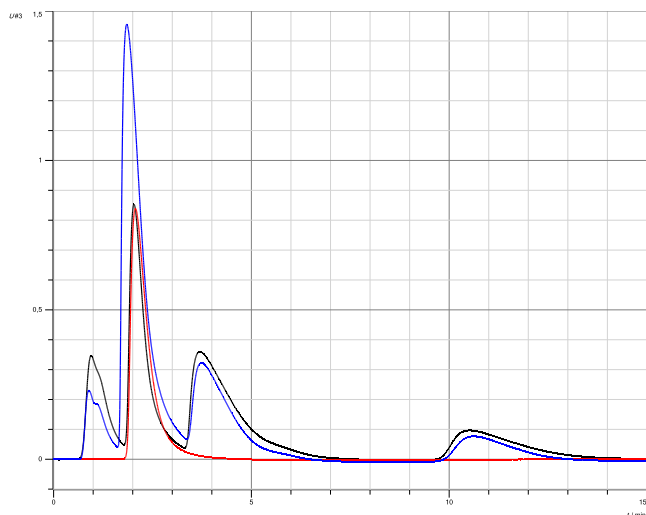


Abb. 3: Chromatogramme von Feuerzeuggas (schwarz) und den Vergleichssubstanzen Ethan (blau) und Isobutan (rot).

### Chromatogramme von Vergleichssubstanzen

Die Chromatogramme von Ethan und Isobutan werden mit dem des Feuerzeuggases verglichen (siehe Abb. 3). Die blaue Kurve von Ethan deckt sich mit dem zweiten Signal vom Feuerzeuggas. Damit kann dieses Signal als Ethan identifiziert werden. Das Signal von Isobutan deckt sich mit keinem der Signale. Es ist nicht in der Probe enthalten.



**Abb. 4:** Ko-Injektion mit Ethan. Schwarz: Feuerzeuggas, rot: Ethan, blau: Ko-Injektion.

### Ko-Injektion mit Vergleichssubstanzen

Die Ko-Injektion liefert eine eindeutigerere Identifizierung als der bloße Vergleich der Retentionszeiten. Die Ko-Injektion wird mit Ethan durchgeführt (siehe Abb. 4). Es entsteht ein doppelt so großes Ethan-Signal. Dieses hat eine etwas kürzere Retentionszeit, was auf die zu große Probenmenge zurückzuführen ist. Ethan kann zweifelsfrei als ein Bestandteil von Feuerzeuggas identifiziert werden.

### Ergebnis

Im untersuchten Feuerzeuggas ist Ethan enthalten, Isobutan jedoch nicht. Die anderen Signale könnten auf ähnliche Weisen identifiziert werden.

Wird Feuerzeuggas aus unterschiedlichen Quellen verwendet, so können die Unterschiede der Gase mittels Gaschromatografie sichtbar gemacht werden.

### Reinigung und Problembekämpfung

Um sicher zu gehen, dass keine Gase auf der Säule bleiben, diese nach dem letzten Lauf noch eine Weile mit Luft durchspülen. Dafür die Aquarienpumpe weiter laufen lassen.

Zum Lagern der Säule diese am besten vom Gaschromatografen abschrauben und erneut mit den schwarzen Plastikdeckeln verschließen. So vorbereitet die Säule trocken und dunkel lagern.

Sollte die Säule keine zufriedenstellenden Ergebnisse mehr liefern, kann sie zu feucht geworden sein. Dann über Nacht bei nicht mehr als 70°C im Trockenschrank ausheizen, einen Tag abkühlen lassen und erneut testen.