

Gaschromatografische Trennung von Alkoholen - Temperatureffekt

Versuchsziele

- Verständnis des Prinzips der Gaschromatografie
- Erkenntnis, dass auch flüssige (aber leicht flüchtige Substanzen) mit Gaschromatografie aufgetrennt werden können
- Den Einfluss von Temperatur auf die gaschromatografische Trennung von Alkoholen untersuchen.
- Das Lösungsmittel Ethanol auf seine Reinheit überprüfen.

Grundlagen

Mit Hilfe der Gaschromatografie (GC) werden Gemische von gasförmigen Substanzen in ihre Bestandteile zerlegt. Auf diese Weise können Gemische analysiert oder einzelne Substanzen aus Gemischen isoliert werden.

Die Probe, z.B. ein Gasgemisch, wird dabei in den Gasstrom (die mobile Phase) gegeben und von ihm auf die stationäre Phase in einer Säule getragen. Die stationäre Phase besteht aus einem Material, mit dem die gasförmigen Substanzen in Interaktion treten, z.B. durch Lösen oder durch Adsorption. Entscheidend ist, dass die Komponenten des Gemisches unterschiedlich stark mit der stationären Phase interagieren. Nur dann können Substanzen aufgetrennt werden. Substanzen, die kaum Interaktion zeigen, verlassen die Säule (sie eluieren) schneller als solche, die stark mit der Säule wechselwirken.

Die Interaktion beruht auf chemischen oder physikalischen Effekten. Ein Teil der Substanz adsorbiert am Trägermaterial.

Dieser Teil steht mit dem nicht adsorbierten Teil im Gleichgewicht. Nur der nicht adsorbierte Anteil kann vom Gasstrom weitergetragen werden. Je größer der Anteil an adsorbiertem Material ist, desto langsamer wandert die Substanz durch die Säule. Je schwächer die Interaktion ist, desto schneller wandert die Substanz.

In diesem Versuch sollen Alkohole aufgetrennt werden. Diese sind flüchtig, aber leicht flüchtig. Man analysiert hier die Dampfphase über dem flüssigen Alkohol (Head-Space- oder Dampfraum-Methode). Alkohole sind polare Substanzen, die stark mit der stationären Phase interagieren. Aus diesem Grund verwendet man für die Auftrennung von Alkoholen unpolare organische Materialien, wie z.B. Polystyrol-Kügelchen (Porapak™). Anwendung findet die Gaschromatografie von Alkoholen bei der Analyse von Blutalkohol.

Auch mit dieser optimierten stationären Phase ist der Trennvorgang bei Raumtemperatur sehr langsam. In der Gaschromatografie bedient man sich daher der Eigenschaft, dass das Adsorptionsgleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite der nicht adsorbierten Form verschoben wird. Es befin-

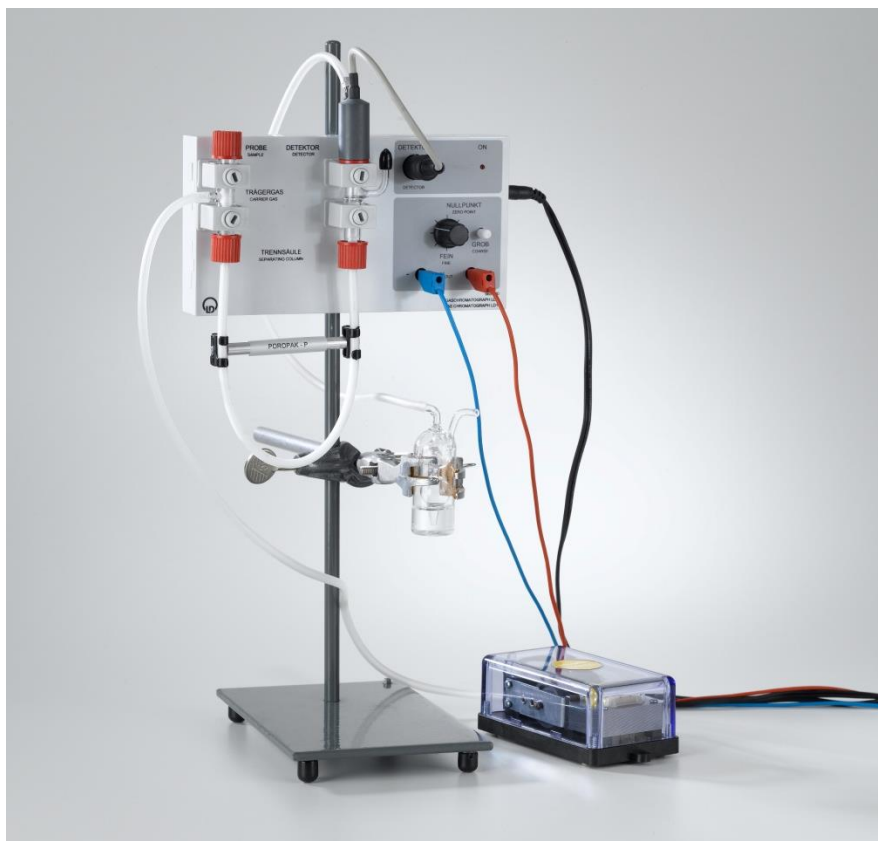











Abb. 1: Versuchsaufbau.

det sich also ein größerer Anteil der Substanz in der mobilen Phase als in der stationären Phase. Die Substanz kann dann schneller durch die Säule wandern.

Gefährdungsbeurteilung

Bei diesem Versuch werden brennbare Flüssigkeiten in sehr geringen Mengen verwendet. Wenn möglich, in einem belüfteten Raum arbeiten. Bei der Verwendung von Methanol persönliche Schutzausrüstung tragen!

Methanol	
   Signalwort: GEFAHR	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H331 Giftig bei Einatmen.</p> <p>H311 Giftig bei Hautkontakt.</p> <p>H301 Giftig bei Verschlucken.</p> <p>H370 Schädigt die Organe.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P233 Behälter dicht verschlossen halten.</p> <p>P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P309 + P310 BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>
1-Propanol	
   Signalwort: GEFAHR	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H318 Verursacht schwere Augenschäden.</p> <p>H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P233 Behälter dicht verschlossen halten.</p> <p>P280 Augenschutz tragen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p> <p>P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.</p>

Ethanol (absolut oder Lösungsmittel)	
 Signalwort: GEFAHR	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p>
2-Propanol	
  Signalwort: GEFAHR	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H318 Verursacht schwere Augenschäden.</p> <p>H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P233 Behälter dicht verschlossen halten.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</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	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 Porapak P.....	665 584
1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth	524 018
1 CASSY Lab 2	524 220
1 UIP-Sensor S	524 0621
1 Aquariumpumpe 100 l/h	662 2861
2 Becherglas, Boro 3.3, 800 ml, hF	602 013
1 Laborboy II (Laborhebestativ)	300 76
1 Magnetrührer mit Heizplatte, quadratisch.....	607 5025
1 Magnetrührstäbchen, 25 mm x 6 mm Ø	666 851
1 Rührthermometer, -10...+110 °C/1 K.....	204 110
1 Blasenähler mit Rückschlagsicherung.....	664 814
1 Dosierspritze 1 ml.....	665 957
1 Kanüle 0,45 mm Ø, Satz 10	665 960
1 Experimentierkabel 19 A, 50 cm, r/b, Paar....	501 45
1 Septen, Satz 10.....	665 589

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

1 Silikonschlauch 4 mm Ø, 1 m	667 197
1 Methanol, 250 ml	673 2700
1 Ethanol, absolut, 250 ml	671 9700
1 Ethanol, Lösungsmittel, 250 ml.....	671 9740
1 1-Propanol, 250 ml	674 4310
1 2-Propanol, 250 ml	674 4400

Zusätzlich erforderlich:

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 werden die Aquarienpumpe und das Pocket-CASSY gelegt.

Aufbau für beide Varianten

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

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

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 die Säule aufgetragen.

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_1 zunächst grob auf 0 einstellen. Mit der Feinregelung nachjustieren. Im Versuch wird die berechnete Spannung U angezeigt. CASSY Lab zieht hiermit automatisch die gemessene Spannung vom Anfang der Messung von allen weiteren Messwerten ab. So wird sichergestellt, dass alle Messungen bei 0 beginnen.

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

5. Den Blindlauf nach ca. 10 bis 15 Minuten stoppen.

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

Der Einfluss der Temperatur auf die Retentionszeit von Ethanol

1. Wasser auf dem Heizrührer in einem Becherglas auf ca. 70 °C erhitzen.

2. Währenddessen den ersten Lauf bei Raumtemperatur durchführen. Dafür die Ethanol-Flasche schütteln, um den Dampfraum mit Ethanol zu sättigen.

3. Die Spritze mit einer Probe (0,2 ml) gasförmigen Ethanol aus dem Dampfraum füllen. Auf die Spritze eine dünne Kanüle aufsetzen.

Achtung! Nie den flüssigen Alkohol, sondern immer den gasförmigen Anteil auf die Säule auftragen!

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 zügig vollständig in den GC drücken.

6. Wenn das Signal erschienen ist, den Lauf beenden.

7. Für den nächsten Lauf wird die Säule mit einem Säulenbad (Becherglas) temperiert. Für den Lauf bei 45 °C das heiße Wasser mit kaltem Wasser mischen, so dass es ca. 45 – 50 °C warm ist. Das Säulenbad mit Hilfe eines Laborhebestativs so platzieren, dass die Säule vollständig im Becherglas hängt. So viel warmes Wasser hinzugeben, dass sie vollständig im Wasser eintaucht. Zügig den Lauf bei 45°C analog zum Lauf bei Raumtemperatur durchführen.

8. Auf die gleiche Weise einen Lauf bei 65 – 70 °C durchführen.

Trennungsverhalten verschiedener Alkohole auf der GC

Analog zu oben werden nun bei einer Temperatur die verschiedenen Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol auf der GC-Säule aufgetrennt. Die aufzutragenden Gas-Volumina sind in Tab. 1 zusammengestellt. Da 1- und 2-Propanol bei Raumtemperatur sehr lange Retentionszeiten haben, empfiehlt es sich, die Analyse bei ca. 65°C durchzuführen. Dabei darauf achten, dass das Wasser ähnliche Anfangstemperaturen hat, d.h. wiederholt erhitzen.

Tab. 1: Auf die Säule aufzutragende Gasvolumina der einzelnen Substanzen.

Substanz	Volumen
Methanol	0,1 ml
Ethanol	0,2 ml
1-Propanol	1 ml
2-Propanol	1 ml

Analyse der Reinheit von Ethanol, Lösungsmittel

Mittels Gaschromatografie kann die Reinheit von Alkoholen überprüft werden. Beispielhaft wird dafür hier Ethanol mit Lösungsmittelqualität untersucht.

1. Ein Säulenbad bei ca. 45 bis 50 °C vorbereiten.

2. Wie oben beschrieben eine Probe aus dem Dampfraum der Lösungsmittel-Ethanol-Flasche entnehmen und auf dem Gaschromatografen auftrennen.

3. Die Retentionszeit der entstehenden Signale mit vorher durchgeführten Läufen bei 45 °C vergleichen.

Beobachtung

Auch Alkohole lassen sich mittels Gaschromatografie auftrennen.

Wird die GC-Säule von außen durch ein Wasserbad auf verschiedene Temperaturen temperiert, so ändert sich die Retentionszeit der aufgetrennten Substanz, hier Ethanol, deutlich (siehe Abb. 2).

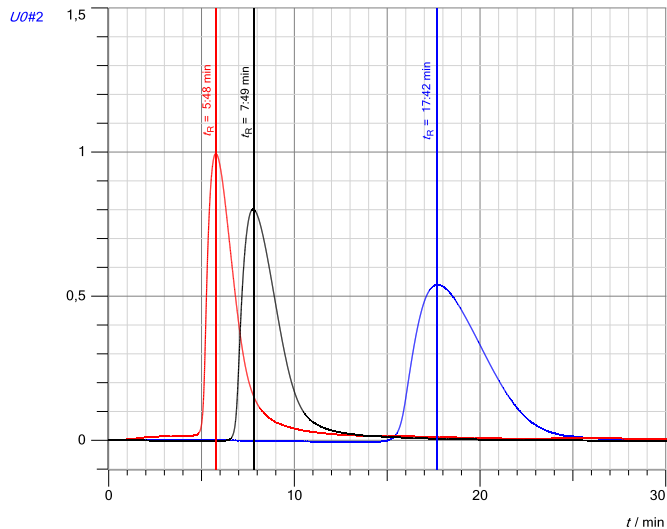


Abb. 2: Der Einfluss der Temperatur auf die Retentionszeiten von Ethanol. Temperaturen: rot: 65 °C; schwarz: 45 °C; blau: 25 °C.

Die untersuchten Alkohole eluieren in der folgenden Reihenfolge: Methanol – Ethanol – Propanole (siehe Abb. 3).

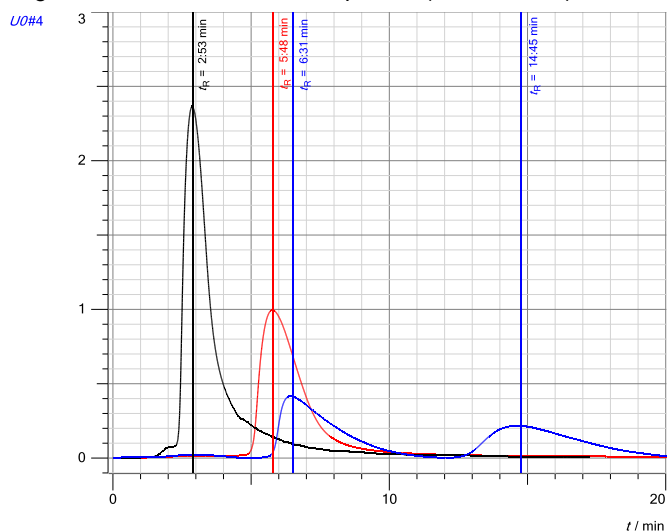


Abb. 3: Chromatogramme der verschiedenen Alkohole. Temperatur: 65 °C. Schwarz: Methanol, rot: Ethanol, blau, 1. Signal: 2-Propanol, blau, 2. Signal: 1-Propanol.

Auswertung

Die Retentionszeiten t_R werden in CASSY Lab wie folgt 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.

Ergebnis

Trennungsverhalten verschiedener Alkohole auf der GC

Auch leicht flüchtige Flüssigkeiten können mit Hilfe der Gaschromatografie aufgetrennt werden. Die Trennung hängt von verschiedenen Faktoren ab.

1. Je größer eine Verbindung, desto später eluiert sie von der Säule. Deshalb eluiert Methanol vor Ethanol und den Propanolen (siehe Abb. 3).

2. Je polarer eine Substanz ist, desto später eluiert sie von der Säule. 2-Propanol eluiert vor 1-Propanol von der Säule. Während 1-Propanol eine terminale Hydroxylgruppe besitzt, ist diese bei 2-Propanol zentral angeordnet. Dies führt dazu, dass 2-Propanol deutlich weniger polar ist als 1-Propanol. Je komplexer die aufgetrennten Substanzen sind, desto mehr hängt die Trennung von der Struktur und nicht von der Größe der Verbindung ab.

3. Je höher die Temperatur ist, desto früher eluiert eine Substanz von der Säule und desto spitzer ist das Signal (siehe Abb. 2 beispielhaft für Ethanol und Tab. 2 für alle untersuchten Alkohole). Bei höheren Temperaturen stellen sich die für die Trennung verantwortlichen Gleichgewichte schneller ein, so dass Diffusionsprozesse keine große Rolle mehr spielen.

Tab. 2: Retentionszeiten ausgewählter Alkohole abhängig von der Säulentemperatur.

Säulen-temperatur	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
25 °C	5:41 min	17:40 min	73:31 min	28:54 min
45 °C	2:53 min	7:49 min	--	--
65 °C	2:45 min	5:48 min	14:45 min	6:31 min

Analyse der Reinheit von Ethanol, Lösungsmittel

Ethanol der Güteklasse „Lösungsmittel“ ist mit einem Bitterstoff vergällt und zeichnet sich zusätzlich durch eine geringere Reinheit aus. Die Reinheit von Ethanol kann mittels GC untersucht werden. Dafür wird es mit den Substanzen Ethanol und Methanol verglichen (siehe Abb. 4). Auch wenn die Retentionszeiten nicht identisch sind, ist deutlich, dass das Lösungsmittel-Ethanol kleine Mengen Methanol enthält.

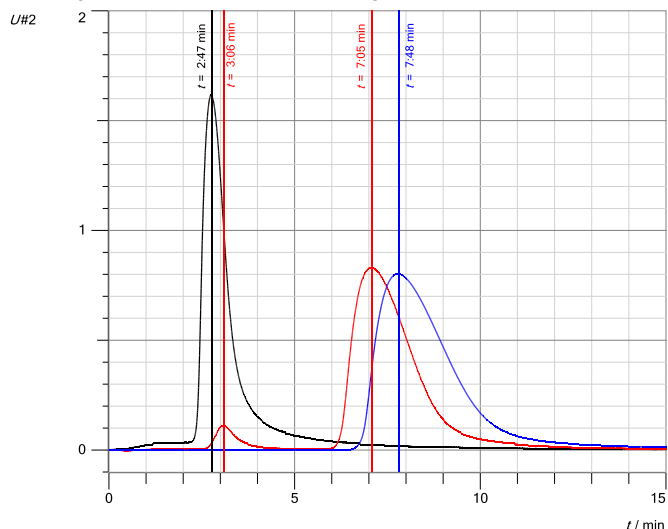


Abb. 4: Untersuchung von Ethanol der Qualität "Lösungsmittel". Temperatur: 45 °C. Rot: Ethanol, Lösungsmittel; schwarz: Methanol; blau: Ethanol, rein.

Reinigung und Entsorgung

Die Säule nach dem letzten Lauf für ca. 20 Minuten mit Luft durchspülen, um sicher zu sein, dass sie frei von Substanzen ist. Von dem Gaschromatografen abmontieren und mit den schwarzen Kappen verschließen. Trocken und dunkel lagern.