

Tipp Nr. 1

Einstellung des Säulenvordrucks

Hartmut Paxmann, Analytical Services Dr. Ralph Nussbaum

Der Fall

Der Säulenvordruck ist der einzustellende Druck p am Anfang der eigentlichen GC-Säule. Also der Druck, der genau unter dem Septum im Liner am „Eingang“ zur Kapillare herrscht. Dieser Säulenvordruck (p in bar, kPa oder psi) ist letztendlich dafür verantwortlich, mit welcher Fließgeschwindigkeit (genauer: Lineare Geschwindigkeit u in cm/s) das Trägergas durch die Kapillare fließt.

Nun kann man sich gut vorstellen, dass es ein großer Unterschied ist, ob man durch einen dünnen Strohhalm, oder einem dicken Strohhalm pustet. Auch die Länge spielt eine Rolle. Durch ein kurzes Schnorchelrohr bläst man ohne Probleme, bei einem langen Gartenschlauch muss man schon kräftig pusten.

Wenn ich nun eine GC-Kapillare mit anderen Dimensionen (Länge, Innendurchmesser) in den Gaschromatographen einbaue, muss ich den Säulenvordruck so wählen, dass die Fließgeschwindigkeit optimal eingestellt wird. Denn davon ist die Trennleistung (Maß: Bodenhöhe h , oder eher geläufig Bodenzahl N) meines GC Systems abhängig.

Die Erklärung

Der Säulenvordruck bestimmt die Fließgeschwindigkeit des Trägergases, die bestimmt dann wiederum die Geschwindigkeit des Stofftransportes durch die Trennsäule.

Dabei sind zwei gegenläufige Effekte zu beobachten:

- Der Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase. D. h: Bei niedrigen Flüssen ist die Effizienz des Stoffaustausches hoch. Die Analyten haben also viel Zeit, die Verteilungsgleichgewichte einzustellen. Dadurch erhält man gute Trennungen. Bei hohen Flüssen wird die Zeit zum Einstellen der Verteilungsgleichgewichte knapp. Die Trennungen werden schlechter.
- Diffusion in der stationären und mobilen Phase. D. h: Bei niedrigen Flüssen ist die Diffusion, also das Bestreben zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden, stark. Dadurch entstehen wiederum breite Peaks im Chromatogramm.

Das Optimum für die Fließgeschwindigkeit u und somit den Vordruck muss also irgendwo dazwischen liegen. Die van-Deemter-Gleichung beschreibt die Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit. Die beiden oben beschriebenen gegenläufigen Effekte ergeben eine Hyperbel, in deren Minimum die Fließgeschwindigkeit u langsam genug ist, damit die Stoffe genug Zeit haben sich im

Gleichgewicht zu verteilen, und die Fließgeschwindigkeit u schnell genug um Diffusion zu vermeiden.

Im Minimum dieser Hyperbel ist die kleinste Bodenhöhe h und somit die größte Trennleistung (minimale Bodenhöhe/maximale Bodenzahl) der Säule gegeben.

Es wird in der Praxis bei einer etwas höheren Geschwindigkeit, also rechts vom Optimum gearbeitet, weil der Leistungsabfall gering ist, die Analysendauer dagegen abnimmt. Ganz ungünstig ist es, links vom Optimum zu arbeiten, weil dort der Leistungsabfall und die Trennleistung sehr schlecht ist. Darüber hinaus wird die Analysenzeit länger.

Die Lösung

Die optimale Einstellung des Vordruckes für die eingebaute Kapillare entnimmt man am besten dem beigelegten Säulenzertifikat des Herstellers. Dort ist die Dimensionierung der Kapillare genau beschrieben, und aus dem beigefügten Chromatogramm geht die gewählte Trägergaseinstellung hervor. Dieses ist ein Orientierungswert, in welchem Bereich man den Vordruck einstellen kann.

Als Faustregel gilt:

Kleiner Innendurchmesser = großer Vordruck

Großer Innendurchmesser = kleiner Vordruck

Kurze Säule = kleiner Vordruck

Lange Säule = großer Vordruck

Bei den gebräuchlichen Standardsäulen mit 25 bis 30 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,25 bis 0,32 mm kann man sich einen Wert von rund 100 kPa mal merken. Das soll aber nur ein ganz grober Bereich sein!

In vielen GC-Softwareprogrammen und auch im Internet findet man einen sogenannten „Flow-Calculator“, der nach Eingabe der aktuellen Säulendimensionen (Länge, Innendurchmesser) den optimalen Vordruck und den dazugehörigen Säulenfluss (ml/min) sowie die Fließgeschwindigkeit (cm/s) berechnet. Diese Software-Tools berücksichtigen darüber hinaus auch noch die Art des gewählten Trägergases (Stickstoff, Helium oder Wasserstoff), denn diese Parameter spielen ja auch noch eine große Rolle bei der Ermittlung des optimalen Säulenflusses in einer GC-Kapillare (Viskosität!). Und je nach Detektorart hat man am Säulenende etwa Normaldruck (z. B.: FID, ECG, WLD) oder auch ein Vakuum (MSD). Diese unterschiedlichen Drucke haben natürlich auch einen erheblichen Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit in der Säule. Der Flow-Calculator berechnet den entsprechenden besten Säulenvordruck, je nach den Druckverhältnissen am Ende der Kapillare.

Übrigens: Die Filmdicke spielt bei der Ermittlung des optimalen Säulenflusses so gut wie keine Rolle.

An dieser Stelle sei auch noch einmal darauf hingewiesen, dass die Fließgeschwindigkeit des Trägergases u und somit auch der Vordruck p , erheblich von der Temperatur abhängt. Stichwort: „constant pressure“ oder „constant flow“, siehe dazu Tipp Nr. 27.

Das Fazit

Der Säulenvordruck gibt den Fluss in der Säule vor. Hierbei sollte man die van-Deemter-Kurve immer vor Augen haben, denn die macht deutlich, dass es für jede Säulendimensionierung einen optimalen Bereich für den Fluss gibt.

Tipp Nr. 2

Geht uns bald die Luft aus? Oder: Kann ich beim GC-MS einfach mit Wasserstoff als Trägergas arbeiten?

Urs Hofstetter, ThermoFisherScientific

Der Fall

Seit Jahren nun beschäftigt uns diese Frage: Wie lange gibt es noch Helium? Und damit verbunden die Fragen: Wenn ja, zu welchem Preis? Oder was gibt es für Alternativen?

Hier bietet sich Wasserstoff als adäquate Lösung an. Wasserstoff kann unter anderem in sehr hoher Reinheit mit einem Wasserstoff-Generator hergestellt werden. Die einzigen, dazu notwendigen Ressourcen sind Strom und Wasser!

Darüber hinaus wissen wir aus der Theorie der Gaschromatografie, dass mit Wasserstoff als Trägergas eine höhere Geschwindigkeit in der Trennsäule gefahren werden kann, ohne an Auflösung zu verlieren (siehe dazu Abbildung 1).

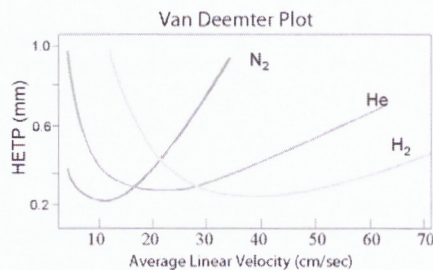


Abbildung 1: Van Deemter Kurve von Wasserstoff und Helium

Quelle: <http://blog.restek.com/?p=3520>

Das Optimum liegt für Wasserstoff bei einer Trägergasgeschwindigkeit von ca. 40 cm/s und erlaubt bei gleicher Trennleistung eine beinahe doppelt so schnelle Chromatografie im direkten Vergleich zu Helium (ca. 23 cm/s). Gerade dieser Aspekt spricht für einen Wechsel auf Wasserstoff als gute Alternative zu dem herkömmlichen Helium.