



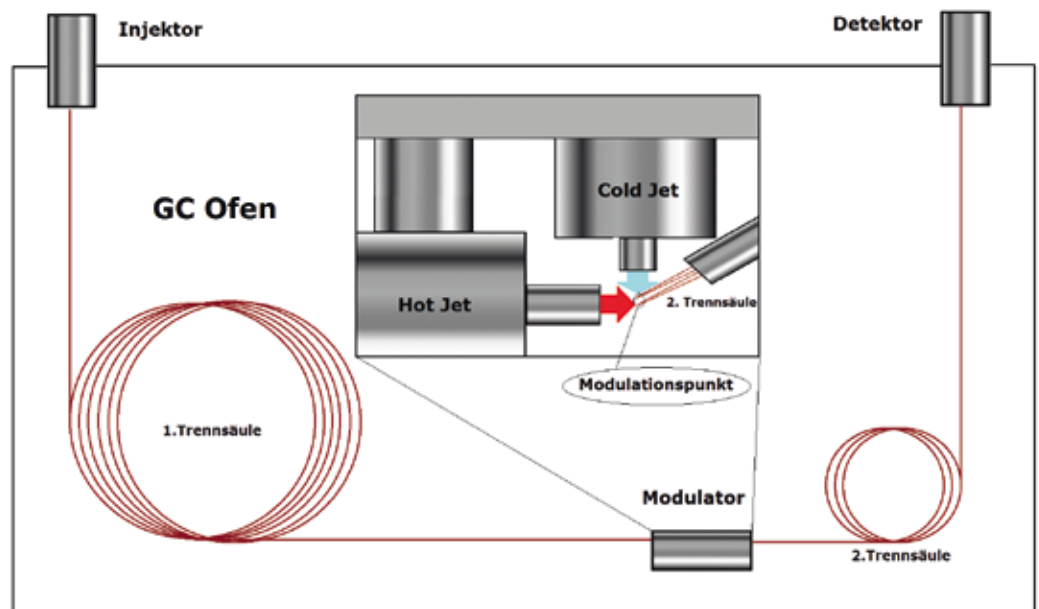
INFOBRIEF 01/2014: VOLLQUANTIFIZIERUNG VON MITTELDESTILLATEN MITTELS GC×GC-TOFMS

Die umfassend zwei-dimensionale Gaschromatographie (GC×GC; engl.: comprehensive two-dimensional gas chromatography) bietet im Vergleich zur konventionellen Gaschromatographie eine enorm gesteigerte Selektivität. Durch die Kopplung zweier Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität können komplexe Gemische in ihre Einzelbestandteile aufgetrennt werden. Zwischen der ersten und zweiten Kapillarsäule befindet sich das Herzstück einer zwei-dimensionalen Trennung,

der sogenannte Modulator. Die Funktion des Modulators ist es, Komponenten, die zur gleichen Zeit von der ersten Säule eluieren, zuerst anzureichern, danach zu refokussieren und anschließend zur weiteren Auftrennung in die zweite Säule zu injizieren. Dieser Vorgang erfolgt bei der thermischen Modulation in Form eines gleichmäßigen Zyklus von Kalt- und Heißluftströmen. Der schematische Aufbau eines GC×GC-Instruments ist in **Abbildung 1** dargestellt.

SCHEMA GC×GC

Abb. 1: Schematischer Aufbau eines GC×GC-Instruments, bestehend aus Injektor, konventioneller Kapillarsäule (60m; 0,25mm ID; 0,25µm d_i), Modulator, kurzer Kapillarsäule (3m; 0,1mm ID; 0,1µm d_i) und Detektor. Beide Säulen sowie der Modulator befinden sich in einem herkömmlichen GC Ofen. Optional kann dieser mit einem zusätzlichen, kleineren Ofen ausgestattet sein, um die zweite Säule separat zu beheizen.





Für die Auftrennung von komplexen petrochemischen Proben wird häufig eine unpolare Säule in der ersten Dimension und eine mittelpolare Säule in der zweiten Dimension verwendet (sog. Normalphasen-Kombination). Substanzen, die den gleichen Siedepunkt, jedoch unterschiedliche Polaritäten aufweisen, können entlang der zweiten Säule voneinander getrennt werden. Dabei gliedern Verbindungen der gleichen Substanzklasse aufgrund ihrer sehr ähnlichen physikochemischen Eigenschaften in strukturierten Bereichen im zwei-dimensionalen Trennraum zusammen. Dies erleichtert die Identifizierung unbekannter Substanzen (siehe **Abb. 2**).

Jedoch führt die Verwendung einer mittelpolaren Säule in der ersten Dimension und einer unpolaren Säule in der zweiten Dimension (sog. Umkehrphasen-Kombination) zu einer besseren Ausnutzung des zwei-dimensionalen Trennraums. Zudem wird eine Auswertung vor allem der n- und iso-Paraffine sowie Cycloverbindungen erleichtert (siehe **Abb. 3**).

Der Modulationsprozess führt zu extrem geringen Peakbreiten im Bereich von 100 – 200ms, was sehr hohe Ansprüche an die Datenaufnahmefrequenz stellt. Durch die Kopplung mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS; engl.: time-of-flight mass spectrometer) können komplette Massenspektren (m/z 5 – 1024) mit einer Spektrenrate von normalerweise 200Hz generiert werden. Die Schwierigkeit liegt nun jedoch vor allem bei komplexen Proben in der Auswertung dieser enormen Datenmengen.

Zu diesem Zweck wurde eine auf Visual Basic Script basierende automatische Auswertungsmethode entwickelt, die eine exakte Einteilung von Probenbestandteilen nach Substanzklassen und Kohlenstoffanzahl, basierend auf den jeweiligen, charakteristischen Massenspektren ermöglicht (siehe **Abb. 4**).

Des Weiteren wurde eine Quantifizierungsmethode auf Grundlage verschiedener interner Standards entwickelt, die eine Bestimmung aller Probenbestandteile ermöglicht (siehe **Abb. 5**). Eine vergleichbare Methode wurde bisher noch nicht in der Fachliteratur veröffentlicht und bietet gegenüber semiquantitativen Methoden, die lediglich auf dem prozentualen Flächenanteil einzelner Peaks beruhen, deutlich exaktere Ergebnisse.

Die Publikation über die Methodenentwicklung wurde bei dem ACS Journal „Energy & Fuels“ eingereicht und wird voraussichtlich 2014 veröffentlicht.

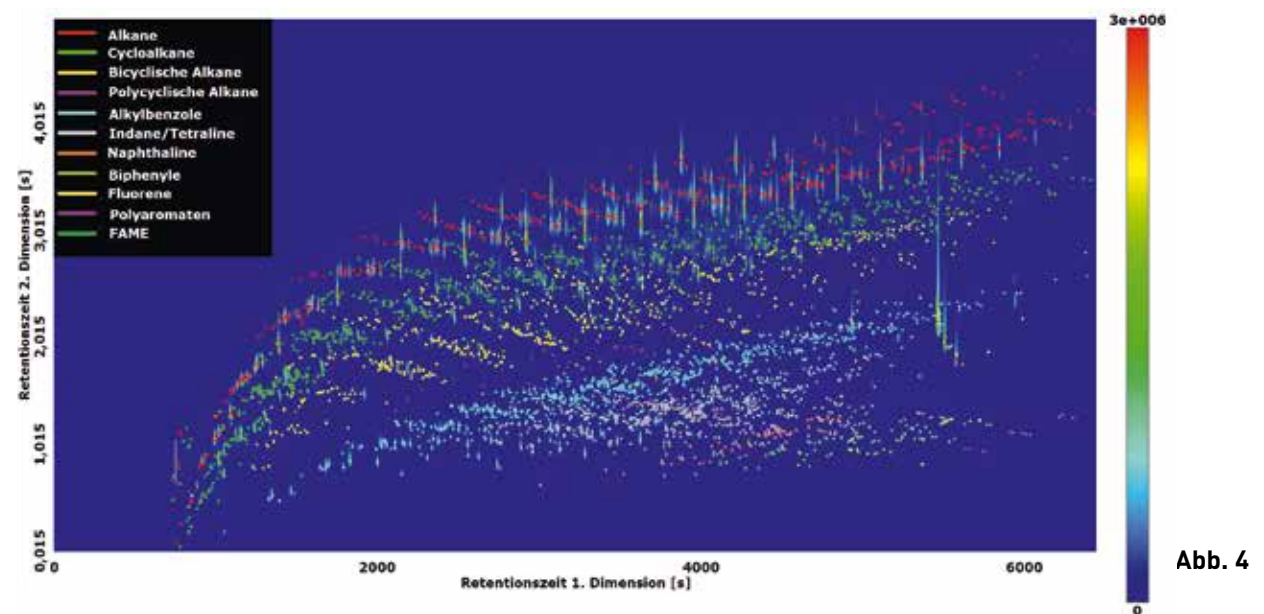
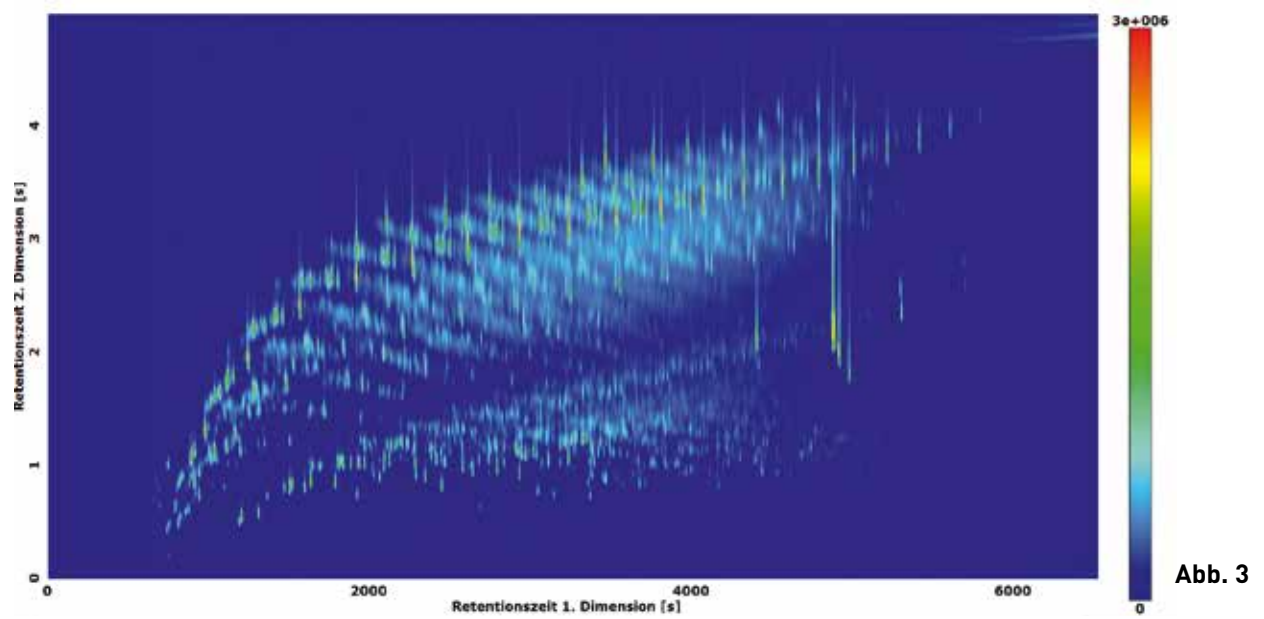
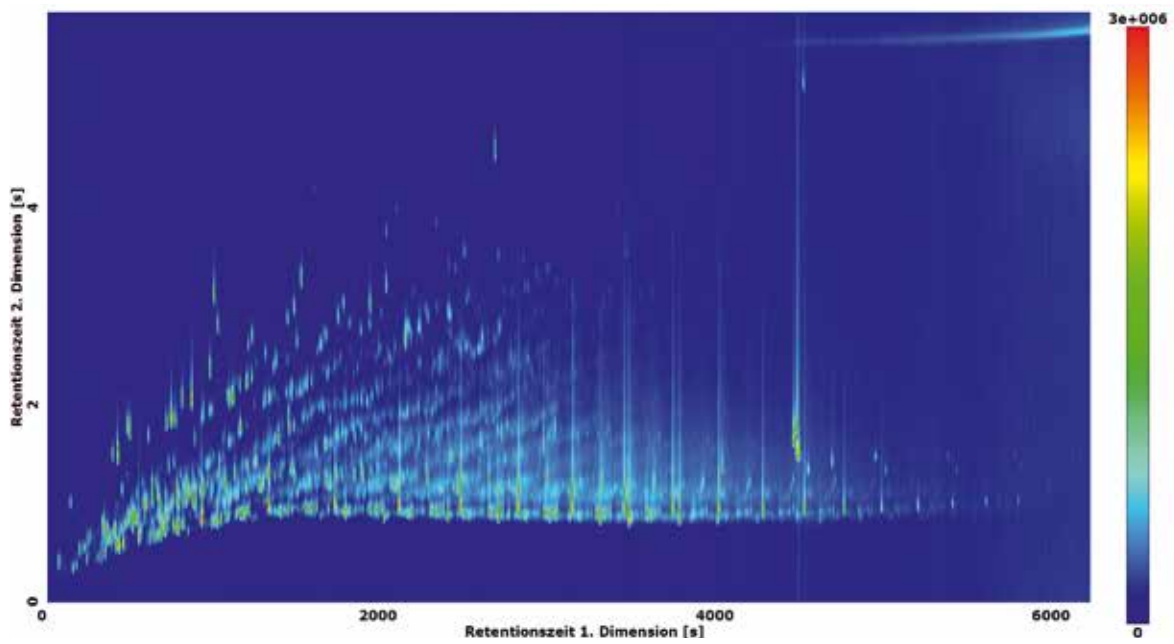
Gerne teilen wir Ihnen Preise für diese Spezialanalytik auf Anfrage mit.

Abb. 2: 2D-Chromatogramm eines EN 590 Diesels (B7). Für die Trennung wurde eine Normalphasen-Kombination verwendet (hier: Säule mit 100% Polydimethylsiloxan in der ersten Dimension und einer Säule mit 50% phenylsubstituierter Phase in der zweiten Dimension).

Abb. 3: 2D-Chromatogramm desselben EN 590 Diesels unter Verwendung einer Umkehrphasen-Kombination (hier: Säule mit 50% phenylsubstituierter Phase in der ersten Dimension und 100% Polydimethylsiloxan in der zweiten Dimension). Deutlich sichtbar ist die bessere Auftrennung der iso- und n-Alkane sowie der Cycloverbindungen.

Abb. 4: 2D-Chromatogramm eines EN 590 Diesels, nach der Datenprozessierung und Klassifizierung mit Visual Basic Scripten. Die einzelnen Peakmarker sind entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit farblich dargestellt.

2D-CHROMATOGRAMME



ERGEBNIS DER QUANTIFIZIERUNG EINES EN 590 DIESELS

Carbon No.	n-Alkanes	iso-Alkanes	Mono-cyclics	Bicyclics	Tricyclics	alkyl. Benzenes	Indanes	Tetralines	Naphthalenes	Biphenyls	Diphenyl-methanes	Ace-naphthenes	Fluorenes	Tri-aromatics	Poly-aromatics	FAME	Total
7	0,006%	-	0,032%	-	-	0,028%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07%
8	0,14%	0,07%	0,25%	0,008%	-	0,19%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,65%
9	0,75%	0,30%	1,06%	0,09%	-	0,64%	0,16%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,99%
10	1,32%	0,89%	2,61%	0,76%	0,001%	0,93%	0,60%	0,60%	0,072%	-	-	-	-	-	-	-	7,79%
11	1,58%	0,91%	1,85%	0,69%	0,012%	0,91%	1,77%		0,17%	-	-	-	-	-	-	-	7,89%
12	1,45%	0,56%	2,00%	0,86%	0,023%	0,77%	1,99%		0,31%	0,033%	-	0,006%	-	-	-	-	8,0%
13	1,56%	0,94%	2,85%	0,73%	0,022%	0,82%	2,59%		0,34%	0,16%	0,013%	-	0,009%	0,032%	-	-	10,0%
14	1,64%	0,92%	3,01%	0,71%	0,007%	0,81%	2,11%		0,34%	0,44%		-	0,059%	0,114%	-	0,024%	10,18%
15	2,12%	1,21%	2,99%	0,46%	-	0,58%	0,94%		0,28%	0,35%		-	0,083%	0,141%	-	0,84%	9,99%
16	2,12%	1,53%	3,40%	0,38%	-	0,37%	0,76%		0,090%	-		-	0,110%	0,075%	0,037%	0,038%	8,92%
17	1,79%	0,89%	3,22%	0,36%	-	0,29%	0,18%		-	-	-	-	-	-	0,007%	0,18%	6,90%
18	1,61%	1,46%	2,72%	0,67%	-	0,26%	0,13%		-	-	-	-	-	-	-	3,67%	10,52%
19	1,81%	1,54%	1,68%	0,47%	-	0,16%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,31%	6,97%
20	1,16%	0,59%	1,13%	0,18%	-	0,21%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,53%	3,80%
21	1,20%	0,59%	0,60%	0,006%	-	0,084%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,036%	2,51%
22	0,58%	0,22%	0,25%	-	-	0,037%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,067%	1,15%
23	0,35%	0,36%	0,010%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,017%	0,73%
24	0,13%	0,18%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,009%	0,32%
25	0,057%	0,087%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14%
26	0,034%	0,024%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06%
27	0,022%	0,006%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03%
28	0,014%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01%
29	0,009%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01%
Various	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12%	0,12%
Total	21,45%	13,27%	29,66%	6,38%	0,06%	7,08%	11,82%		1,61%	1,01%		-	0,26%	0,36%	0,04%	6,83%	99,83%

Abb. 5: Quantitative Ergebnisse eines EN 590 Diesels in % (m/m) sortiert nach Substanzklassen und Kohlenstoffatomen inkl. Summation der einzelnen Substanzklassen und Kohlenstoffatome.

KONTAKT

ASG Analytik-Service
Gesellschaft mbH
Trentiner Ring 30
86356 Neusaess · Germany

Phone ++49 821 450-423-0
Fax ++49 821 4 86-25-19
E-mail info@asg-analytik.de
Internet www.asg-analytik.de