

Netkapitel 3: Pakkede kolonner og TCD

Kapitlet var oprindeligt en del af kapitel 19: Gaschromatografi, fra 3. udgave af Analyseteknik

Nøglebegreber

Pakkede kolonner

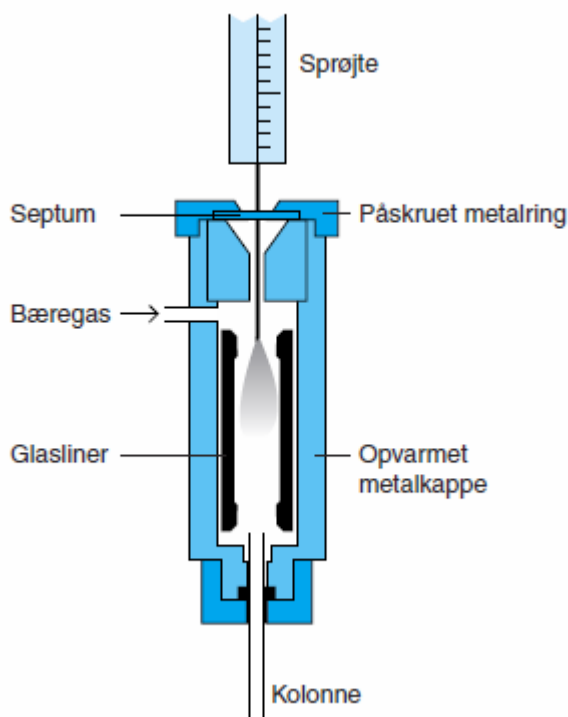
Kolonnen er fyldt op med en bærefase, hvorpå den stationære fase er coatet. Ældre kolonnetype.

TCD

Termisk Conduktivitets Detektor. Generel detektor for alle stoffer, ikke så følsom.

Injektor uden splitventil

Denne type anvendes på ældre apparater særligt ved brug af pakkede kolonner, da deres kapacitet er større end kapillarkolonnernes kapacitet. Der kan derfor injiceres større mængder prøve uden at overbelaste kolonnen.



Kolonnen

Kolonnen er systemets centrale enhed. Det er her adskillelsen af en prøves komponenter foregår. Selve den chromatografiske adskillelse sker efter samme principper som ved LC, jf. kapitel 16. Forskellen er blot, at eluent og prøvekomponenter her er på gasform.

Kolonnerne kan opdeles i to hovedtyper: pakkede kolonner og kapillarkolonner.

Kapillarkolonner er de pakkede kolonner langt overlegne til de fleste analytiske formål, bl.a. på grund af deres høje antal teoretiske bunde og dermed større chromatografiske formåen.

De pakkede kolonner anvendes derfor i dag mindre og mindre til fordel for kapillarkolonnerne.

Tabel 19.1 viser en oversigt med nogle typiske data for kapillarkolonner og pakkede kolonner.

<i>Kolonnedata</i>	<i>Pakket</i>	<i>Kapillar</i>
Længde (m)	0,5-5	5-100
ID (mm)	2-4	0,1-0,7
Flow (mL/min)	10-60	0,5-15
Bundantal	4000	250000
Kapacitet ($\mu\text{g}/\text{top}$)	10	0,1
Filmtykkelse (μm)	1-10	0,1-8

Tabel 19.1. Kolonnedata.

Af tabellen ses, at det eneste område, hvor pakkede kolonner kan have en fordel frem for kapillarkolonnen, er den større kapacitet.

Da de pakkede kolonner er mere robuste og ikke kræver helt så avanceret instrumentering, er de

egne for ”begyndere”. Emnet tages derfor op i det følgende, selv om pakkede kolonner er ved at gå ud af brug.

Pakkede kolonner

Pakkede kolonner er opbygget af en bærefase, som er bærer af den stationære fase, der er den aktive komponent i chromatograferingsprocessen.

Kolonnen er pakket i et rør, der kan være af rustfrit stål, kobber, letmetal eller glas.

Som vist i figur 19.8 er røret snoet i spiral af pladshensyn.



Figur 19.8. Pakket kolonne til GC.

I det følgende omtales kolonner til GLC, hvor den stationære fase er en væskefase.

19.4.2 Bærefasen

Når den stationære fase er en væskefilm, er det nødvendigt at anvende en bærefase, der kan coats med den stationære fase.

Bærefasen skal være inaktiv og have gode pakkeegenskaber, dvs. små korn med en ensartet kornstørrelse.

Bærefasen er i mange tilfælde diatomit, der er en form for brændt ler. Det bedst kendte diatomitprodukt er Chromosorb.

Bærefase sælges med forskellige typebetegnelser, f.eks.:

Bærefaser

Chromosorb G

Til polære stoffer.

Chromosorb P

Til upolære og moderat polære stoffer.

Kornstørrelsen er afgørende for overfladen af den stationære fase, jo mindre korn, jo større total overflade.

Kornenes størrelsesfordeling er vigtig for pakkeegenskaberne. En ensartet størrelsesfordeling giver lettere gennemstrømning.

Kornstørrelserne opgives ikke direkte med diameter, da der ved GC er tradition for at bruge ”mesh size”. Det er en opdeling, hvor tallene refererer til maskestørrelsen i en sigte.

Sammenhængen mellem mesh size og maskevidden er givet i tabel 19.2:

Mesh size	Maskevidde (μm)
60	250
80	177
100	149
120	125
140	105

Tabel 19.2. Mesh size og maskevidde.

Eksempel 19.3

En mesh size på 100/120 svarer til en finere kornstørrelse end en mesh size på 80/100:

$$\text{mesh } 100/120 \approx 149 - 125 \mu\text{m}$$

$$\text{mesh } 80/100 \approx 177 - 149 \mu\text{m}$$

Med hensyn til karakterisering af bærefaser henvises i øvrigt til forhandlerkataloger, idet der ikke er nogen standard for området.

19.4.3 Stationær fase

Den stationære fase, der er flydende, coates på bærefasen, inden kolonnen pakkes.

Valg af den rigtige stationære fase er helt afgørende for en vellykket chromatografering.

Der er ingen sikker metode til det korrekte valg, men der er dog forskellige regler, man kan læne sig op ad.

Materialer til stationær fase

Der findes et stort udvalg af stationære faser, og det er ofte svært at finde rundt i betegnelserne, fordi handelsnavne og materialenavne blandes.

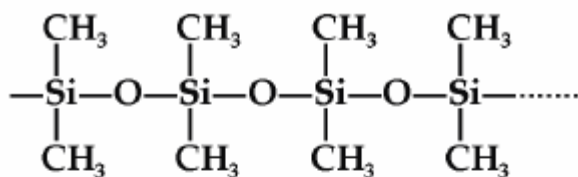
De to mest anvendte stationære faser er:

Stationær fase til GLC

- ▶ Siliconolie
- ▶ Polyethylenglycol.

Siliconolie

Siliconolie er opbygget af siloxan-kæder som vist i figur 19.9.



Figur 19.9. Siloxankæde.

Siliconerne sælges under mange handelsnavne, hvor et af de kendte er OV-serien.

Her øges den upolære siliconolies polaritet ved at substituere en stigende mængde af siloxan-kædens methylgrupper med de mere polære phenylgrupper, eller andre endnu mere polære grupper.

Polariteten angives med en talbetegnelse efter OV, hvor små endetal svarer til upolære kolonner og høje værdier til polære kolonner.

Type	Substituent	°C	Egnettil
OV-1	Ingen	100-350	aminer, aromater m.m.
OV-17	50 % phenyl	20-350	alkohol, aminosyrer, pesticider
OV-101	Ingen	50-350	alkaloider, aromater, estere
OV-210	3,3,3-trifluorpropyl	20-275	ketoner

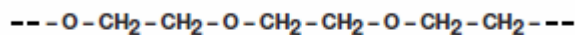
Tabel 19.3. OV-seriens egenskaber.

Tabel 19.3 viser nogle eksempler på stationært kolonnemateriale fra OV-serien.

Polyethylenglycol

Polyethylenglycol (PEG) er en anden meget udbredt stationær fase til GLC.

Polyethylenglycol er opbygget af polymeriseret ethylenglycol, (CH₂OH – CH₂OH), som vist i figur 19.10.



Figur 19.10. Polyethylenglycol, PEG.

Carbowax er det bedst kendte handelsnavn for PEG-materialer. Det fremstilles med forskellig kædelængde, dvs. forskellig molmasse. Kædernes molmasse angives i forbindelse med navnet, som vist i tabel 19.4.

Type	Molmasse	°C	Egnettil
Carbowax 400	280-420	10-100	lavere alkoholer
Carbowax 1540	1300-1600	50-175	alkohol, aldehyd, ketoner
Carbowax 20M	15000-20000	60-220	alle polære

Tabel 19.4. Carbowax-egenskaber.

PEG-kolonner er gode generelle kolonner til polære komponenter.

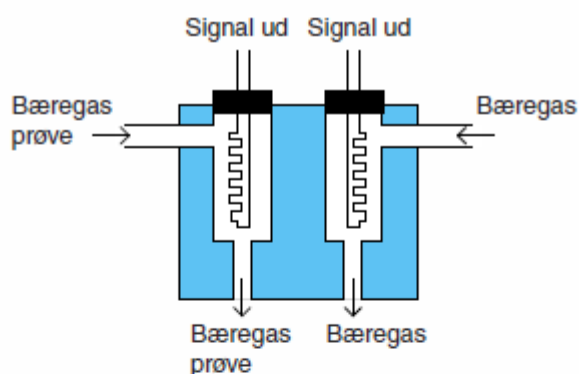
19.5.3 TCD

Den Termiske ledningsevne (Konduktivitet) Detektor, TCD, fungerer ved, at en glødetråd af wolfram er anbragt i strømmen af bæregas, som vist i figur 19.13.

Signalet skabes ved, at glødetrådets elektriske modstand varierer, afhængigt af om den er omgivet af ren bæregas, eller om der er blandet prøvekomponent sammen med gassen.

At trådens modstand varierer skyldes, at forskellige gasser har forskellig varmeledningsevne, og den elektriske modstand er afhængig af temperaturen.

For at opnå tilstrækkelig følsomhed skal der benyttes helium som bæregas, idet helium har en meget høj varmeledningsevne i forhold til andre gasser.



Figur 19.13. Termisk konduktivitetdetektor, TCD.

Mens der kun passerer ren helium omkring glødetråden, vil den således have en højere temperatur. Når en komponent passerer gennem detektoren, stiger glødetrådets temperatur, fordi den omgivende gas ikke leder varmen så hurtigt væk som helium.

For at opnå optimal stabilitet er der normalt to glødetråde i detektoren. Den ene har forbindelse til

kolonnen, mens den anden forsynes med helium uden om kolonnen og tjener som reference i målekredsen.

TCD-temperatur

Temperaturen i detektorblokken skal være så høj, at der ikke er fare for kondensation af komponenterne fra prøven. Den holdes normalt på 200-250 °C.

Det er indirekte glødetrådens temperatur, der måles, så det er vigtigt, at instrumentet kan levere en stabil strøm til glødetråden.

Glødetrådens temperatur indstilles ved at indstille strømmen gennem tråden.

TCD strømstyrke

Indstilles på 50-100 mA.

TCD anvendelse

TCD'ens glødetråd kan brænde over på samme måde som glødetråden i en elektrisk pære. Ved manuel regulering af strømstyrken er det derfor vigtigt ikke skrue højere op end de ønskede mA.

Med tiden bliver tråden slidt. Hvor længe den holder afhænger dels af bæregassens renhed og dels af, hvor korroderende prøverne virker.

Hvis detektoren begynder at udvise markant svagere respons, eller støjen øges, bør glødetråden udskiftes, da det kan skyldes, at glødetråden er ved at være meget slidt og måske omgivet af et isolerende korrosionslag, der nedsætter dens følsomhed.

Bæregas flowet

Detektoren er meget følsom over for variationer i flowet. Hvis systemet bliver ustabil, er det derfor en god idé at checke, om flowet er som ønsket.

Det er desuden vigtigt, at der aldrig sendes strøm gennem detektortråden, uden at der et heliumflow gennem detektorblokken, idet tråden uden flowet vil blive overophedet og hurtigt brænde over.

Fejlfinding

Nedenfor er listet fejl, der kan skyldes TCD-detektoren.

Ingen toppe

Hvis der kun optegnes en basislinje uden toppe efter en injektion, kan det blandt andet skyldes følgende forhold:

- ▶ Detektortråden brændt over (TCD)

Basislinjen kan ikke nulstilles

Hvis man ikke kan nulstille basislinjen på skrивeren, som man plejer, kan det skyldes:

- ▶ Detektortråden brændt over ved den ene af to detektorer (TCD)

Drift på basislinjen

Hvis basislinjen konstant driver til den ene eller anden side i forhold til den oprindelige nulstilling, kan det eventuelt skyldes:

- ▶ Slidt detektor (navnlig TCD)

Urolig basislinje

Hvis basislinjen tegnes meget ujævnt op, uden dog at drive til en af siderne, kan det skyldes:

- ▶ Slidt detektor (Navnlig TCD)

Spøgelsestoppe

Hvis der optræder ekstra toppe i et kromatogram, hvor man kender antallet af komponenter, kan det skyldes:

- ▶ Toppe fra vand (TCD)