

Die folgenden Aufgaben lehnen sich an Prüfungsaufgaben aus der Abschlussprüfung für Chemielaboranten in Baden-Württemberg (Teil II) an.

Die Aufgaben sind umgekehrt chronologisch sortiert

2021_Sommer AW4

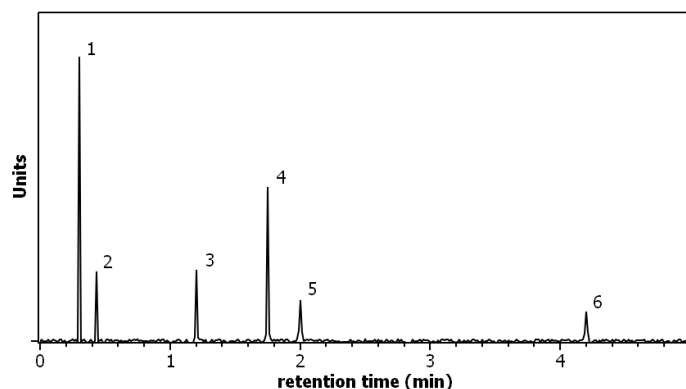
Acrolein ist das einfachste ungesättigte Aldehyd. Es bildet sich bei der Verbrennung und thermischen Behandlung von Lebens- und Genussmittel. Es ist einer der zahlreichen Stoffe, der für die krebserregende Wirkung von Tabakrauch verantwortlich ist.

- Geben Sie die Strukturformel und den systematischen Namen an.
- Acrolein eignet sich für die Untersuchung mittels GC. Begründen Sie mithilfe der Moleküleigenschaften.
- Die Quantifizierung kann mittels Headspace-Technik erfolgen. Beschreiben Sie das Prinzip und geben Sie einen entscheidenden Vorteil dieser Methode an.
- Eine Kalibrierlösung besitzt unter den gleichen Messbedingungen wie die Probelösung eine Massenkonzentration von 15,2 µg/mL. Sie erzeugt ein Signal von 1580 Flächeneinheiten.
 - Wie hoch ist die Massenkonzentration Acrolein in der Probelösung, wenn 1200 Flächeneinheiten gemessen werden?
 - Benennen Sie dieses Kalibrierverfahren möglichst präzise. Welche Bedingungen setzt es voraus?

2018_Winter: GC niedermolekularer Sauerstoffverbindungen in einer Hefeaufschlammung

Durch verschiedenartige Gärprozesse und Folgereaktionen finden sich in einer Hefesuspension alle 4 einwertigen Alkohole von C₁ bis C₃ und der Oxidationsprodukte des C₂- und des sekundären C₃-Alkohols aus. Alle diese 6 Produkte lassen sich per GC aus einer Aufschlammung nachweisen. (Ähnlich einer Aufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 2 für CL, Winter 2018)

- Geben Sie die Strukturformeln und die systematischen Namen der 6 Produkte an.
- Ordnen Sie den sechs Verbindungen jeweils einen Peak (1-6) zu. Hinweis: Bei der Trennung wurde eine tendenziell unpolare stationäre Phase benutzt.



- Die Probenauftragung erfolgt mittels Headspacetechnik und einem split von 1:100. Begründen Sie, weshalb diese Vorgehensweise hier geeignet ist.
- Beschreiben Sie das Detektionsprinzip in einem Flammenionisationsdetektor.
- Die Quantifizierung erfolgt mit der *einfachen Flächenprozentmethode (100%-Methode)*. Die 6 Peaks ergaben folgende Flächen: 1. 4550 AU 2. 4080 AU 3. 1251 AU 4. 2018 AU 5. 1597 AU 6. 2647 AU
- Berechnen Sie den Massenanteil der Komponente Nr. 4 im untersuchten Gasgemisch.
- Nennen Sie die Voraussetzungen die erfüllt sein müssen, um die einfache Flächenprozentmethode anwenden zu können.

2011_Sommer

Ein Amin soll mithilfe der GC bestimmt werden. Zuerst wird die Probe analysiert, wobei der interessierende Aminpeak eine Fläche von 1974 Flächeneinheiten entwickelt. In einem weiteren chromatografischen Lauf wird eine Kalibriersubstanz des gleichenamins mit $\beta(\text{Amin}) = 9,3 \mu\text{g/mL}$ injiziert. Die hierbei gemessene Fläche besitzt 2100 Flächeneinheiten. (*Ähnlich einer Aufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 2 für CL, Sommer 2011*)

- Wie heißt das hier genannte Kalibrierverfahren? Geben Sie auch 2 Fehlermöglichkeiten an, die mit diesem Verfahren auftreten können und erklären Sie kurz die Hintergründe.
- Berechnen Sie $\beta(\text{Amin})$ in der Probe.
- Zur Verfügung stehen 3 Kapillarsäulen mit folgenden stationären Phasen:
 - Polyethylenglykol (ein Polyether der aus 1,2-Ethandiol gebildet werden kann)
 - Kieselgel
 - Squalan (langkettiger Kohlenwasserstoff)Geben Sie ein Strukturformelausschnitt von Polyethylenglykol an. Erklären Sie weiterhin kurz den Aufbau von Kieselgel und benennen Sie vorkommende funktionelle Gruppen. Ordnen Sie schließlich die drei stationären Phasen nach steigender Polarität.
- Zeichnen Sie die Strukturformel von Isopropylamin (2-Propylamin) und entscheiden Sie, ob es sich um ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin handelt.
- Warum können Aminosäuren nicht mit der GC getrennt werden. Mit welchem chromatografischen Verfahren können sie stattdessen getrennt werden?

2010_2011_Winter: Ethanol mittels GC

In einer wässrigen Probe soll der Ethanol-Gehalt mittels GC ermittelt werden. (*Ähnlich einer Aufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 2 für CL, Winter 2011/2011*)

- Geben Sie die wesentlichen Bauteile eines Gaschromatographen schematisch wieder.
- Ist im vorliegenden Fall der Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder der Flammenionisationsdetektor besser geeignet? Begründen Sie!
- 250 μL Ethanol werden in einem 20 mL-Messkolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. 300 μL dieser Lösung werden mit 100 μL einer Dioxankalibrierlösung (Volumenkonz. = 5 $\mu\text{L/mL}$) versetzt. Die entstandene Lösung wird als Referenzlösung verwendet. 300 μL der wässrigen Probe wurden mit 100 μL der Dioxankalibrierlösung versetzt. Die entstandene Lösung wird als Probelösung verwendet. Welches Volumen Ethanol befindet sich in 300 μL der Probe?

Nach Einlass in den GC ergaben sich folgende Peakflächen:

Referenzlösung		Probelösung	
Substanz	Peakfläche	Substanz	Peakfläche
Dioxan	14193	Dioxan	18457
Ethanol	26487	Ethanol	31042

2008_2009_Winter: GC Bodenprobe

3.2. GC einer Bodenprobe

Eine Bodenprobe wird mittels GC analysiert. (*Ähnlich einer Aufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 2 für CL, Winter 2008/2009*)

- Welche Eigenschaften muss allgemein ein Analyt haben um mit der GC untersucht werden zu können?
(auch 2021_Sommer AW4)
- Nennen Sie die beiden Trennprinzipien die bei der Trennung zur Anwendung kommen.
- Wie könnte man eine verschmutzte feste Bodenprobe für die GC aufbereiten?

- d) Erklären Sie die Funktionsweise eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors
- e) Ordnen Sie folgende drei Substanzen nach steigender Retentionszeit an und geben Sie die Begründung an:
1-Chlorpropan, 1-Chlorpentan, 1-Chlordecan
- f) Welche Möglichkeiten stehen dem Experimentator zur Verfügung um das Gemisch Basisliniengetrennt und in kleinstmöglicher Analysenzeit zu chromatographieren?

2007_Sommer: GC eines Alkangemisches

Eine Mischung aus n-Pentan, n-Hexan, 2-Methylpentan und 2,2-Dimethylbutan wird mittels GC aufgetrennt.

(Ähnlich einer Aufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 2 für CL, Sommer 2007)

- a) Geben Sie die Strukturformeln an und ordnen Sie die passenden Siedepunkte zu (incl. Erklärung): 36 °C, 50 °C, 60 °C, 69 °C,
- b) Geben Sie eine geeignete Trenntemperatur bei einer isothermen Trennung mittels GC an und begründen Sie! Zeichnen Sie ein beschriftetes Chromatogramm.
- c) Bei einem zweiten chromatographischen Lauf soll mit einem linearen Temperaturprogramm gearbeitet werden. Geben Sie eine geeignete Anfangs- und Endtemperatur an. Zeichnen Sie ein beschriftetes Chromatogramm für diesen zweiten Lauf.

2006_Sommer: GC von Alkanen

(Ähnlich einer Aufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 2 für CL, Sommer 2006)

Ein n-Alkan-Gemisch wird mittels GC bei einer bestimmten Trenntemperatur getrennt. Es ergeben sich nach folgenden Retentionszeiten die Peaks (in Klammern jeweils Sdp. des Reinstoffs):

C₁₅: 333 Sek. (Sdp: 270 °C); C₁₆: 420 Sek. (Sdp: 287 °C); C₁₇: 554 Sek. (Sdp: 302 °C); C₁₈: 731 Sek. (317 °C)

- a) Nach welchem Kriterium erfolgt die Trennung hauptsächlich?
- b) Schlagen Sie eine geeignete Trenntemperatur vor und begründen Sie!
- c) Welche Nachteile ergeben sich bei der Benutzung einer konstanten Trenntemperatur im Vgl. zu einem Temperaturprogramm?
- d) Erläutern Sie Funktionsweise eines Flammenionisationsdetektors (FID).
- e) Ein Gasgemisch besteht aus H₂, Tetrachlormethan, CO und Trichlormethan und wird über eine GC-Anlage mit FID aufgetrennt. Aus wie vielen Peaks besteht das Chromatogramm?

Lösungshinweise zu den Aufgaben

Hier sind bei vielen Aufgaben nur Lösungshinweise angegeben.

2021_Sommer_AW4

- 2-Propenal. $H_2C=CH-CHO$
- niedriger Sdp. unzersetzt in die Gasphase überführbar bzw. schon gasförmig. nur geringe zwischenmolekulare WW, da keine H-Brücken und nur geringe Dipol-Dipol-WW (incl. vdW-WW)
- Ein GC-Vial wird mit fester oder flüssiger Probe befüllt und auf höherer Temperatur thermostatiert. Nach Einstellung der Phasengleichwichte (Gasphase \rightleftharpoons kondensierte Phase) durchsticht eine Nadel das Septum und zieht eine Probe aus der Gasphase. Vorteil: Häufig direkt mit dem Material/Probe durchführbar, ohne aufwändige Extraktion/Probenaufarbeitung.
- Dreisatz: $\beta(\text{Acrolein}) = 11,54 \mu\text{g/mL}$.
- Es wird bei dieser externen Einpunktkalibrierung vorausgesetzt, dass das chromatographische System (incl. Detektor) linear auf die Analytkonzentration anspricht und der Blindwert idealerweise 0 Flächeneinheiten erzeugt, d.h. eine Probe die kein Acrolein enthält, liefert das Signal von 0.

2018_Winter: GC niedermolekularer Sauerstoffverbindungen in einer Hefeaufschlammung

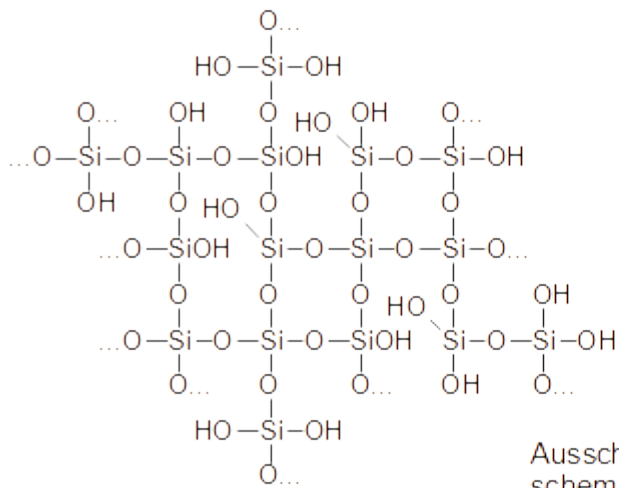
- Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol (ein sekundärer Alkohol!), Ethanal (Acetaldehyd) und Propanon (Aceton)
- Auf tendenziell unpolaren Säulen erfolgt die Trennung i.d.R. nach Flüchtigkeit (hoher Dampfdruck). Je höher die Flüchtigkeit, desto tiefer der Siedepunkt und desto kürzer die Retentionszeit.
Also folgt: Methanol < Ethanol < Propan-2-ol < Propan-1-ol. In diese Reihung müssen jetzt noch Propanon und Ethanal einsortiert werden. Beide besitzen niedrigere Siedepunkte als die Alkohole mit der gleichen C-Zahl, denn diese beiden Verbindungen können keine H-Brücken untereinander ausbilden. Nun muss man aber überlegen, ob Ethanal direkt vor Ethanol kommt, oder sogar vor Methanol. Entweder man schaut im Tabellenbuch nach den Sdp. oder man weiß, dass Ethanal gerade so bei Raumtemperatur kocht und deshalb im Kühlschrank aufbewahrt wird! Also hat es einen tieferen Siedepunkt als Methanol und erscheint im Chromatogramm zu aller erst. Ein Blick ins Tabellenbuch verrät auch, dass Propanon (56°C) vor Ethanol (76°C) siedet und damit auch die höhere Flüchtigkeit besitzt. Insgesamt gilt also folgende Peak-Zuordnung:
1. Ethanal 2. Methanol 3. Propanon 4. Ethanol 5. Propan-2-ol 6. Propan-1-ol
- Wegen der komplizierten Matrix (z.B. Proteine, Zellbestandteile, Lipide) würde man Gefahr laufen, durch die hohe Temperatur die Säule zu beschädigen, weil z.B. Stoffe sich dort zu hartnäckigen Feststoffen zersetzen (Wie angebrannte Lebensmittel in Töpfen!). So ist es sinnvoll nur die leicht flüchtigen Ausgasungen der Aufschlammung zu analysieren. Damit die Säule nicht überladen wird, d.h. zu viel Trenngemisch aufgetragen wird, wird durch das Splitverhältnis nur ein kleiner Bruchteil aufgetragen.
- siehe Unterlagen. Alles was gut brennt, kann mit diesem Detektor gut detektiert werden. Schlecht detektiert werden die schlecht oder gar nicht brennbaren hochhalogenierten Lösungsmittel (z.B. Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff etc.)
- Summe der Flächeneinheiten: 16143. 2018 sind 12,5% davon. $\Rightarrow w(\text{Komponente}_4) = 12,5\%$.
- Der Detektor muss alle (nur so ist Flächensumme berechenbar) Komponenten und diese auch noch gleich empfindlich detektieren.

a) Es handelt sich um eine *externe Standardisierung*. Fehlermöglichkeiten die dabei auftreten sind, dass bei den beiden chromatographischen Läufen nicht exakt die gleiche Menge/Volumen Probe injiziert wurden – auch Autosamplern haben eine begrenzte Reproduzierbarkeit. Weiter kann die Detektorempfindlichkeit von Lauf zu Lauf (leicht) variieren. Beide Fehlerquellen führen dazu, dass die Flächeninhalte aus beiden Läufen nur bedingt verglichen werden können. Proportionalitätsbeziehungen die durch Vergleich gezogen werden, sind nur bedingt gültig.

b) $2100 \text{ FE} \hat{=} 9,3 \text{ } \mu\text{g/mL}$
 $1974 \text{ FE} \hat{=} x \text{ } \mu\text{g/mL} \quad \Rightarrow x \approx 8,7 \text{ } \mu\text{g/mL} \approx \beta(\text{Amin})$

c) Polyethylenglykol: ...O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-...

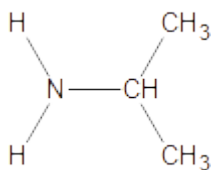
Bei Kieselgel handelt es sich um festes Material das z.B. aus Kieselsäure, Si(OH)₄, durch fortgesetzte Kondensationsreaktionen gewonnen werden kann. Es entstehen also sehr viele Si-O-Si-Gruppen (Siloxangruppen). Es existieren jedoch, da die Reaktion nicht 100% abläuft noch Si-OH-Gruppen (Silanolgruppen).



Ausschnitt aus Kieselgelstruktur (stark schematisch) - in Wirklichkeit 3-dimensional

steigende Polarität: Squalan < Polyethylenglykol < Kieselgel

d)



Es handelt sich um ein primäres Amin, da am N-Atom nur ein Alkylrest gebunden ist.

e) Aminosäuren sind salzartige Stoffe die im Kristall vollständig (Zwitterion) und in der Lösung überwiegend ionisch vorliegen. Sie können daher nicht ohne Zersetzung in die Gasphase gebracht werden. Aminosäuren können gut mit der DC aufgetrennt werden.

a) [siehe Unterlagen]

b) Ethanol brennt und ist deshalb gut mit dem FID zu detektieren. Gegen den WLD spricht seine geringere Empfindlichkeit.

c) Dioxingehalt (S) in Probe und Standardlösung: 0,5 μL . Zwar wird nicht die gesamte Probe aufgetragen, aber das gleiche Probenvolumen bei der Referenz und Probe, so dass sich diese beiden Volumen wegekürzen.

Ethanolgehalt (X) in der Kalibrierlösung: $250 \mu\text{L} \cdot (0,3\text{mL}/20 \text{ mL}) \approx 3,75 \mu\text{L}$

$$\frac{\text{Konz.verhältnis (X/S) in Probe}}{\text{Konz.Verhältnis (X/S) in Referenz}} = \frac{\text{Signalverhältnis(X/S) in Probe}}{\text{Signalverhältnis(X/S) in Referenz}}$$

$$\frac{\frac{x}{0,5\mu\text{L}}}{\frac{3,75\mu\text{L}}{0,5\mu\text{L}}} = \frac{\frac{31042}{18457}}{\frac{26487}{14193}} \Rightarrow x \approx 3,38\mu\text{L EtOH}$$

2008_2009_Winter: GC Bodenprobe

- a) Er muss unzersetzt in die Gasphase überführbar sein.
- b) **Adsorptionschromatographie:** Liegt dann vor, wenn es sich bei der stationären Phase um einen Feststoff handelt. Es handelt sich also um Verteilungsgleichgewichte die zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase auftreten. Häufig in der GC verwendete Adsorbentien: Aktivkohle, Kieselgel, Aluminiumoxid. Die Auftrennung erfolgt hierbei aufgrund von Adsorptionsgleichgewichten (Bindung der Analyten an das feste Material: **Adsorption**. Lösen der Bindung: **Desorption**). Für die Adsorption sind dieselben chemischen Kräfte verantwortlich wie bei der Verteilungschromatographie: van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen permanenter Dipole. H-Brückenbindungen.
- Verteilungschromatographie:** Beruht auf Verteilungsgleichgewichten zwischen zwei flüssigen Phasen. Die theoretische Grundlage für die Gleichgewichtseinstellung liefert das NERNST'sche Verteilungsgesetz. Beide Trennprinzipien treten in der Praxis immer gemeinsam auf, jedoch können die Anteile unterschiedlich hoch ausfallen. Man spricht von einer „Adsorptionschromatographie“, wenn die Adsorptionsgleichgewichte dominierend sind.
- c) z.B. Filtration der Probe und ggf. anschließende Extraktion des Analyten in ein anderes Lösungsmittel. Weitere Möglichkeit: Headspace-Technik.
- d) [siehe Unterlagen]
- e) Wenn man davon ausgeht, dass sich die Retentionsreihenfolge nach den Siedepunkten richtet gilt: von links nach rechts steigende Retentionszeit: 1-Chlorpropan < 1-Chlorpentan < 1-Chlordecan. Grund für diese Reihenfolge sind, dass mit länger werdendem Alkylrest die van-der-Waals-Kräfte immer größer werden. Dies hat seine Ursache darin, dass sich in längeren Resten leichter spontane und induzierte Dipole ausbilden können.
- f)
- Variation der Trenntemperatur: Höhere Temperatur liefert kürzere Trennzeiten, allerdings ist die Auflösung u. U. schlechter. Eine Optimierung ist mit einem Temperaturprogramm möglich.
 - Variation der stationären Phase: z.B. anderes Säulenmaterial, andere Körnung

2007_Sommer: GC eines Alkangemisches

a) n-Pentan: 36 °C, niedrigster Sdp, da kleinste der Verbindungen => geringere vdW-Kräfte zwischen den Molekülen

Bei den drei C₆H₁₄-Isomeren hängt der Sdp vom Verzweigungsgrad ab. Je verzweigter die Alkanmoleküle bei gleich bleibender Summenformel sind, desto niedriger ist der Sdp, da dann die Moleküle eher kugelförmig gebaut sind und nicht mit größeren Moleküloberflächen aneinander liegen. So fallen die vdW-Kräfte nur kleiner aus. =>

Dimethylbutan: 50 °C; 2-Methylpentan: 60 °C, n-Hexan: 69 °C

b) Die Temperatur muss knapp unterhalb von 36 °C, z.B. bei 32 °C. Wäre sie höher als 36 °C, würde die erste austretende Komponente überhaupt keine Netto-Retentionszeit besitzen, sondern mit dem Trägergas gerade durchströmen.

c) Auch bei Verwendung eines Temperaturprogramms beginnt man mit einer Temperatur knapp unterhalb des Siedepunkts der flüchtigsten Substanz (also z.B. 32 °C). Die Temperatur lässt man während dem Lauf auf z.B. ca. 75 °C steigen, also auf eine Temperatur die überhalb des höchsten Siedepunkts liegt. Dadurch wird sichergestellt, dass keine Reste auf der Säule bleiben. Insgesamt ist das Chromatogramm optimiert. Die Peaks liegen näher zusammen, die Gesamttrennzeit ist deutlich kürzer als bei isothermer Trennung.

2006_Sommer: GC von Alkanen

a) nach Siedepunkten

b) Häufig wird als konstante Trenntemperatur eine gewählt, die knapp unterhalb des Siedepunkts des niedrigst-siedenden Analyten liegt. Hier wären also ca. 260 °C. Zu hohe Temperaturen bei denen mehrere Analyte schon gasförmig vorliegen, würden dazu führen, dass diese Analyte nicht mehr sauber getrennt werden. Eine zu niedrige Trenntemperatur würde die Analysezeit unnötig verlängern.

c) Die Gesamttrennzeit ist unnötig lange. Die Peaks zu längeren Retentionszeiten werden breiter.

d) siehe Unterlagen

e) H₂ ergibt keinen separaten Peak. Zwar ist die Substanz brennbar, allerdings entspricht sie dem Brenngas des FIDs. Tetrachlormethan ist als perchloriertes Alkan (alle H-Atome durch Cl ersetzt) nicht brennbar/ionisierbar. => kein Peak

CO: brennbar, allerdings nur schwacher Peak.

Trichlormethan: brennbar => Peak.

Es ergeben sich insgesamt also nur 2 Peaks.