

CHROM. 10,896

## Note

---

### Anwendung von Kapillarsäulen-Gaschromatographie-Massenspektrometrie bei der Photolyse von Gasen

E. HAMER

*Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, Postfach 7733, D-775 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen am 12. Dezember 1977)

Wegen ihrer hohen Auflösung haben sich in den letzten Jahren zunehmend Kapillarsäulen gegenüber gepackten Säulen durchgesetzt<sup>1</sup>. Die besseren Eigenschaften von Kapillarsäulen können nicht nur zu einer besseren Trennung, sondern auch zu kürzeren Analysenzeiten ausgenutzt werden. Yabumoto und VandenHeuvel<sup>2</sup> untersuchten kürzlich, welche Einstellungen und welche Länge der Kapillarsäulen als optimaler Kompromiss zwischen guter Auflösung und kurzer Analysenzeit zu wählen sind.

Bei der Analyse von photolytisch erzeugten Gasgemischen im Bereich von 1 Torr treten neben die Forderung nach genügender Auflösung und kurzer Analysenzeit noch weitere Kriterien. Das zu analysierende Gasgemisch besteht meistens sowohl aus schwer flüchtigen Substanzen, als auch aus extrem leicht flüchtigen Gasen, wobei alle Komponenten möglichst mit einem Gaschromatogramm analysiert werden sollen. Hinzu kommt die Forderung nach einer quantitativen Analyse, sowie nach ausreichender Empfindlichkeit zur Aufnahme von Massenspektren. Die bekannten Nachteile von Glas-Kapillarsäulen, nämlich hoher Preis bzw. schwierige Herstellung, komplizierter Säulenwechsel, sowie geringe Belastbarkeit, sind bei der Analyse von Gasgemischen nicht gravierend, da eine einzige optimal eingesetzte Säule für die meisten Probleme ausreicht und da weiterhin wegen der zur Verfügung stehenden kleinen Gasmengen Überlastung kaum auftritt. Auf der anderen Seite scheint für die nächste Zeit ein Bedarf von entsprechenden Analysensystemen gegeben zu sein, da sowohl die Entwicklung der Theorie der strahlungslosen Prozesse<sup>3</sup> als auch neue experimentelle Entwicklungen (z.B. Laserphotochemie im UV und im IR<sup>4</sup>) neue Impulse für photochemische Untersuchungen von Molekülen in der Gasphase bei niederen Drücken gegeben haben.

### EXPERIMENTELLES

Das System besteht im wesentlichen aus einem Gaschromatographen (Carlo Erba 2300), ausgerüstet mit einer 50 m Glas-Kapillare Ucon LB 550 (Fa. H. & G. Jaeggi, Trogen, Schweiz) und einem direkt gekoppelten Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMG 301). Zur Kopplung ist eine 30 cm lange Pt-Ir-Kapillare verwandt, welche auf der einen Seite direkt in den Ausgang der Glas-Kapillare gesteckt ist und auf der anderen Seite in eine Glasdüse führt, die die Gase direkt in die Ionenquelle leitet. Die Kopplungsstelle zur Glas-Kapillare ist mit Trägergas (Helium)

gespült, während die Kopplungsstelle zum Massenspektrometer differentiell gepumpt wird. Die Verwendung eines einstufigen Jet-Separators erwies sich in Kombination mit einer Glas-Kapillare als ungünstiger. Der Gaseinlass geschieht über eine Metall-PTFE-Gasschleife mit Probenvolumina von 1, 2, 3, 6 oder 10 ml. Der 10-ml Einlass bewirkt eine deutliche Linienverbreiterung, welche aber sogar von Vorteil sein kann, wenn das Massenspektrum von einzelnen gaschromatographischen (GC) Peaks mit Hilfe eines UV-Schreibers aufgenommen werden soll. Zur Auftrennung von extrem leicht flüchtigen Gasen kann eine Vorsäule wahlweise vor Splitter und Kapillarsäule geschaltet werden.

Wie die folgenden Beispiele zeigen, liegt der besondere Vorteil des Massenspektrometers als GC-Detektor darin, dass je nach Bedarf verschiedenartige Betriebsweisen gewählt werden können. Bei Detektierung auf einer festen Masse hat man einen selektiven Detektor, bei Nachweis auf allen Massen (integrales Spektrum) einen integralen Detektor. In besonderen Fällen (z.B. weitere Auftrennung nicht aufgelöster Peaks) ist die Möglichkeit gegeben, gleichzeitig auf bis zu vier verschiedenen Massen zu registrieren. Diese 4-Kanal-Registrierung wurde durch schnelles Umschalten (20 Hz) von vier Registriermassen und anschließende elektronische Verarbeitung erreicht. Die Nachweis-Empfindlichkeit des Systems liegt bei 0.1 mTorr (z.B. 1 ng Stickstoff in 6 ml Einlassvolumen).

## ERGEBNISSE

Im folgenden wird anhand von Beispielen gezeigt, wie durch Ausnutzung der möglichen Betriebsarten des geschilderten GC-Massenspektrometrie (MS)-Systems verschiedenartige Trenn- und Identifizierungsprobleme gelöst werden. Es handelt sich jeweils um Gasgemische, die durch photochemische Zersetzung von Molekülen bei etwa 1 Torr entstanden sind. In jedem Fall wurde die Glas-Kapillarsäule, Ucon LB 550, benutzt. Die aus den Abbildungen ersichtliche Temperaturprogrammierung war jeweils entscheidend für eine kurze Analysenzeit.

Fig. 1 zeigt die Zersetzungsprodukte von cyclo-Heptanon und von cyclo-Pentanon, die bei der Bestrahlung mit UV-Licht entstehen<sup>5-7</sup>. Im Fall A konnte für das cyclo-Heptanon eine selektive Registrierung auf Masse 41 gewählt werden, da alle Produkte (mit Ausnahme von CO) ein Massenfragment 41 besitzen. Bei dieser Art der Registrierung wird ein gutes Signal-Rauschverhältnis erreicht, da störende Massen (wie z.B. Luft oder Wasser) keinen Einfluss haben können. Wenn, wie im Beispiel B, die Empfindlichkeit nicht so gross sein muss, genügt die integrale Registrierung.

In Fig. 2 sind die Zersetzungsprodukte von Thiophosgen getrennt. Die Identifizierung geschah mittels Massenspektren als auch mittels Vergleichssubstanzen<sup>8</sup>. Integrale Registrierung ist notwendig, da sich kein gemeinsames Massenfragment für alle Substanzen finden lässt.

Fig. 3 ist ein Beispiel für die Photolyse von Dimethylnitrosamin<sup>9</sup>. Neben einer Polymerisation, deren Produkte im Gaschromatogramm natürlich nicht sichtbar sind, entstehen hauptsächlich leicht flüchtige Gase ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ), die durch die Kapillarsäule auch bei tiefen Temperaturen ( $-20^\circ$ ) nicht aufgetrennt werden. Dies gelingt aber, wie in Fig. 3B demonstriert ist, durch Vorschalten einer Vorsäule. Normalerweise können gepackte Adsorptionssäulen und Glas-Kapillaren nicht in

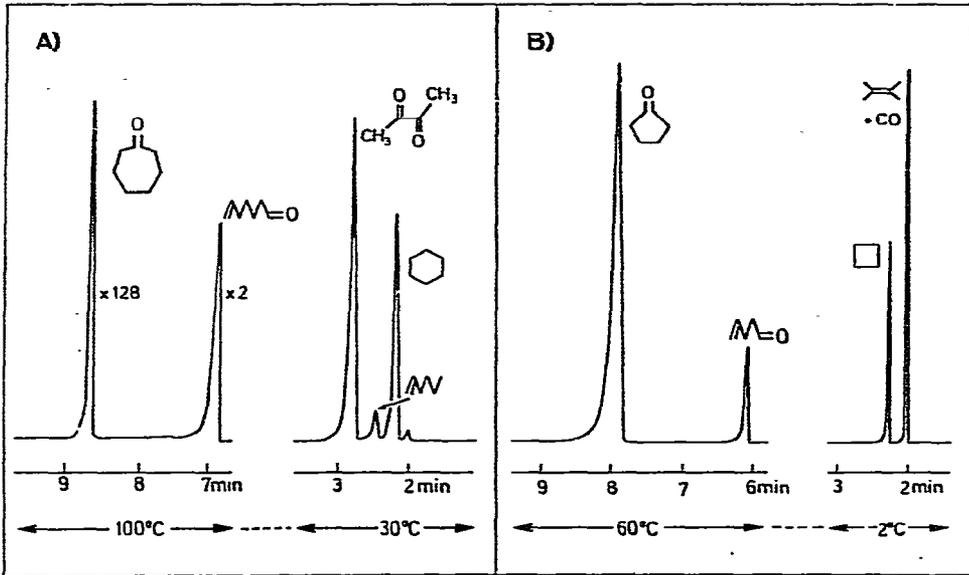


Fig. 1. Photochemische Zersetzung von zyklischen Ketonen. (A) 1 Torr cyclo-Heptanon, Biacetyl ist als Quenchsubstanz zugemischt (vgl. Lit. 7), 2 h bestrahlt mit  $313 \pm 5$  nm, 200 W Hg-Lampe; GC, 50 m Ucon LB 550, Vordruck 2.0 kg/cm<sup>2</sup>, Splitter 1:4; MS, selektive Registrierung auf Masse 41. (B) 2 Torr cyclo-Pentanon, 10 min bestrahlt mit 200 W Hg-Lampe; GC, 50 m Ucon LB 550, Vordruck 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, Splitter 1:5; MS, integrale Registrierung auf Massen grösser als 25.

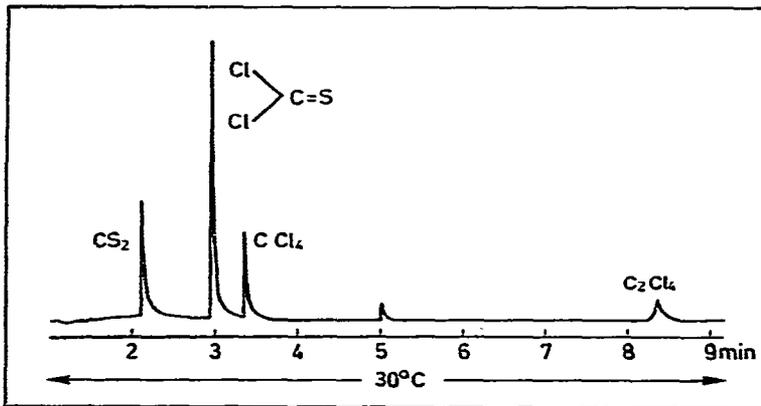


Fig. 2. Photochemische Zersetzung von Thiophosgen. 1 Torr Thiophosgen, 200 min bestrahlt mit  $271 \pm 2.5$  nm, 150 W Xe-Lampe; GC, 50 m Ucon LB 550, 2 kg/cm<sup>2</sup> Vordruck, Splitter 1:10; MS, integrale Registrierung auf Massen grösser als 33.

Serie geschaltet werden, da beide Säulen unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten verlangen. Die Anpassung kann aber unter Verlust von Empfindlichkeit durch Einstellung des in jedem Fall vor der Kapillarsäule vorhandenen Splitters trotzdem erreicht werden.

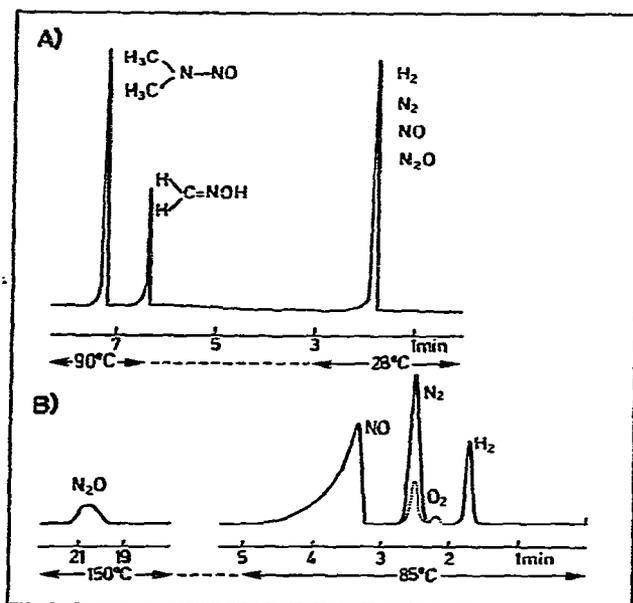


Fig. 3. Photochemische Zersetzung von Dimethylnitrosamin. (A) 2.5 Torr Dimethylnitrosamin, 15 min bestrahlt mit 200 W Hg-Lampe; GC, 50 m Ucon LB 550, Vordruck 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, Splitter 1:5; MS, integrale Registrierung auf Massen grösser als 27. (B) 2.5 Torr Dimethylnitrosamin, 15 min bestrahlt mit 200 W Hg-Lampe, Probe auf -70°. GC, 2 m Molekularsieb 5A, 1/4 in., 60-80 mesh, Druckdifferenz über Vorsäule ca. 0.2 kg/cm<sup>2</sup>, Durchfluss 40 ml/min, Splitter 1:20; MS, integrale Registrierung auf Massen grösser als 27 (H<sub>2</sub> wurde selektiv auf Masse 2 detektiert). Der Luftanteil ist gepunktet eingezeichnet. NO zeigt infolge seiner Wechselwirkung mit dem Molekularsieb starkes Tailing.

In Fig. 4 ist anhand der Zersetzungsprodukte von 2,5-Dimethyl-cyclo-Pentanon demonstriert, wie die Mehr-Kanal-Registrierung eingesetzt werden kann, um im Gaschromatogramm nicht aufgelöste Peaks weiter aufzutrennen. Dies gelingt für den nicht aufgelösten CO-Propen-Peak mit Hilfe der Massen 27 bzw. 28.

*Cis-trans*-Dimethylcyclobutan sowie *cis-trans*-4-Heptenal werden aufgetrennt. *Cis-trans*-Dimethyl-cyclo-pentanon werden entweder nicht aufgelöst oder es existiert nur eine isomere Form.

#### SCHLUSSBEMERKUNG

Die gezeigten Beispiele demonstrieren, dass mit dem beschriebenen GC-MS-System alle qualitativen analytischen Probleme, die bei der Gasphasenphotolyse im Bereich von 1 Torr auftreten, weitgehend gelöst werden können. Ebenso sind quantitative Messungen, z.B. Bestimmung von photochemischen Quantenausbeuten unter genau definierten Bedingungen möglich<sup>7,10</sup>. Die Anwendung von Kapillarsäulen erweist sich als ideal für die Gasphasenanalytik bei niederen Drücken. Kurze Analysenzeiten werden insbesondere durch eine geeignete Temperaturprogrammierung erreicht. Die verschiedenen Registrierarten machen das Quadrupolmassenspektrometer zu einem empfindlichen Detektor und zu einem guten Hilfsmittel bei der Identifizierung der Substanzen.

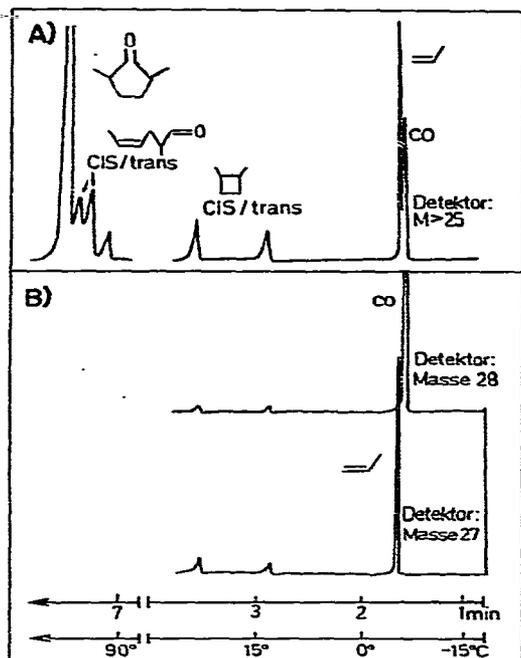


Fig. 4. Photochemische Zersetzung von Dimethyl-cyclo-Pentanon. (A) 2 Torr Dimethyl-cyclo-Pentanon, 30 min bestrahlt mit  $313 \pm 5$  nm, 200 W Hg-Lampe; GC, 50 m Ucon LB 550, Vordruck 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, Splitter 1:5; MS, integrale Registrierung auf Massen grösser als 25. (B) Gleichzeitige Registrierung auf den Massen 27 und 28 zur Auftrennung von CO und Propen.

#### DANK

Herrn Prof. J. Robert Huber und meinen Kollegen der Arbeitsgruppe danke ich für die Unterstützung und Zusammenarbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat den Aufbau der Apparatur finanziell gefördert.

#### LITERATUR

- 1 R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich, 1975.
- 2 K. Yabumoto und W. J. A. VandenHeuvel, *J. Chromatogr.*, 140 (1977) 197.
- 3 K. F. Freed, *Topics Curr. Chem.*, 31 (1972) 105.
- 4 S. Speiser und S. Kimel, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 437.
- 5 A. T. Blades, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2269.
- 6 H. M. Frey und G. N. Mautner, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 10 (1974) 1299.
- 7 E. Hämer und J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, (1978) in press.
- 8 Na Peng Bo, FB Chemie, *Dissertation*, Universität Konstanz, 1978.
- 9 G. Geiger, E. Hämer und J. R. Huber, zur Veröffentlichung vorgelegt.
- 10 J. R. Huber und D. Kumar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80 (1976) 536.