

4 Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie unterscheidet man zwei Typen: die Gas-Fest-Chromatographie und die Gas-Flüssig-Chromatographie (GC; engl.: gas-liquid chromatography, GLC). Letzteres Verfahren wird am häufigsten benutzt. Die stationäre Phase besteht aus einer nichtflüchtigen Flüssigkeit auf einem inerten Festkörper in einer gestreckten oder spiralförmig aufgerollten Säule aus Stahlrohr oder Glas von einer Länge von 1-5 m (bei Kapillarsäulen bis zu 100 m) und einem Durchmesser von 0,1-5 mm. Die mobile Phase besteht aus einem Trägergas (N_2 , He, Ar oder CO_2), das mit einer Flußrate von wenigen ml/min durch die Säule strömt. Durch Teilung des Gasstroms (split) hinter dem Injektor kann die Konzentration später austretender Verbindungen auf der Säule variiert werden. Die Probe (von Gasen 1-10 ml, von Flüssigkeiten bzw. Lösungen 0,1-10 μ l) wird über eine Membran in ein Injektorsystem oder direkt auf die Säule (on-column chromatography) gespritzt und verdampft. Die Temperatur wird dann entweder nahe dem Siedepunkt konstant gehalten oder zur Verbesserung der Trennung von Substanzen mit unterschiedlichem Siedepunkt nach einem speziell der Probenzusammensetzung angepaßten Temperaturprogramm variiert. Der Dampfdruck beträgt mindestens 10 torr. Am Ende der Säule werden die austretenden Verbindungen mittels eines angeschlossenen Detektorsystems quantifiziert und eventuell auch identifiziert.

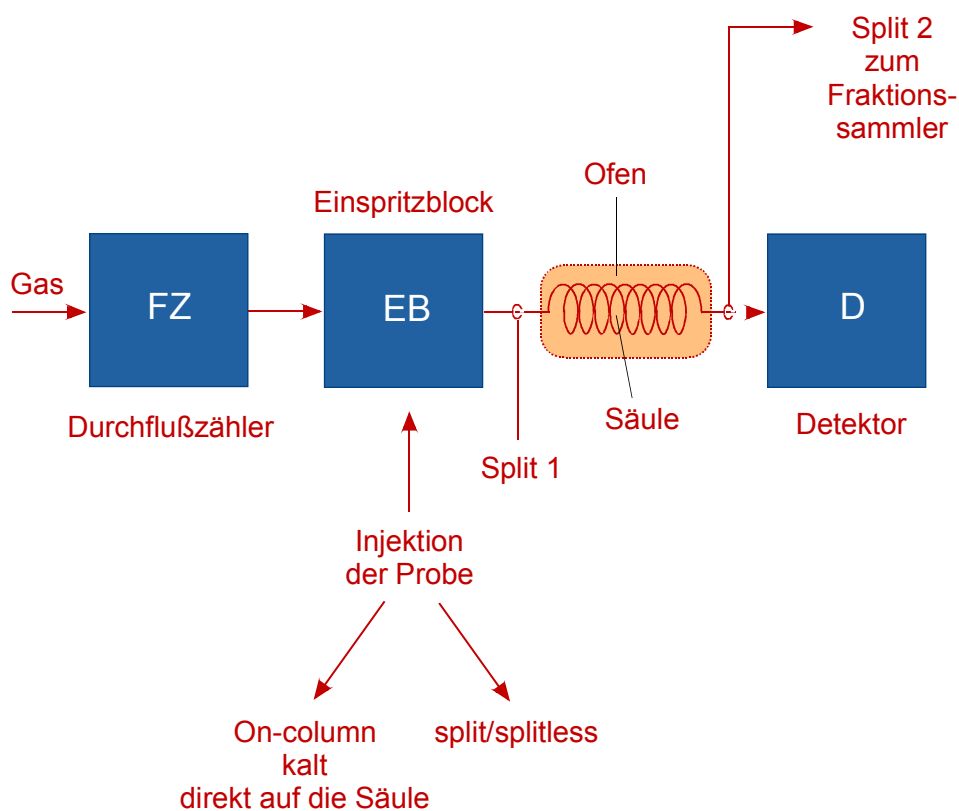


Abb. 4.1: Schema eines gaschromatographischen Systems

4.1 Injektionssysteme

Der Injektor dient zur Aufbringung der Substanz auf die Säule in gasförmigem Zustand und besteht entsprechend aus einem geheizten Verdampfungsrohr mit einem Zufuhrsystem für das Trägergas, einem Septum für die Injektion und einem Dichtungsteil für den Anschluß an die Säule. Die Verdampfungstemperatur sollte um mindestens 50 °C höher sein als der Siedepunkt der schwerflüchtigsten Komponente des Probengemisches; normalerweise liegt sie zwischen 200 und 230 °C. Dagegen wird bei On-Column-Injektion die unverdampfte Probe bei relativ niedriger Temperatur (60 °C oder darunter) mit einer sehr dünnen Nadel über ein Ventilsystem direkt in den Anfang der Kapillarsäule gespritzt. Erst danach wird der Injektionsbereich kontinuierlich aufgeheizt, so daß die Verbindungen je nach Siedepunkt nacheinander verdampfen. Dies dient nicht nur der Vortrennung von Verbindungen mit unterschiedlicher Flüchtigkeit, sondern vermindert auch die Zersetzung thermolabiler Substanzen im Injektor. Bei Split-Injektoren wird über ein zusätzliches Ventil ein Teil der aufgegebenen Probe vor der Säule wieder aus dem Injektor gespült, so daß geringere Probenmengen auf die Säule gelangen. Bei der Spurenanalytik kann das allerdings zu Verlusten von Spurenkomponenten führen, und bei quantitativen Bestimmungen ist der systematische Fehler durch Diskriminierung unterschiedlich flüchtiger Verbindungen höher als bei ungeteilter Aufgabe. Das Splitverfahren ist vor allem geeignet, um die Säule durch Vortrennung zu entlasten, wenn früh eluierende Spurenkomponenten mit später eluierenden, hochkonzentrierten Anteilen im gleichen Gemisch vorliegen. Die Direkteinspitzung von gasförmigen Proben, die mit einer gasdichten Spritze aus dem Dampfraum (head-space) über einer Lösung oder aus einem Gasreaktor entnommen werden, erfolgt über spezielle Probenschleifen, aus denen die Proben ventilgesteuert über eine Transferline in die Säule überführt werden.

4.2 Säulen

Gaschromatische Säulen bestehen aus rostfreiem Stahl, Glas, Quarz oder Teflon und sind meistens zu Spiralen mit einem Durchmesser von 10-30 cm aufgerollt. Die Länge reicht von weniger als 2 m bis zu mehr als 100 m. Bei gepackten Säulen liegt die stationäre Phase als dünner Flüssigkeitsfilm auf einem feinverteilten, inerten, festen Träger adsorbiert vor, der die flüssige Phase stabilisiert und durch die feine Verteilung die Oberfläche vergrößert. Der ideale Träger besteht aus kleinen, einheitlichen, kugelförmigen Partikeln hoher mechanischer Stabilität und großer spezifischer Oberfläche. Darüber hinaus muß das Material bei höheren Temperaturen inert und von der Flüssigkeit einheitlich benetzt sein. In den meisten Fällen wird Kieselgur (Diatomeenerde) benutzt. Die Effizienz steigt mit sinkendem Partikeldurchmesser. Andererseits wird durch die dichte Packung ein hoher Widerstand gegen den Gasfluß aufgebaut, der zu einem Druckgefälle und damit zu unterschiedlicher Geschwindigkeit des Trägergases am Anfang und am Ende der Säule führt. Dadurch wird sowohl die untere Grenze der Partikelgröße als auch die Länge der Säule und damit wieder die Trennstufenzahl begrenzt. Die erreichten Trennstufenzahlen von mehreren Tausend bei Säulenlängen bis zu 3 m reichen jedoch für viele analytische Probleme aus. Gepackte Säulen besitzen eine hohe Probenkapazität, sind einfach zu handhaben, billig und können selbst neu gefüllt werden.

Bei ungepackten bzw. Kapillarsäulen bedeckt die stationäre Phase als einheitlicher, einige Zehntel Mikrometer dicker Flüssigkeitsfilm gleichmäßig die Innenwand der Säule (wall-coated) oder eine Schicht aus Trägermaterial, ebenfalls meistens Kieselgur, auf der Säuleninnenwand (support-coated). Bei ersterem ist die Effizienz höher. Das Säulenmaterial ist bei modernen Säulen in der Regel Quarz (fused-silica), stabilisiert durch eine Außenschicht von Polyimid. Eine Immobilisierung der stationären Phase durch Quervernetzung der Flüssigkeit oder Bindung an die Säulenwand erhöht die Temperaturstabilität bzw. verringert die Neigung zum Abdampfen bei hohen Temperaturen (das sogenannte Säulenbluten) bzw. ermöglicht, feste Verunreinigungen mit Lösungsmitteln von der Säule zu spülen. Da das Druckgefälle bei Kapillarsäulen gering ist, können sie fast beliebig verlängert werden. Bei Säulenlängen bis >100 m werden Trennstufenzahlen von >300.000 erreicht, so daß vor allem Quarzkapillaren inzwischen vor allem bei der Analytik komplexer Gemische fast ausschließlich verwendet werden. Nachteile sind die benötigten aufwendigeren Injektionssysteme, die geringere Probenkapazität und als Folge davon die Notwendigkeit, einen hochempfindlichen Detektor zu verwenden.

Die stationären Phasen müssen inert, thermisch stabil und schwerflüchtig sein, d. h., der Siedepunkt muß mindestens 100 °C über der Betriebstemperatur der Säule (von 80 bis 200 °C je nach Temperaturprogramm) liegen. Außerdem müssen Kapazitäts- und Selektivitätsfaktoren im für die zu trennenden Substanzen geeigneten Bereich liegen. Eingeteilt werden sie hauptsächlich nach ihrer Polarität. Eine relativ geringe Polarität besitzt beispielsweise Squalan, ein langkettiger Kohlenwasserstoff. Auch Silikonöle (Methyl-Polysiloxane) sind relativ unpolar, können aber durch Einführung von Phenyl-, Vinyl- oder Cyanopropylgruppen modifiziert werden. Dagegen ist Carbowax (Polyethylenglykol) polar. Für die Trennung chiraler Verbindungen werden spezielle chirale Flüssigkeiten verwendet, wie unterschiedlich modifizierte Cyclodextrine. Der Einsatzbereich gängiger stationärer Phasen ist Tab. 4.1 zu entnehmen.

Tab. 4.1: Stationäre Phasen für gaschromatographische Säulen

Stationäre Phase	Maximale Temperatur (°C)	Anwendung
Polydimethylsiloxan	350	KW, mehrkernige Aromaten, Medikamente, Steroide, PCBs
Poly(phenylmethyldimethyl)siloxan (10 % Phenyl)	350	Fettsäuremethylester, Alkaloide, Medikamente, halogenierte Verbindungen
Poly(phenylmethyl)siloxan (50 % Phenyl)	250	Medikamente, Steroide, Pestizide, Glykole
Poly(trifluorpropylmethyldimethyl)siloxan	200	Chlorierte Aromaten, Nitroaromaten, alkylsubstituierte Benzene
Polyethylenglykol	250	Freie Säuren, Alkohole, Ether, etherische Öle, Glykole
Poly(dicyanoallyldimethyl)siloxan	240	Mehrfach ungesättigte Fettsäuren, freie Säuren, Harzsäuren, Alkohole

Ein Problem bei der Verwendung von Silikatmaterial wie Quarz als Träger für die stationäre Phase besteht darin, daß polarisierbare Verbindungen, wie Alkohole oder

aromatische Kohlenwasserstoffe, leicht an deren SiOH-Gruppen adsorbiert werden. Die Folge sind verbreiterte, unsymmetrische Peaks. Deshalb werden die Trägermaterialien durch Silanisierung desaktiviert.

4.3 Detektoren

Es gibt verschiedene Detektortypen, von denen manche nur für wenige Verbindungsgruppen anwendbar, dort aber hochempfindlich sind (Tab. 3.2). Sie werden nach der Meßgröße eingeteilt in konzentrationsabhängige und massenflußabhängige Detektoren; für die Empfindlichkeit E gilt jeweils

Tab. 3.2: Detektoren für die Gaschromatographie

Typ	Anwendung	Sensibilität	Linearität	Bemerkungen
Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) (konzentrationsabhängig)	allgemein; spricht auf alle organischen Verbindungen an	mittel	gut (außer bei höheren Temperaturen)	empfindlich gegenüber Schwankungen von Temperatur und Gasfluß
Elektroneneinfangdetektor (ECD) (konzentrationsabhängig)	spricht auf alle Substanzen mit hoher Elektronenaffinität an; reagiert nicht auf aliphatische Kohlenwasserstoffe	hervorragend für halogenhaltige Verbindungen	schlecht	empfindlich gegenüber Verunreinigungen und Temperaturschwankungen
Flammenionisationsdetektor (FID) (massenabhängig)	allgemein; spricht schlecht auf einige oxidierte Verbindungen an	sehr gut	hervorragend	sehr unempfindlich gegenüber Spuren von Wasser, erfordert einen sehr stabilen Gasfluß
Thermionischer Detektor (NPD, NSD, TSD) (massenabhängig)	alle N- und P-haltigen Verbindungen	hervorragend		
Rubidiumsilikat-Detektor (massenabhängig)	alle N- und P-haltigen Verbindungen	hervorragend		
Argon-Ionisationsdetektor (konzentrationsabhängig)	alle organischen Verbindungen; mit hochreinem He-Trägergas auch für anorganische Gase	sehr gut	gut	empfindlich gegenüber Verunreinigungen und Wasser, benötigt sehr sauberes Trägergas

$$E = \frac{S}{c} \text{ bzw. } E = \frac{S}{m}$$

S = Signal; c = Konzentration; m = Massenstrom (= Masse/Zeiteinheit)

Der Vorteil eines massenflußabhängigen Detektors liegt darin, daß ein nicht ionisierbares Gas zusätzlich als Spülgas eingesetzt werden kann, ohne daß sich das Signal verändert. Die Nachweisgrenze für verschiedene Substanzen ist nicht nur typen- und substanzspezifisch, sondern hängt auch davon ab, wie rein die Gase, die Substanzen und die Geräteteile sind; bei vielen Geräten nimmt die Empfindlichkeit mit der Zeit durch die Ansammlung von Verunreinigungen in Injektor, Detektor und Säule allmählich ab. Als Spezifität bezeichnet man das Verhältnis der Empfindlichkeiten gegenüber zwei Komponenten. Selektiv sind Detektoren dann, wenn sie für eine von zwei Komponenten die Empfindlichkeit 0 und für die andere eine hohe aufweisen.

Damit ein Signal quantitativ ausgewertet werden kann, muß die Meßgröße dem Signal proportional sein (Linearität). Dies ist bei manchen Detektortypen nicht über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg der Fall. Der Bereich, in dem Linearität gegeben ist, heißt linear-dynamischer Bereich. Bei Detektortypen, deren linearer Bereich eingeschränkt ist, muß er vor der Quantifizierung für die zu untersuchenden Substanzgruppen bestimmt werden.

4.3.1 Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, TCD)

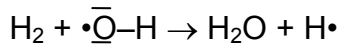
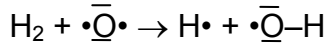
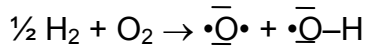
Bei diesem Typ strömt das Trägergas von der Säule über einen erhitzten Draht (Platin, Gold oder Wolfram) oder halbleitenden Thermistor, wobei sich der Widerstand in Abhängigkeit von der thermischen Leitfähigkeit der enthaltenen Verbindung ändert. Dabei ist die Änderung proportional zur Konzentration der Substanz. Ein zusätzlicher Strom von reinem Trägergas wird über einen zweiten Draht geführt und liefert so einen Vergleichswert. Beide Drähte sind über eine Wheatstone-Brücke verbunden. Angezeigt wird die Differenz beider Widerstände. Bei einem modifizierten Typ, der eine höhere Empfindlichkeit, geringes thermisches Rauschen, keinen Basislinien-Drift und geringere Äquilibrierungszeiten aufweist, werden Meß- und Referenzgas abwechselnd über nur einen Heizfaden geführt. Als Trägergas wird H_2 oder He eingesetzt. Beide Gase besitzen eine hohe thermische Leitfähigkeit, so daß sich relativ große Differenzen zu anderen Substanzen ergeben. Der Vorteil dieses Detektors liegt in seiner Einfachheit, seinem großen dynamischen Bereich (ca. 10^5), seiner universellen Einsetzbarkeit für organische und anorganische Substanzen und der zerstörungsfreien Detektion, nach der die Stoffe im Eluat gesammelt und für andere Analysen verwendet werden können. Der Hauptnachteil ist die relativ geringe Empfindlichkeit, die eine Kopplung mit Kapillarsäulen wegen der nach der Trennung extrem geringen Probenmengen ausschließt.

4.3.2 Flammenionisationsdetektor (FID)

Beim FID wird das von der Säule strömende Trägergas mit einem Brenngas (H_2) gemischt und mit Luft bzw. O_2 verbrannt. Enthaltene organische Verbindungen werden dabei ionisiert. Über der Flamme befindet sich eine Sammelelektrode (Anode), während die Düse selbst als Kathode dient. Die auf die Anode auftreffenden Ionen verursachen einen Strom in einem externen Stromkreis, dessen Stärke proportional zur Ionenkonzentration ist. Diese wiederum hängt proportional von der Zahl der C-Atome der organischen Komponente ab. Allerdings spielt für die Ionisation auch der

Oxidationsgrad der Verbindung eine Rolle. In der Flamme laufen folgende Radikalreaktionen ab:

Reines H₂:



Organische Komponenten:

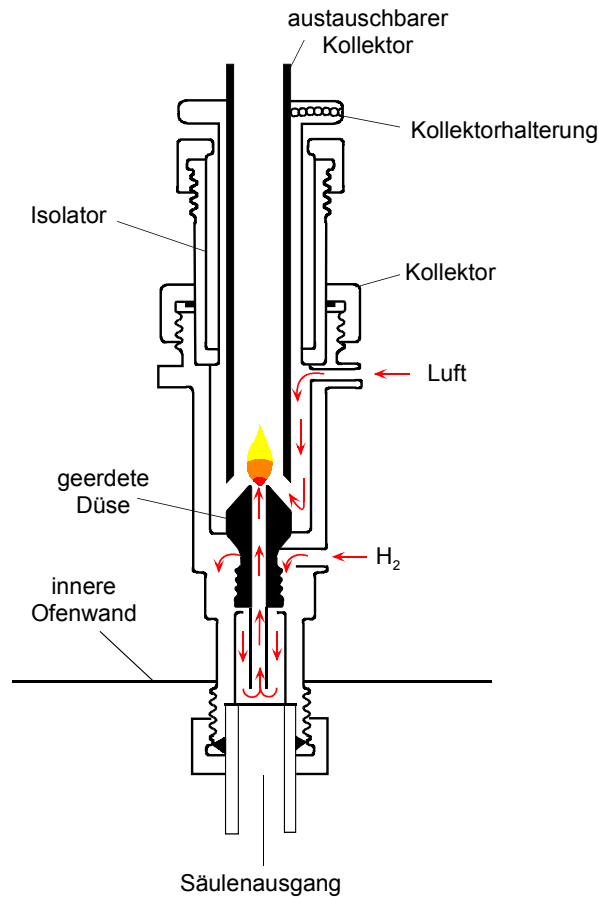
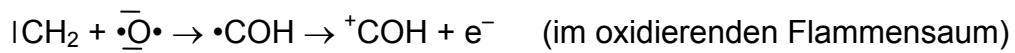


Abb. 3.2: Schema eines FID

Vollständig oxidierte Atome (H₂O, CO₂) werden nicht ionisiert. Auch Verbindungen, die keine CH-Radikale bilden können, wie N₂, CCl₄ oder CS₂ sowie die meisten anor-

ganischen Substanzen, werden nicht registriert. Entsprechend können die gängigen Trägergase verwendet werden. Außerdem verringert sich die Signalintensität mit steigender Zahl von O-, N-, S- und Halogenatomen. Die Empfindlichkeit ist hoch genug für Messungen im ppb-Bereich, so daß bei höheren Konzentrationen ein Teil des Trägergases vor der Detektion für weitere Analysen der Inhaltsstoffe abgezweigt werden kann. Wegen der Unempfindlichkeit des FID gegenüber Wasser können auch wäßrige Lösungen eingespritzt werden. Änderungen des Gasflusses wirken sich kaum auf das Detektorsignal aus. Weitere Vorteile dieses Typs sind seine Robustheit und das geringe Rauschen. Allerdings wird durch die Verbrennung die Probe zerstört, so daß nach der Detektion keine weitere Messung angeschlossen werden kann.

4.3.3 Elektroneneinfangdetektor (ECD)

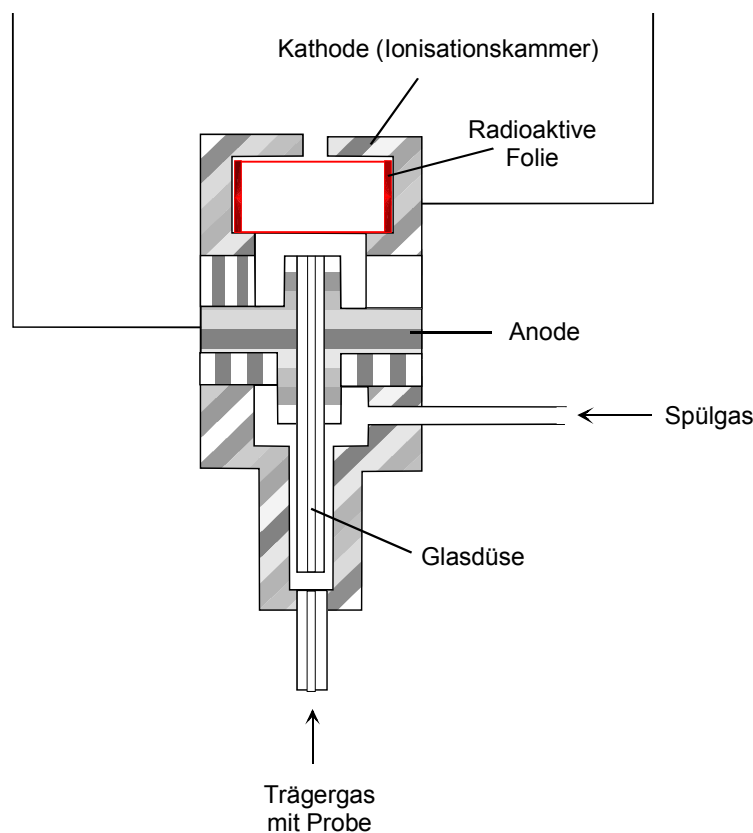
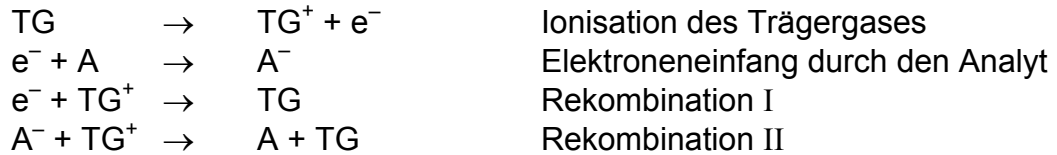


Abb. 3.3: Schema eines ECD

Bei dieser Detektorart wird das Eluat zwischen zwei Elektroden entlang geleitet. Die Kathode besteht aus einer Platin- oder Titanfolie, die mit einem β -Strahler imprägniert ist. Dessen energiereiche Elektronen ionisieren das Trägergas (H_2 oder N_2), das dadurch energieärmere (thermische) Elektronen liefert. Diese wandern durch die an die Elektroden angelegte Spannung zur Anode und erzeugen einen Strom in einem externen Stromkreis. Passieren mit dem Eluat Substanzen mit hoher Elektronenaffinität den Elektrodenzwischenraum, dann fangen sie einen Teil der Elektronen ein. Da die entstehenden negativen Ionen eine sehr viel geringere Beweglichkeit im elektrischen Feld besitzen, verringert sich die Stromstärke in Abhängigkeit von der Konzentration der elektronegativen Komponente.

Als β -Strahler wird Tritium oder ^{63}Ni eingesetzt. ^3H kann nur bis $220\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden, hat aber dafür eine höhere spezifische Aktivität, so daß die Sensitivität größer ist. Bei Verwendung von ^{63}Ni ist die Empfindlichkeit geringer, aber das Temperaturlimit wird erst bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die folgenden Prozesse spielen sich ab:



Von den beiden Möglichkeiten der Rekombination ist die zweite sehr viel wahrscheinlicher, so daß die erste vernachlässigt werden kann. Damit wird die Zahl der freien Elektronen praktisch nur durch den Einfang durch die Analysesubstanz verringert. Für die Messung sind vor allem drei Vorgänge von Bedeutung: die Bildung der negativen Molekülionen, die Rekombination und das Sammeln der Ladungsträger an den Elektroden. Für den letzten Schritt muß eine Spannung zwischen den Elektroden vorhanden sein, während der erste Schritt am besten ohne Feldspannung läuft, da die Wahrscheinlichkeit des Einfangs der Elektronen durch ihre Beschleunigung mit der Spannung verringert wird. Als Kompromiß wird im Pulsbetrieb mit einer Pulsbreite von $1\text{ }\mu\text{s}$ und einem Pulsabstand von $10\text{-}10^{-3}\text{ }\mu\text{s}$ gearbeitet. Auf diese Weise wird die substanzspezifische Elektronenabsorption und dadurch wieder die Nachweisgrenze verbessert, und zwar von $1,2 \cdot 10^{-12}\text{ g HCN/s}$ bei Gleichspannung auf $2 \cdot 10^{-14}$ bei Pulsbetrieb.

Da nur wenige Substanzgruppen eine genügend hohe Elektronenaffinität besitzen (Halogene, Peroxide, Chinone, Carbonyle, Nitrogruppen, manche kondensierten Aromaten), hat der ECD eine hohe Selektivität und eignet sich gut zur Bestimmung von Spurenkomponenten in Gemischen. Eine gute Linearität ist allerdings nur von ca. 10^{-3} bis 1 gegeben. Der Haupteinsatzbereich ist die Rückstandsanalytik von Halogenkohlenwasserstoffen.

4.3.4 Stickstoffselektiver Detektor (TID, NPD)

Der wichtigste Typ für die Analytik von Arzneistoffen, aber auch für die von stickstoff- und phosphorhaltigen Pestiziden ist der thermionische Detektor (TID = thermionic detector; TSD = thermionic specific detector; NSD = nitrogen selective detector oder NPD = nitrogen phosphorous detector). Der Aufbau ähnelt demjenigen eines FID, aber statt der Radikalbildung durch Verbrennung erfolgt hier eine Ionisierung des mit Wasserstoff vermischten und entflammten Eluats an einer Alkalisalzperle (meistens RbCl), die mittels einer Heizspirale erhitzt wird. In dem erhitzten Plasma werden Ionen erzeugt, wobei der Mechanismus weitgehend ungeklärt ist. Die Empfindlichkeit dieses Typs gegenüber Phosphor ist ca. 10mal höher als die gegenüber Stickstoff und ca. $10^4\text{-}10^6$ mal höher als gegenüber Kohlenstoff. Stickstoffhaltige Verbindungen können in einer N-freien Matrix mit einer Selektivität von 10.000:1 analysiert werden.

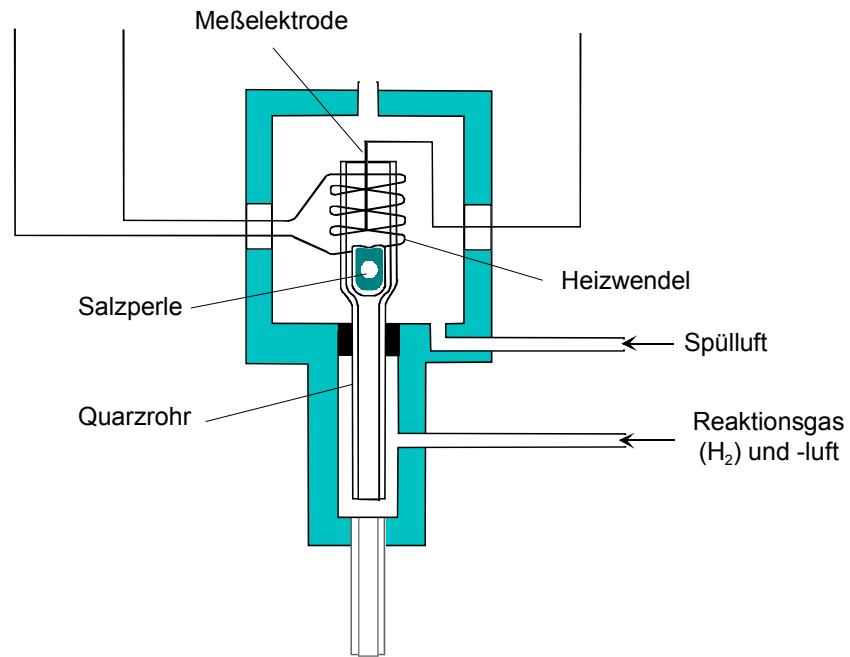


Abb. 3.3: Schema eines TID

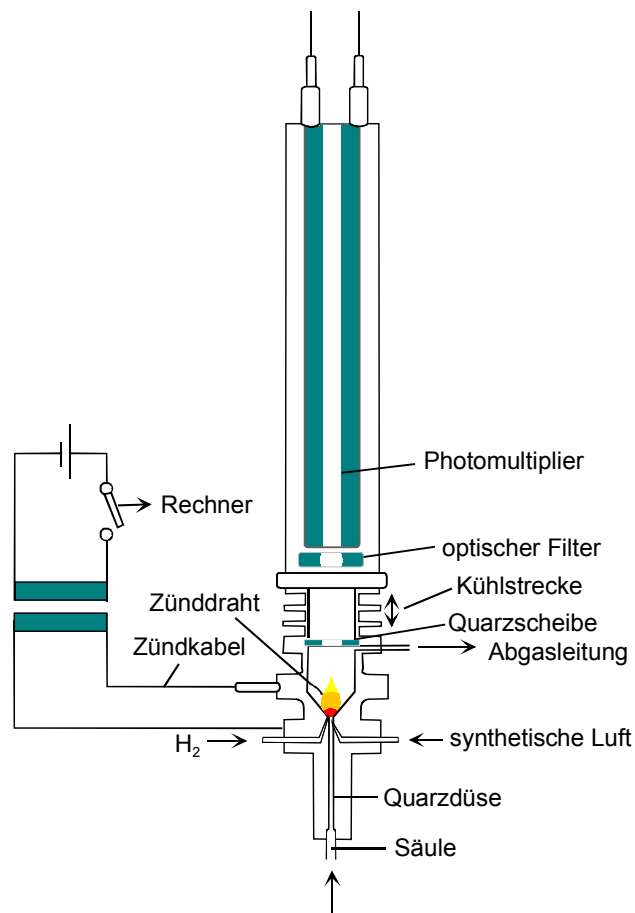


Abb. 3.4: Schema eines FPD

4.3.5 Flammenphotometrischer Detektor (FPD)

Bei diesem P- und S-selektiven Typ wird das Eluat in eine Wasserstoff-Luft-Flamme niedriger Temperatur geleitet, wobei ein Teil des enthaltenen Phosphors und Schwefels in HPO-Verbindungen bzw. S₂ überführt werden. Erstere emittieren bei ca. 510 und 526 nm und letzteres bei 394 nm. Nach Isolation dieser Banden mit geeigneten Filtern wird ihre Intensität photometrisch bestimmt. Auf die gleiche Weise lassen sich Halogene, Stickstoff und einige Metalle (Zinn, Chrom, Selen, Germanium) nachweisen. Das Haupteinsatzgebiet des flammenphotometrischen Detektors ist die Analytik von Luft- und Wasserverschmutzungen, Pestiziden und Kohlehydrierungsprodukten.

4.3.6 Massenselektiver Detektor (MS)

Die höchste Substanzspezifität läßt sich mit einer GC-MS-Kombination erreichen, in der die Detektion mit dem Massenspektrometer erfolgt. Das Säuleneluat tritt nach der Trennung in dessen Ionenquelle ein. In der Regel ist die Flußrate gering genug, um den Säulenausgang direkt mit der Ionisierungskammer zu verbinden. Im Fall von gepackten Säulen wird vorher mit einem Separator der größte Teil des Trägergases vom Analyten abgetrennt. In vorgegebenen Zeitabständen werden Massenspektren aufgenommen und elektronisch gespeichert. Die Empfindlichkeit wird stark von der Substanzgruppe und dem Ionisierungsmodus beeinflusst, reicht aber im günstigsten Fall bis in den ppb-Bereich. Alternativ kann die Quantifizierung auch mit einfachen Ioneneinfangdetektoren erfolgen. In diesen werden die Ionen durch Elektronenstöße oder durch chemische Ionisation erzeugt, in einem Hochfrequenzfeld gespeichert und dann zu einem Multiplier transportiert. Dabei wird der Ausstoß so gesteuert, daß sie entsprechend ihres Verhältnisses von Ladung zu Masse gescannt werden können. Die Datenspeicherung bei MS-Detektoren erfolgt durch Computer und bietet normalerweise die Wahl zwischen der Registrierung des Gesamtionenstroms oder dem einzelner Ionen und der Aufzeichnung der Massenspektren der nacheinander eluierenden Verbindungen.

4.4 Derivatisierung

Wenn die zu untersuchenden Substanzen für die GC zu polar oder zu schwerflüchtig sind, sich beim Verdampfen zersetzen oder in den vorhandenen geringen Konzentrationen nicht spezifisch oder empfindlich genug nachzuweisen sind, dann läßt sich die gaschromatische Trennung durch Umsetzung mit einem Derivatisierungsreagenz ermöglichen. Je nachdem, ob die Säulengängigkeit oder die Detektion verbessert werden soll, werden polare funktionelle Gruppen verestert oder methyliert oder Heteroatome wie Halogene N als Nitrogruppe eingeführt. Metalle lassen sich als flüchtige Chelate mit ECD bestimmen, und die Trennung von Enantiomeren kann durch die Einführung weiterer Chiralitätszentren erleichtert werden. In jedem Fall muß eine quantitative Umsetzung gewährleistet sein. Für viele Reaktionen werden im Handel vorbereitete Reagenzien angeboten, in denen die Probe nur gelöst bzw. erwärmt werden muß. Problematisch ist häufig der Ausschluß von Feuchtigkeit. Tab. 3.3 zeigt einige typische Derivatisierungsreagenzien für die GC.

Tab. 3.3: Derivatisierungsreaktionen für die Gaschromatographie

Reagenz	Abkürzung	Verbindungsgruppe
<p><i>Silylierung:</i> mit Trimethylsilyl-</p> $\text{R-XH} + \text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_3) \longrightarrow \text{R-XSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{H})(\text{CH}_3)$ <p style="text-align: center;">(MSTFA)</p>	TMS	
<p><i>N,O</i>-Bis(TMS)acetamid <i>N,N</i>-Bis(TMS)trifluoroacetamid Hexamethyldisilazan <i>N</i>-Methyl-<i>N</i>-TMS-acetamid <i>N</i>-Methyl-<i>N</i>-TMS-heptafluorbutanamid Trimethyl-chlorsilan <i>N</i>-Methyl-<i>N</i>-TMS-trifluoroacetamid N-TMS-imidazol</p>	BSA BSTFA HMDS MSA MSHFBA TMCS MSTFA TSIM	allgemein Steroide Zucker, Phenole Kohlenhydrate Alkohole, Phenole, Amine, Aminosäuren, Carbonsäuren Alkohole, Carbonsäuren, Amine wie MSHFBA, außerdem Hydrochloride von Aminen und Aminosäuren, Zucker, Mercaptane Hydroxy- und Carboxy-Gruppen, keine Aminogruppen
<p><i>Acetylierung:</i></p> $\text{R-OH} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CF}_3} \text{R-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CF}_3 \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p style="text-align: center;">(TFAA)</p>		
<p>Essigsäureanhydrid Trifluoressigsäureanhydrid Heptafluorbutansäureanhydrid N-Heptafluorbutanoylimidazol Pentafluorbenzoylchlorid</p>	AA TFAA HFBA HFBI PFBC	allgemein Steroide, Aminosäuren Steroide, Aminosäuren, Phenole Alkohole, Amine Alkohole, Amine
<p><i>Methylierung:</i></p> $\text{R-OH} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \text{ OH}^-} \text{R-O-CH}_3 \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p style="text-align: center;">(TMAH)</p>		
<p>Trimethylaniliniumhydroxid Dimethylformamid-Dimethylacetal H₂CN₂</p>	TMAH	Alkohole, Säureamide Alkohole, Säureamide Alkohole, Säureamide
<p><i>Chelatisierung:</i> 1,1,1-Trifluorpentandion-(2,4) 2,6-Dimethylheptandion-(3,5)</p>	TFA	Metalle (Ve, Al, Fe, Cr) in biologischem Material oder Gestein Metalle (Ni)