

Analiza Instrumentalna

Analiza Instrumentalna



Ilościowa analiza mieszaniny alkoholi techniką GC/FID

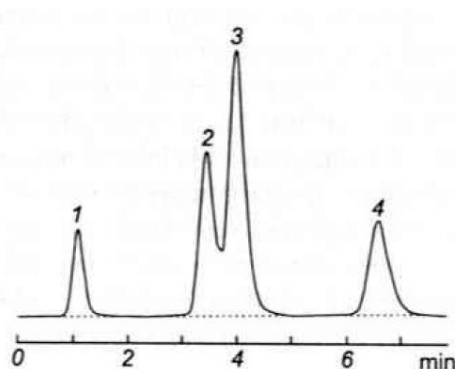
WPROWADZENIE

Pojęcie chromatografii obejmuje grupę metod separacji substancji, w których występują dwie siły: siła powodująca ruch cząsteczek w określonym kierunku i siła hamująca ten ruch. Warunkiem rozdzielania substancji jest zróżnicowanie przynajmniej jednej z tych sił w odniesieniu do składników mieszaniny.

Chromatografia gazowa to fizykochemiczna technika rozdzielania składników mieszanin, które ulegają zróżnicowanemu wielokrotnemu podziałowi między dwie fazy: nieruchomą (stacjonarną) i ruchomą (gaz), poruszającą się w określonym kierunku. W wyniku tego poszczególne składniki migrują przez złożę chromatograficzne z różną prędkością liniową. Rozdzielone składniki mogą być identyfikowane i oznaczane ilościowo.

Podstawowym kierunkiem zastosowania chromatografii gazowej jest analiza złożonych mieszanin lotnych związków organicznych występujących w normalnych warunkach jako gazy, ciecze i ciała stałe. Zaletą chromatografii gazowej jako techniki analitycznej jest możliwość uzyskiwania zarówno jakościowych, jak i ilościowych informacji o składnikach analizowanych mieszanin dzięki dużej efektywności rozdzielczej.

Wykres zmian sygnału detektora w funkcji czasu analizy nazywa się chromatogramem (Rys. 1).

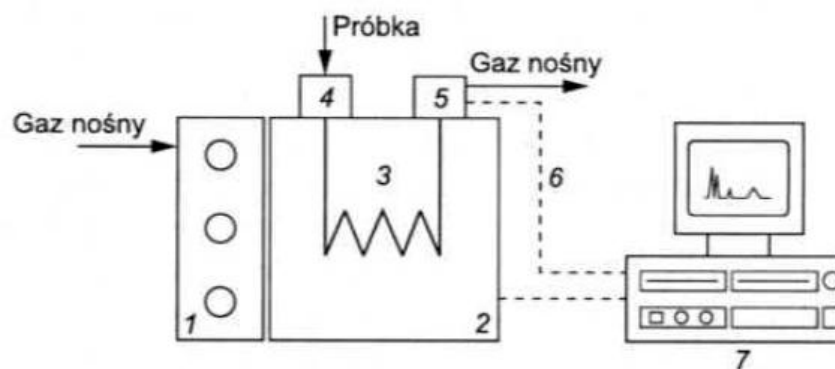


Rys 1. Chromatogram mieszaniny czteroskładnikowej

Każdy z czterech składników mieszaniny jest przedstawiony w postaci krzywej, którą w chromatografii nazywa się pikiem. Ma ona kształt zbliżony do krzywej Gaussa. Widoczną cechą chromatogramu jest to, że piki odpowiadające składnikom dłużej przebywającym w kolumnie są szersze niż odpowiadające składnikom przebywającym w kolumnie krócej. Składniki 1 i 4 są całkowicie oddzielone od dwóch pozostałych, częściowo nakładających się na siebie. Zaznaczona na wykresie linia kropkowana nazywa się linią podstawową chromatogramu. Jest to interpolowany wykres sygnału detektora, przez który przepływa tylko gaz nośny.

Chromatogram umożliwia uzyskanie jakościowych i ilościowych wyników analizy chromatograficznej. Do analizy jakościowej wykorzystuje się wartości czasów migracji składników próbki przez złożę chromatograficzne, czyli położenie pików na chromatogramie, natomiast podstawą obliczeń ilościowych są wielkości powierzchni pod pikami chromatograficznymi.

Do rozdzielania chromatograficznego służy chromatograf gazowy, który składa się z termostatowanej komory mieszczącej kolumnę, linii gazu nośnego, urządzenia do dozowania próbek, detektora oraz urządzeń do sterowania aparatem, zbierania i obróbki wyników (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat chromatografu gazowego

Gaz nośny ze zbiornika lub wytwornicy płynie przez blok oczyszczania i regulacji przepływu 1 do dozownika 4 i kolumny 3 umieszczonej w termostacie 2, a następnie przez detektor 5 do atmosfery. Sygnał detektora jest przekazywany za pomocą przewodów 6 do komputera 7. Temperatura dozownika, kolumny i detektora jest kontrolowana za pomocą regulatorów. Do dozownika próbkę wprowadza się mikrostrzykawką (gazy, ciecze i roztwory ciał stałych) albo strzykawką lub zaworem dozującym (gazy).

Próbka ciekła lub w postaci roztworu ciała stałego odparowuje w dozowniku i w strumieniu gazu nośnego jest przenoszona do kolumny. W kolumnie następuje rozdzielanie składników próbki, które wynoszone z kolumny trafiają kolejno do detektora, generując w nim sygnał elektryczny. Sygnały po wzmacnieniu we wzmacniaczu mogą być zapisywane na taśmie rejestratora w postaci pików (chromatogramu). We współczesnych chromatografach do rejestracji chromatogramów i opracowania wyników analizy zamiast rejestratorów stosuje się integratory z drukarkami lub komputery.

Wprowadzenie i rysunki opracowano na podstawie książki Z. Witkiewicz, J. Hetper „Chromatografia gazowa”, WNT, 2001.

Celem ćwiczenia jest ilościowe oznaczenie zawartości mieszaniny alkoholi w próbce za pomocą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

SPRZĘT I ODCZYNNIKI

1. Chromatograf gazowy Perkin Elmer 8700,
2. generator wodoru,
3. detektor płomieniowo jonizacyjny (FID) – szczególnie przydatny do wykrywania węglowodorów i ich pochodnych. Przy jego zastosowaniu nie można wykrywać wody, gazów szlachetnych, tlenu, azotu, tlenku i ditlenku węgla, wodoru itp. Detektor ten niszczy próbkę.
4. komputer z zainstalowaną kartą komunikacyjną i oprogramowaniem Clarity - służy do zbierania i przetwarzania danych.
5. Warunki chromatograficzne:
 - a. kolumna chromatograficzna pakowana z wypełnieniem TENAX TA
 - b. gaz nośny: hel 5,0
 - c. przepływ gazu nośnego: 20 mL/min
6. Pipety automatyczne 10-1000 μ L, 1000 μ L
7. Wialki chromatograficzne o pojemności 2 mL
8. Mikrostrzykawka szklana o objętości do 1 μ L
9. metanol cz. do GC, etanol cz. do GC, propanol cz. do GC
10. Woda wysokiej czystości.

SPOSÓB WYKONANIA

1. Ustawienie warunków chromatograficznych:
 - a. w oprogramowaniu chromatografu ustawić szybkość przepływu gazu nośnego, program temperaturowy pieca, temperaturę detektora.
 - b. do dozownika należy nastrzykiwać 0,5 μ L badanego roztworu.
2. Wykonać pusty nastrzyk, w celu sprawdzenia linii podstawowej chromatogramu.
3. Przygotowanie roztworów wzorcowych metanolu i etanolu.

W wialkach chromatograficznych o pojemności 2 mL przygotować serię roztworów wzorcowych zawierających metanol i etanol w ilościach podanych w tabeli 1 i uzupełniając do 1 mL wodą wysokiej czystości.

Tabela 1. Stężenia roztworów wzorcowych alkoholi

Nr wialki	Zawartość metanolu [%]	Zawartość etanolu [%]	metanol			etanol		
			t_R	A_{MeOH}	h_{MeOH}	t_R	A_{EtOH}	h_{EtOH}
1	10	30						
2	15	40						
3	20	50						
4	25	60						
5	30	70						

4. Wykonanie analizy próbki skażonego alkoholu spożywczego.

Wykonać chromatogram próbki skażonego alkoholu spożywczego. Na podstawie czasów retencji określić obecność metanolu i etanolu w próbce. Zebrać w tabeli wszystkie podstawowe parametry charakteryzujące piki (czasy retencji, wysokości pików, pola powierzchni pod pikami).

5. Analiza ilościowa metodą kalibracji bezwzględnej (wzorca zewnętrznego).

Wykonanie chromatogramów roztworów wzorcowych i sporządzenie wykresów kalibracyjnych.

Wykonać analizę przygotowanych roztworów wzorcowych. Każdorazowo po analizie zebrać wszystkie podstawowe parametry charakteryzujące piki uzyskane dla badanych substancji – czasy retencji, wysokości pików, pola powierzchni pod pikami, umieszczając zebrane wartości w tabeli 1.

6. Analiza ilościowa metodą wzorca wewnętrznego.

W wialce chromatograficznej o pojemności 2 mL przygotować 1 mL roztworu zawierającego skażony alkohol spożywczy z dodatkiem ok. 10% wzorca propanolu. Wykonać chromatogram tak przygotowanej próbki i zebrać parametry pików.

7. Analiza ilościowa metodą z dodatkiem substancji oznaczanej.

W wialce chromatograficznej o pojemności 2 mL przygotować 1 mL roztworu zawierającego skażony alkohol spożywczy z dodatkiem po ok. 5% roztworów wzorcowych metanolu i etanolu. Wykonać chromatogram tak przygotowanej próbki i zebrać parametry pików.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Z uzyskanych danych chromatograficznych wykonać wykresy zależności stężenia od pola piku i od wysokości piku dla obu alkoholi i obu detektorów. Wyznaczyć współczynniki korelacji i je porównać.
2. Wyznaczyć zawartość procentową metanolu i etanolu w badanej próbce metodami:
 - a. kalibracji bezwzględnej (wzorca zewnętrznego)
 - b. normalizacji wewnętrznej
 - c. wzorca wewnętrznego
 - d. z dodatkiem substancji oznaczanej.
3. Porównać otrzymane wyniki. Wyciągnąć odpowiednie wnioski.
4. Wyjaśnić, dlaczego poszczególne składniki mieszaniny opuszczają kolumnę w otrzymanej kolejności.

Opracowali: D. Szczukocki, B. Krawczyk, R. Juszcak