

Gázkromatográfia laborgyakorlat

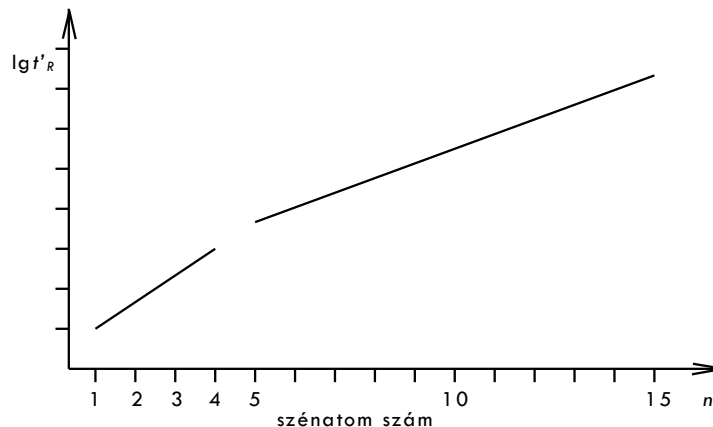
Tartalom

1. Minta komponenseinek azonosítása Kováts-féle retenciós indexek felhasználásával	2
Retenciós indexek.....	2
Mérés menete.....	3
2. Mennyiségi meghatározás belső standard módszerrel	6
Szeszes italok vizsgálata.....	6
Belső standard módszer	6
Mérés menete.....	8
3. Ellenőrző kérdések.....	10

1. Minta komponenseinek azonosítása Kováts-féle retenciós indexek felhasználásával

Retenciós indexek

A minőségi azonosításhoz szükséges információt a gázkromatográfiás elválasztások esetén a retenciós adatok hordozzák. Ezek lehetnek: a retenciós idő, retenciós térfogat vagy az ezekből származtatott egyéb retenciós adatok, pl. a retenciós indexek. A retenciós indexek használatakor nem a meghatározandó komponens retenciós idejét, ill. retenciós térfogatát használjuk fel közvetlenül, hanem annak egy, a referenciaként választott komponensre/komponensekre vonatkoztatott relatív értékét. A retenciós index rendszerek közül a gyakorlat során a **Kováts-féle retenciós index**rendszert fogjuk használni a vizsgálandó minta két ismeretlen komponensének meghatározására. Ez a módszer vonatkoztatási alapként a n-alkánokat használja. A módszer alapja, hogy a n-alkánok szénatomszáma és a redukált retenciós idejük logaritmusai ($\lg t_R'$) között lineáris kapcsolat van (1. ábra).



1. ábra

A szénatomszám és redukált retenciós idő logaritmusai közötti kapcsolat

Az első négy homológ tag esetében a kapcsolatot jellemző meredekség eltér az 5 szénatomszám feletti homológ tagok meredekségétől.

Megállapodás szerint a n-alkánok retenciós indexe (I) a szénatomszám (n) százszorosa (pl. a n-heptán indexe: $I=n*100=7*100$).

A módszer használata az adatbázis kiépítésével kezdődik, mely különböző vegyületek retenciós indexeit tartalmazza adott állófázison és elválasztási hőmérsékleten (esetünkben: 5 % difenil – 95 % dimetilpolisziloxán állófázison és 70 °C-on). A n-alkán homológ sor

kromatogramjának felvétele alapján és a $\lg t_R'$ értékek meghatározása után az adatbázisba felvenni kívánt komponensek indexeit a következő képlet segítségével határozzuk meg:

$$I_x = 100 \frac{\lg t'_{R,x} - \lg t'_{R,n}}{\lg t'_{R,n+1} - \lg t'_{R,n}} + 100 n$$

$$t'_{R,n} < t'_{R,x} < t'_{R,n+1}$$

Egy jellemző adatbázisrészlet látható a 2. ábrán:

Retencios indexek SE-54 fázison 70 C hőmérsékleten

Nev	RI
i-butyl-acetát	773.3
toluol	774.2
1;1;2-triklor-etan	775.5
dimetil-formamid	782.6
3-hexanol	794.3
ciklopentanon	795.1
2-hexanol	798.1
mezitil-oxid	800.4
terc-pentil-acetát	809.6
2;2-dimetil-1-propil-acetát	812.3
n-butyl-acetát	813.7
tetraklor-etilen	816.5
3-metil-2-butyl-acetát	830.5
etil-ciklohexan	839.2
1-nitro-butan	841.6
diaceton-alkohol	842.7
3-pentil-acetát	848.6
4-metil-2-hexanon	849.2

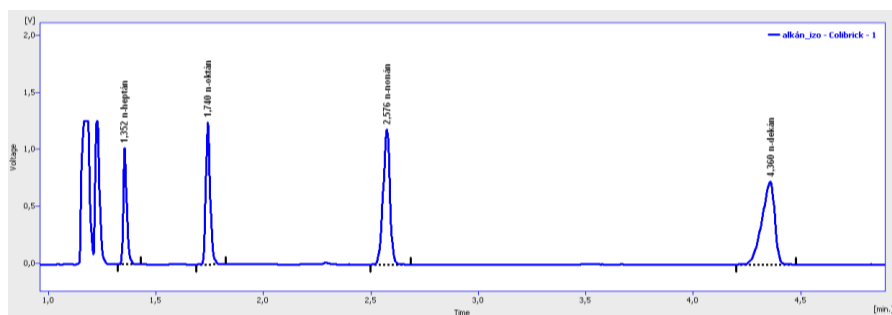
2. ábra

Retencios index adatbázis részlete

A gyakorlaton elvégzendő minőségi azonosításhoz rendelkezésre áll előre elkészített index adatbázis.

Mérés menete

Első lépésként az inert anyag átfutási idejét (t_M) határozzuk meg metán injektálásával, melyet a redukált retencios idők kiszámolásához használunk fel. Ezután az alkánsor injektálása következik.



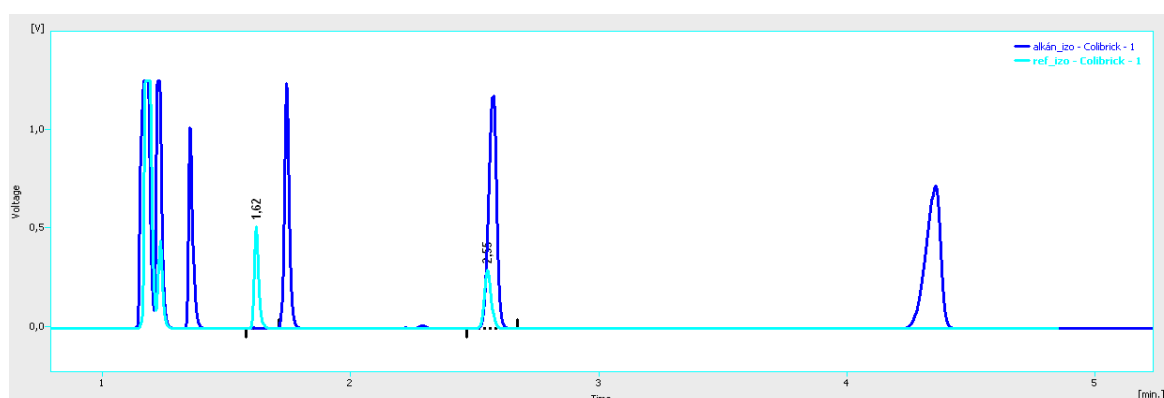
3. ábra
Alkánisor kromatogramja

A kromatogramról leolvasott retenciós adatok alapján kitöltjük a következő táblázatot:

komponens	I	t_R	$t_R - t_M = t_R'$	$\lg t_R'$
n-heptán	700			
n-oktán	800			
n-nonán	900			
n-dekán	1000			
ismeretlen 1	I_{x1}			
ismeretlen 2	I_{x2}			

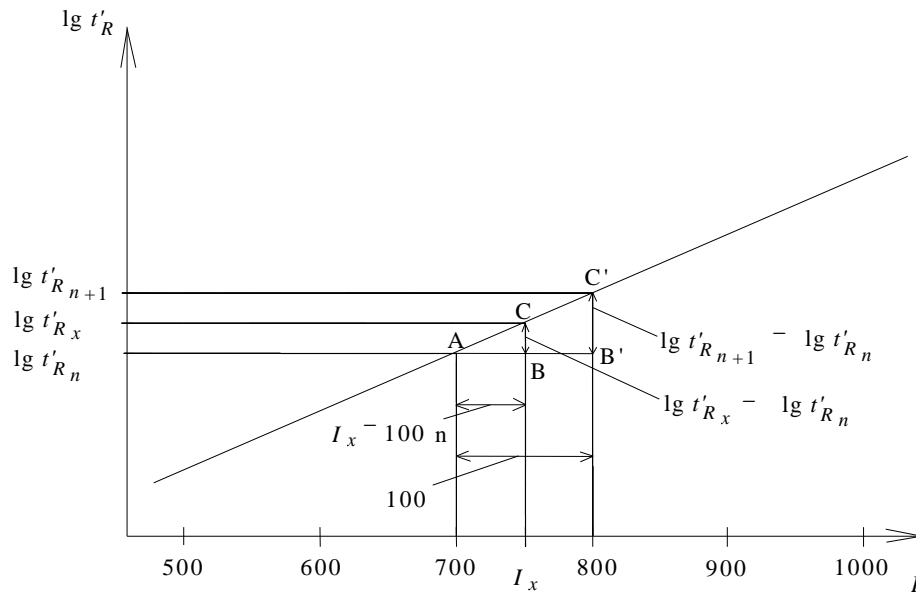
1. táblázat
Az azonosításhoz használt alkánisor retenciós adatai

A táblázat kitöltése után, az ismeretlen komponenseket tartalmazó mintaoldatot injektáljuk.



4. ábra
Ismeretlen minta (világoskék) és az alkánisor (sötétkék) kromatogramja

Az ismeretlen komponensek retenciós idői alapján megállapítjuk, hogy melyik két n-alkán között eluálódna, majd interpolációval a leolvasott retenciós idők segítségével kiszámoljuk a retenciós indexeket.



$$I_x = 100 \frac{\lg t'_{R,x} - \lg t'_{R,n}}{\lg t'_{R,n+1} - \lg t'_{R,n}} + 100 n$$

5. ábra
A retenciós index kiszámolása interpolációval

Végül az indextáblázat alapján azonosítjuk a komponenseket.

2. Mennyiségi meghatározás belső standard módszerrel

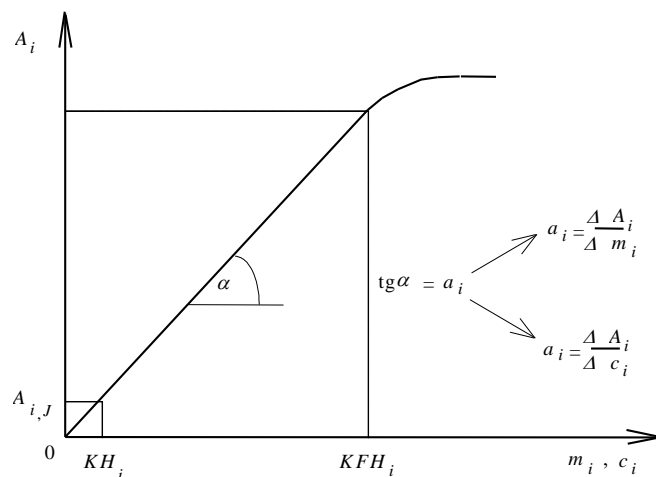
Szeszes italok vizsgálata

Az alkoholos italok eredetük szerint lehetnek természetes – erjesztéssel előállított – vagy szintetikus alkoholok. Ez utóbbiak többnyire kevesebb alkotót tartalmaznak. A pálinkák, gyümölcspárlatok, természetes erjesztéssel készült szeszes italok, melyekben az adott gyümölcsre jellemző illat- és ízvilágért felelős többféle vegyület is megtalálható. Ezek általában hosszabb szénláncú alkoholok, észterek és savak, terpének. Emellett az erjedés során az egyes gyümölcsökben található pektinből enzimatis módon metoxi-csoportok hasadnak le, így metanol képződik, mely az emberi szervezetre káros hatással van. Emiatt a szeszes italok vizsgálata esetén a fogyasztók védelmének érdekében fontos a metanoltartalom meghatározása. Az alkoholos italok után jövedéki adót kell fizetni, mely mértéke függ az előállított termék térfogatától és etanoltartalmától, így elengedhetetlen meghatározni az etilalkohol mennyiségét is a párlatokban.

Az alkoholos italok etanoltartalmának meghatározására több, különböző módszert kidolgoztak. Az egyik legelterjedtebb módszer a sűrűségmérésen alapszik. Hátránya viszont, hogy nagy mintamennyiséget igényel, és ha a mintában az etanol és a víz mellett nagy mennyiségben jelen van más komponens is (pl. cukrok), pontatlanná teszi a meghatározást. A laborgyakorlat során a feladat az, hogy egy szeszes ital alkoholtartalmát gázkromatográfiás mérésel belső standard módszer alkalmazásával határozzuk meg.

Belső standard módszer

A gázkromatográfiás mennyiségi meghatározáshoz felhasznált alap kromatográfiás adat a kromatogramon megjelenő csúcsterület. A csúcsterület és a koncentráció között a következő kapcsolat áll fenn:



6. ábra

A mérendő alkotó koncentrációja/tömege és a detektorjel közötti kapcsolat

$$A_i = a_i c_i$$

$$A_i = a_i m_i$$

ahol A az adott komponens csúcsterülete, c a koncentrációja, m a tömege, a pedig az érzékenysége. Az i index a különböző minőségű alkotókra utal. Az érzékenység felhasználási módja alapján a mennyiségi meghatározási módszereket három csoportra oszthatjuk. **Kalibráció** esetén az érzékenységet kísérleti úton határozzuk meg, **addíció** használatakor elkerüljük az érzékenység meghatározását, de feltételezzük annak állandóságát a méréssorozaton belül, a **belső standard** módszer pedig a relatív érzékenység használatán alapul, a gyakorlat során ezt a módszert alkalmazzuk.

A belső standard módszerhez szükséges egy olyan belső standard vegyületet találni, amely fizikai, kémiai, szerkezeti tulajdonságaiban nagyon hasonlít a mérendő komponenshez. Először egy referencia oldat elkészítése szükséges, mely ismert mennyiségben tartalmazza a mérendő anyagot és a belső standardot. A kapott kromatogram alapján a csúcsterületek és az ismert bemérések által meghatározható a relatív érzékenység.

$$\frac{A_i}{A_s} = \frac{a_i c_i}{a_s c_s} = f_i \frac{c_i}{c_s} = f_i \frac{m_i}{m_s}$$

$$f_i = \frac{c_s A_i}{c_i A_s}$$

A két komponens érzékenységének az aránya az f_i , a relatív érzékenység. Az i és s indexek a mérendő komponensre és a belső standardra utalnak. Mivel a két komponens egy oldatban van jelen, így a koncentrációk átírhatók bemérési tömegre is, ezzel megkönnyítve a számolást. Ezután a mintaoldathoz ismert mennyiségben hozzáadjuk a belső standardot és a kromatogramon leolvasott csúcsterületek segítségével meghatározzuk a mintában az analít mennyiségét.

$$c_i^* = \frac{c_s^* A_i^*}{f_i A_s^*}$$

A * index a minta oldat méréséhez tartozó csúcsterületekre és koncentrációkra utal.

A módszer feltételezi a relatív érzékenység állandóságát a referencia oldatban és a minta oldatban. A módszer előnye, hogy a két komponens egy oldatban található meg, így az adott térfogatú mintában mindig azonos arányban lesznek jelen. A számolások során ezt az arányt használjuk fel, ezáltal a kapott eredmény független lesz a beinjektált mintatérfogattól, tehát a kis térfogatok bemérésének pontatlansága nem eredményez mérési hibát.

Mérés menete

A mintaelőkészítés a referencia oldat elkészítésével kezdődik, ismert összetételű etanol és n-butanol oldatot mérünk össze. Az így kapott oldatokat a gázkromatográfba injektáljuk, majd a referenciaoldat kromatogramja alapján meghatározzuk a relatív érzékenységet.



7. ábra
Vizsgálati minta

A meghatározandó mintát, a szeszes italt a gyakorlatvezető által megadott mértékben hígítani kell, hogy a mérési eredmények a lineáris tartományba essenek. A hígított minta ismert részletéhez ismert mennyiségben n-butanol belső standard oldatot adunk, így állítva elő a kromatografálandó minta oldatot, három összemérést készítünk. A három párhuzamos mérés alapján statisztikai módszereket felhasználva megadjuk a szeszes ital etanol tartalmát térfogatszázalékban.

$$c_i = \bar{c}_i \pm \frac{t * s}{\sqrt{n}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (c_i - \bar{c}_i)^2}{n - 1}}$$

t: Student-paraméter

s: korrigált tapasztalati szórás

n: mérések száma

3. Ellenőrző kérdések

- Mi a feltétele annak, hogy egy anyagot gázkromatográfiásan mérni tudjunk?
- Rajzolja fel a gázkromatográf sematikus ábráját! Jelölje meg a termosztálható részeket!
- Milyen vivőgázokat alkalmazunk?
- Milyen állófázisokat használhatunk a gázkromatográfiában?
- Milyen követelményeket támasztunk a megosztófolyadékokkal szemben?
- Milyen kölcsönhatásokat alakíthat ki a minta az állófázissal?
- Rajzolja fel a dimetil-polisziloxánt!
- Rajzolja fel az 5% difenil- 95% dimetil-polisziloxánt!
- Rajzolja fel a polietilén-glikol képletét!
- Rajzolja fel a 3 kapilláris kolonnatípus keresztmetszeti rajzát!
- Miért kell termosztálni az injektort és a kolonnát?
- Miért kerüljük az erős kölcsönhatásokat az elválasztás során? Milyen problémát okozhatnak a mérés során?
- Milyen hatással van a lineáris áramlási sebesség módosítása az elválasztás hatékonyságára?
- Milyen anyagok NEM mérhetők lángionizációs detektorral?
- Mi a linearitási törvény?
- Egy minta kromatogramját és egy standard anyag kromatogramját összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy a minta egyik komponensének és a standardnak a retenciós ideje megegyezik. Mondhatjuk-e, hogy a két anyag azonos? Ha igen, miért? Ha nem, hogyan bizonyosodhatnánk meg erről?
- Milyen módszerek használhatók a mennyiségi analízisben?
- Milyen követelményeket támasztunk a belső standarddal szemben?
- Mi a belső standard módszer előnye?
- Milyen adatokból kapunk minőségi és mennyiségi információt?
- Milyen gyakorlati alkalmazásai vannak a gázkromatográfiának?
- Mi a holtidő?
- Mi a retenciós idő?
- Mi a megoszlási hányados?
- Mi az elválasztás szükséges és elégséges feltétele?
- Mi a felbontóképesség? (Rajzzal magyarázva az egyes tényezőket.)
- Hogyan definiáljuk szelektivitási tényezőt?
- Egy 30 m hosszú, 0,32 mm belső átmérőjű és 1,0 μm filmvastagságú kolonnán az vivőgáz 25 cm/s sebességgel áramlik. Mennyi lesz a retenciós tényezője annak az anyagnak, melynek a retenciós ideje 4,8 perc?
- Megfelelő-e a felbontás arra a két csúcsra nézve, melyeknek retenciós ideje 5,30 perc és 5,80 perc, az első csúcs alapvonali szélessége 5,1 s a második csúcsé 5,7 s.
- Milyen hasonlóságok és különbségek vannak a GC és a HPLC között? (Vizsgálható vegyületek, kölcsönhatások, mérési körülmények.)
- Ismertesse a labor során elvégzendő feladatokat!