

# Plynová chromatografia

<b>Meno a priezvisko:</b>	Michaela Chovancová
<b>Škola, fakulta, odbor:</b>	UK, Pff., BHPV
<b>Osobní číslo:</b>	19
<b>Číslo stolu:</b>	19
<b>Dátum prevedenia úlohy:</b>	17.10. 2006
<b>Dátum vypracovania protokolu:</b>	19.10. 2006
<b>Dátum odovzdania protokolu:</b>	24.10. 2006
<b>Laboratórium:</b>	116
<b>Klasifikácia:</b>	

**Úloha :** Preved'te analýzu vzorku plynného vzduchu a hélia na plynovom chromatograme s hlinitokremičitanovou stacionárnou fázou a katametrickou detekciou.

### **Teoretický princíp:**

Chromatografické metódy sú založené na roznom zadržovní zložiek vzorku na stacionárnej fázi pri ich súčasnom unášaní mobilnou fázou. Podľa skupenstva stacionárnu, respektíve mobilnú fázu potom rozlíšijeme rozne druhy chromatografií. V plynovej chromatografii je mobilnou fázou plyn. Ak je stacionárna fáza kvapalná látka, hovoríme a rozdeľovacej plynovej chromatografii. Ak je stacionárna látka pevná látka, hovoríme o plynovej chromatografii bez dodatku. Mobilné a stacionárne fázy by mali byť nemiesiteľné.

Plynné vzorky sú prenesené do kolóny, ktorou preteká nosný plyn (v našom prípade vodík) ktorý nie je na stacionárnej fázi vobec zadržovaný. Zložky vzorku postupujú do kolóny, ktorou je dlhá trubica obsahujúca molekulové sitá, majúce schopnosť reverzibilne (slabými medzimolekulovými silami) viazať molekuly plynov. V okamihu, keď je celý vzorok už v kolóne, sú jeho zložky postupne vymývané preč z kolóny nosným plynom. Ak sú zložky zadržované stacionárnou fázou rozne silne, budú vymývané rozne rýchlo a signály detektoru (píky) budú dobre časovo oddelené.

### **Detektory v plynovej chromatografii**

Detektory môžu pracovať na základe merania elektrického odporu plameňom ionizovaných plynov, alebo na základe merania tepelnej vodivosti.

Niekedy je plynový chromatogram priamo spojený s hmotnostným spektrometrom, taká metóda sa nazýva GC –MS (Gas Chromatography – Mass Spectroscopy)

V našom prípade používame detektor, ktorý pracuje na princípe tepelnej vodivosti. Tepelná vodivosť vodíku je zanedbateľná, zatiaľ čo tepelná vodivosť hélia, kyslíku a dusíku je až o tri rády vyššia.

### **Kvalitatívne veličiny v plynovej chromatografii**

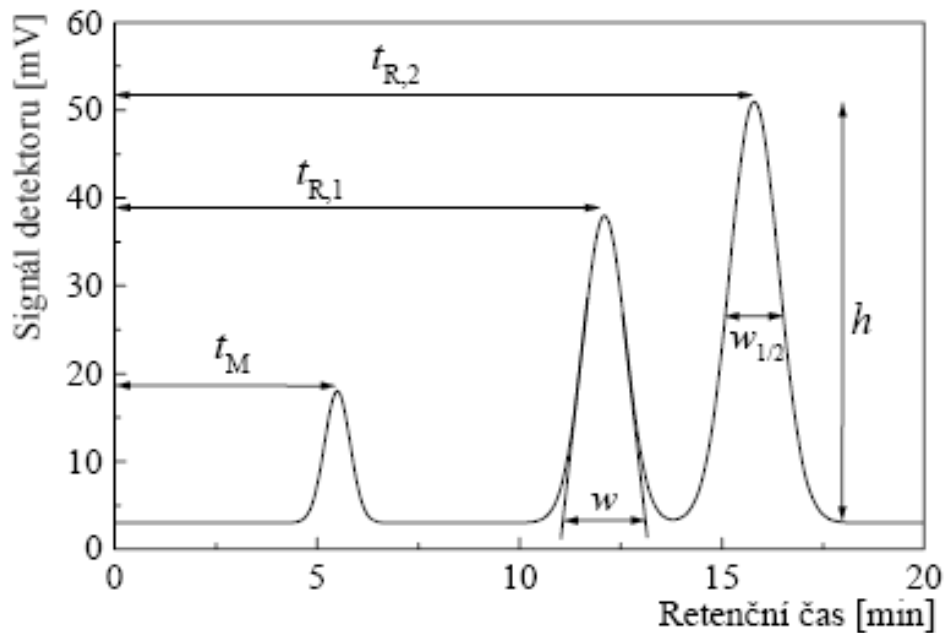
Záznam vychádzajúci z detektora chromatogramu zaznamenávaný ako závislosť odozvy detektoru  $I$  na čase  $I = I(t)$  nazývame chromatogram. Každá látka sa v tomto zázname prejaví ako pík, t.j. lokálne maximum. Čas v ktorom sa získava maximum píku danej látky charakterizuje látku kvalitatívne a je teda nezávislý na látkovom množstve.

### **Kvantitatívne veličiny v plynovej chromatografii**

Plocha píku úzko súvisí s kvantitou danej látky. Väcsie množstvo látky v danom čase  $t_0$  poskytuje väčší signál. Súčet signálu cez kontinuum času musí byť tiež umerné na množstve danej látky vo vzorku. Súčet signálu cez časové kontinuum je integrál odozvy detektoru cez čas.  $A = \int I(t) dt$ , kde medze integrálu vymedzujú dobu, kedy bola vymývaná látka, t.j. od doby  $a$  po dobu  $b$ .

## Charakteristiky píku chromatogramu

Ukážka chromatogramu:



$t_R$  - retenčný čas (doba, ktorá uplynie od nadávkovania vzorku až po objavení sa píku na chromatograme)

$t_m$  - mŕtvy doba (retenčný čas analyzovanej látky, ktorá sa vobec nezachycuje na stacionárnej fázi)

Poloha píku v chromatograme, teda retenčný čas analyzovanej látky závisí na jej kvalitatívnych vlastnostiach. Plocha píku nesie informácie o kvantitatívnych vlastnostiach látky.

$k$  - retenčný faktor, vyjadruje mieru interakcie analytu s materiálom kolóny

$n$  - miera účinnosti separačnej kolóny, počet teoretický poschodí

$H$  - výškový ekvivalent teoretického poschodia (dá sa vypočítať pomocou retenčného času)

$w_{1/2}$  - šírka píku v polovici jeho výšky

$L$  - celková dĺžka separačnej kolóny

$R_1, R_2$  - rozlíšenie dvoch píkov je mierou vzájomnej separácie dvoch analytov

$A$  - plocha symetrického Gaussovského píku

**Medzi týmito veličinami, kvalitatívnymi alebo kvantatívnymi platia tieto vzťahy**

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad n = 5,545 \cdot \left( \frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad H = \frac{L}{n} \quad R_{1,2} = \frac{2 \cdot (t_{R,2} - t_{R,1})}{w_1 + w_2} \quad A = 1,064 \cdot h \cdot w_{1/2}$$

### **Plynová chromatografia zmesi vzduchu a hélia**

V našom prípade je mobilnou fázou nosný plyn – vodík. Ako stacionárnu fázu používame kryštalický hlinitokremičitan. V dutinách jeho kryštalickej štruktúry sa veľmi dobre zachycuje predovšetkým dusík, menej kyslík. Hélium nie je zachycované prakticky vôbec, jeho pík nám umožňuje určiť mŕtvy retenčný čas.

Ako detektor používame katarometer, zariadenie pracujúce na princípe indikácie tepelnej vodivosti plynov. Prietok je meraný bublinkovým prietokometrom a celá kolóna je umiestnená v termostate s nastaviteľnou teplotou. Tlak je tiež kontrolovaný a celé zariadenie je ovládané elektronicky.

### **Postup:**

Na začiatku som zistila fyzikálne parametre chromatografickej kolóny a chromatografického programu a trikrát zmerala prietok vodíku bublinkovým prietokometrom.

Obdržala som nasledujúce výsledky

L = 110 cm

Teplota nástreku pri 20°C 27°C

Teplota 1 20°C 29°C

Teplota detektoru 20°C 33°C

Celkový tlak 10 kPa

Nárast tlaku 0,0 kPa

Objemový prietok

$$\frac{dV}{dT} = 16,0 \text{ ml / min}$$

$$\frac{dV}{dT} = 16,1 \text{ ml / min}$$

$$\frac{dV}{dT} = 16,3 \text{ ml / min}$$

(dV/dt)median = 16,1 ml/min

Keďže som otvorila na chvíľu fľašu zo vzorkom hélia, pretože som si myslela, že vzorok hélia si doplním sama, musela som najprv na chromatograme skontrolovať, či my neušiel všetok hélium do vzduchu. Našťastie, pík hélia sa na chromatograme objavil. Ďalšie píky predstavovali nečistoty (pravdepodobne zložky vzduchu, ktoré vnikli po otvorení do fľaše) v héliu. Najväčšia plocha bola pod píkom hélia.

Potom som z plynovej pipety som odobrala 0,25 ml vzorku hélia a zbytok do 1 ml som doplnila vzduchom z prostredia a vstriedla do kolóny. Integrátor zaznamenal negatívny pík ohlašujúci tlakové zmeny v kolone vyvolané vstriednutím vzorku. Po isté dobe sa objavil pík hélia, pík kyslíku a následne pík dusíku.

Výsledný chromatogram som vyhodnocovala pomocou pravítka a ceruzky.

### Zistené hodnoty z chromatogramu:

Kvalitatívna analýza ukázala tieto polohy píkov.

$$t_m = (5,5 \pm 0,5) \text{ min}$$

$$t_1 - t_m = [(13,5 - 5,5) \pm 0,5] \text{ min}$$

$$t_2 - t_m = [(24 - 5,5) \pm 0,5] \text{ min}$$

$$h_{He} = (22 \pm 0,5) \text{ mm}$$

$$h_1 = (30 \pm 0,5) \text{ mm}$$

$$h_2 = (53 \pm 0,5) \text{ mm}$$

$$w_{He} = (3 \pm 0,5) \text{ mm}$$

$$w_1 = (5 \pm 0,5) \text{ mm}$$

$$w_2 = (11 \pm 0,5) \text{ mm}$$

$$w_{1/2 He} = (1,5 \pm 0,25) \text{ mm}$$

$$w_{1/2 (O_2)} = (3,5 \pm 0,25) \text{ mm}$$

$$w_{1/2 (N_2)} = (7 \pm 0,25) \text{ mm}$$

### Výpočty:

Retenčný faktor príslušného analytu

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

$$k(He) = 0$$

$$k(1) = 1,4545$$

$$k(2) = 3,3636$$

Počet teoretických poschodí separačnej kolóny

1. podľa He:

$$n = 74,549$$

2. podľa O<sub>2</sub>

$$n = 28,969$$

3. podľa N<sub>2</sub>

$$n = 38,730$$

Výškový ekvivalent teoretického poschodia kolóny

$$H = \frac{L}{n}$$

pre L = 110cm:

$$H(\text{He}) = 1,475 \text{ cm}$$

$$H(\text{O}_2) = 3,797 \text{ cm}$$

$$H(\text{N}_2) = 2,840 \text{ cm}$$

Rozlíšenie medzi píkmy dusíku a kyslíku

$$R_{1,2} = \frac{2 \cdot (t_{R,2} - t_{R,1})}{w_1 + w_2}$$

$$R(\text{O}_2, \text{N}_2) = 1,31$$

$$R(\text{O}_2, \text{He}) = 2,00$$

$$R(\text{N}_2, \text{He}) = 2,64$$

Výpočet plochy pod Gaussovou krivkou

$$A = 1,064 \cdot h \cdot w_{1/2}$$

$$A(\text{He}) = 35,112 \text{ mm}^2$$

$$A(\text{O}_2) = 111,72 \text{ mm}^2$$

$$A(\text{N}_2) = 394,744 \text{ mm}^2$$

Z toho vyplývajúce zloženie plynnej zmesi v molárnych zlomkoch je

$$x(\text{He}) = 35,112 / 541,576 = 0,0648$$

$$x(\text{O}_2) = 111,72 / 541,576 = 0,2063$$

$$x(\text{N}_2) = 394,744 / 541,576 = 0,7288$$

$$A(\text{N}_2) / A(\text{O}_2) = 3,533$$

Vo vzduchu je  $x(\text{N}_2)/x(\text{O}_2) \approx 3,7$

### **Záver:**

Stanovenie pokladám za správne, nie však úplne presné. Pri porovnaní molárnych zlomkov dusíku a kyslíku vo vzduchu, čo je približne 3,7 a vo vzorku (vzduch + hélium), čo je približne 3,533, vychádza relatívna odchylka 4,5135%. Chyba stanovenia koncentrácie zložiek mohla byť spôsobená napr. chybou meracieho prístroja (chromatografu), znečisteným injekčnej striekačky iným plynom, nepresným vyhodnotením (Gaussovská aproximácia pri výpočte plochy pík)

Pozn.: prevádzala som len jedno meranie a štatistické spracovanie dát pre jedno meranie nie opísané v skriptách