

PRÀCTICA J. CROMATOGRAFIA DE GASOS (GC) (I): INFLUÈNCIA DE LA TEMPERATURA A LES SEPARACIONS

1. INTRODUCCIÓ

La cromatografia de gasos, són columnes, on la fase mòbil és un gas i la fase estacionària, un líquid. Ens permet separar anàlits en fase gas, mitjançant els temps de retenció, és el temps que triga la mostra des de la seva injecció, fins que arriba al detector.

Aquest temps és útil, ja que es podrà saber quins són els anàlits més retinguts i es podrà relacionar linealment amb els punts d'ebullició dels diferents compostos, els quals estan relacionats amb la longitud de la cadena.

Per dur a terme aquest anàlisi, hi ha dos mètodes, en condicions isotermes serà útil si la diferència de punts d'ebullició és petita i en gradient, si la diferència és gran.

2. OBJECTIUS

En aquesta pràctica s'ha d'aprendre a utilitzar un cromatògraf de gasos CG i interpretar qualitativament la relació entre la temperatura d'ebullició, temperatura de la columna i temps de retenció.

S'ha d'aprendre a veure la diferència en fer l'anàlisi en condicions isotermes o en gradient i saber dissenyar un gradient d'elució que possibiliti l'obtenció d'un cromatograma, amb una bona separació, en un temps total d'elució raonable.

3. DESCRIPCIÓ DE LA MOSTRA

La mostra és un conjunt de 4 alcohols diferents, els quals volem separar amb una bona resolució i un temps d'elució raonable. Els alcohols a separar són: etanol, butanol, n-pentanol i etilenglicol. El conjunt total dels alcohols, és una mescla incolora.

4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

El cromatògraf de gasos Shimadzu GC-2014 que s'utilitza, té com a detector, un detector de ionització a la flama (FID), una injecció Split-splitless automàtica i una columna capil·lar. El cromatògraf, permet un control per ordinador i consta d'una columna Alltech EC-wax 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm (temperatura màxima d'utilització 260 oC). Les condicions utilitzades pel cromatògraf són:

Temperatura inicial del forn	40°C
Temperatura de l'injector	200°C
Temperatura del detector (TID)	250°C
Cabals He (columna)	1,3 mL/min
Ajust dels manòmetres:	
H2	2bar
He	6bar
Aire (O2)	2bar
Relació Split	1:20

Taula 1: condicions del cromatògraf

El FID és un detector molt sensible, per tant, la mescla s'ha de preparar 10-100 vegades diluïdes. Per això el que fem és afegir 100µL de cada alcohol, mesurats amb micropipeta, enrasant en un matràs aforat de 10ml amb acetona. En l'injector, es fan injeccions de 0,5ml d'aquesta mescla.

Les concentracions de cada alcohol que hi ha al matràs de la mescla és:

$$0,1\text{ml etanol} \times \frac{0,789\text{g etanol}}{1\text{ml}} \times \frac{1\text{mol etanol}}{46,07\text{g}} \times \frac{1}{0,01\text{L}} = 0,1713\text{M}$$

$$0,1\text{ml butanol} \times \frac{0,810\text{g butanol}}{1\text{ml}} \times \frac{1\text{mol butanol}}{74\text{g}} \times \frac{1}{0,01\text{L}} = 0,1093\text{M}$$

$$0,1\text{ml n-pentanol} \times \frac{0,814\text{g n-pentanol}}{1\text{ml}} \times \frac{1\text{mol n-pentanol}}{88,15\text{g}} \times \frac{1}{0,01\text{L}} = 0,0923\text{M}$$

$$0,1\text{ml etilenglicol} \times \frac{1,110\text{g etilenglicol}}{1\text{ml}} \times \frac{1\text{mol etilenglicol}}{62,07\text{g}} \times \frac{1}{0,01\text{L}} = 0,1788\text{M}$$

5. TRACTAMENT DE DADES I RESULTATS

Isoterm

En primer lloc, s'ha dut a terme una separació en règim isoterm a 70°C. Aquest és el cromatograma resultant:

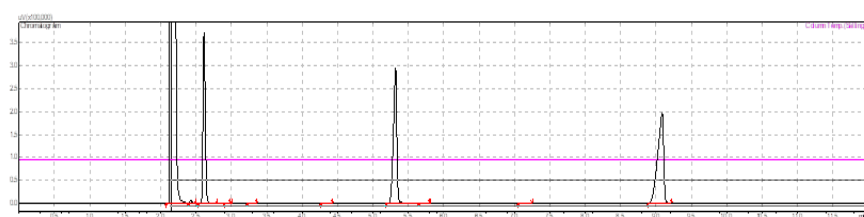


Figura 1: cromatograma a 70°C

Com es pot observar només s'observa el pic de l'acetona (el dissolvent) i 3 pics més. Aquestes no són pas unes bones condicions de separació tenint en compte que s'estan analitzant 4 alcohols i que, per tant, s'haurien de distingir 4 pics.

La temperatura seleccionada es troba per sota del punt d'ebullició de tots els alcohols, per tant, és molt probable que part del que ha entrat a la columna es condensi. A més a més, els temps de retenció són massa diferents entre si i el temps total de la cromatografia és massa llarg. Cal buscar una temperatura més alta.

Fent la separació a 130°C s'obté el següent cromatograma:

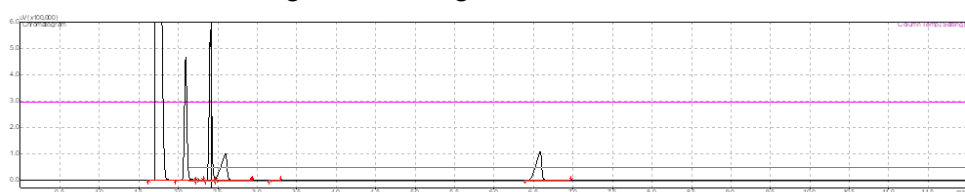


Figura 2: cromatograma a 130°C

A aquesta temperatura s'arriben a distingir els pics dels 4 alcohols, tot i que la resolució no és massa bona, especialment entre el segon i tercer pic, que surten massa junts. A més la forma dels pics tampoc és massa bona, alguns pics són massa amples. Es pot intentar augmentar la temperatura per veure si s'obté un resultat millor.

A 210°C s'obtenen els resultats següents:

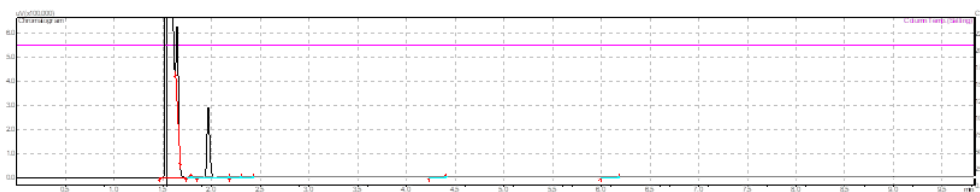


Figura 3: cromatograma a 210°C

Com es pot observar, gairebé no es distingeix cap pic. En augmentar tant la temperatura, els anàlits han travessat la columna molt ràpida i simultània, de manera que quasi no s'aprecien pics.

En definitiva, si la temperatura és massa baixa els anàlits poden condensar a l'interior de la columna i donar lloc a un mal cromatograma on no s'acaben de veure tots els pics, però si és massa alta elueixen massa ràpid i no es pot distingir res. A una temperatura intermèdia es veuen tots els pics, però la seva forma i la resolució no són bones.

Com el que es vol és separar una sèrie d'alcohols de punts d'ebullició molt diferents, convé treballar amb un gradient de temperatura, començant amb una temperatura relativament baixa i anar-la augmentant progressivament.

Gradient

Gràcies a un programa de temperatures es pot aconseguir un millor cromatograma si es volen separar compostos de punt d'ebullició molt diferents:

Primerament, s'utilitza un gradient seleccionant una temperatura inicial de 50°C i una final de 200°C, mantenint la temperatura inicial durant 1 minut i després augmentant a un ritme de 20°C/min. Aquests són els resultats obtinguts:

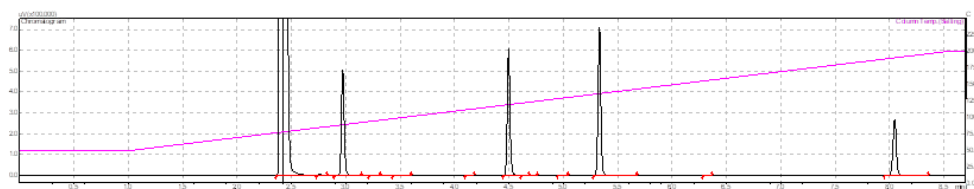


Figura 4: cromatograma gradient 1

A primera vista s'observa que els pics estan molt millor separats i també tenen una millor forma, però els alcohols elueixen amb massa temps de diferència, el que provoca que el temps d'anàlisi sigui massa llarg. **Temps d'aparició de l'últim pic: 8 min**

Per tal de solucionar aquest problema es fa un segon gradient començant també a 50° i mantenint-la durant 1 minut, però fent dues rampes de temperatura: una de 50 a 150°C a 20°C/min i mantenint aquesta temperatura 12 segons i altra de 150 a 200°C a 40°/min.

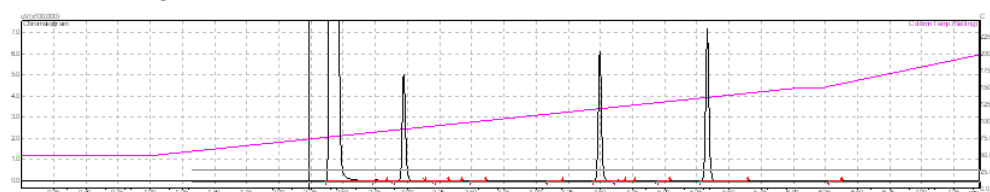


Figura 5: cromatograma gradient 2

Tal com s'observa, aquestes condicions no són gens bones, ja que no s'acaben de distingir tots els pics perquè al no mantenir la temperatura a 200°C, disminueix de cop i no dona temps al fet que s'elueixi l'últim compost. **Temps d'aparició de l'últim pic: 5.30 min**

Per tal que apareguin tots els pics i reduir el temps d'anàlisi es fa un nou gradient augmentant la temperatura inicial a 60° i mantenint-la durant 1 minut i fent dues rampes de temperatura: una de 60 a 170°C a 25°C/min i mantenint aquesta temperatura 12 segons i altra de 150 a 200°C a 40°C/min, mantenint aquesta temperatura 2 minuts.

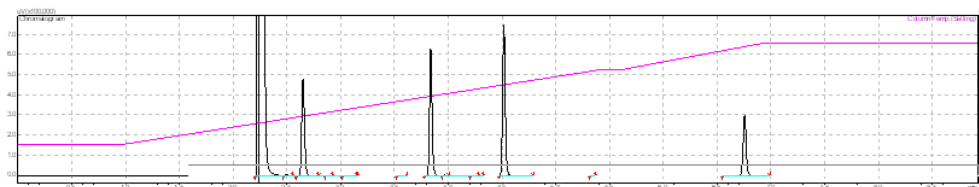


Figura 6: cromatograma gradient 3

De nou es veuen els 4 pics ben separats i a més s'ha aconseguit reduir el temps d'anàlisi. El fet de començar a una temperatura major i augmentant a major velocitat, provoca que tots els alcohols s'elueixin abans. **Temps d'aparició de l'últim pic: 6.75 min**

Ara l'objectiu és aconseguir que l'últim pic aparegui una mica abans per estalviar encara més temps. Per això fem un altre gradient, començant a 60°C, mantenint 1 minut i augmentant fins a 160 a 25°C/min, mantenint 0,20 segons. Finalment augmentem fins a 210°C a una velocitat de 40°C/min.

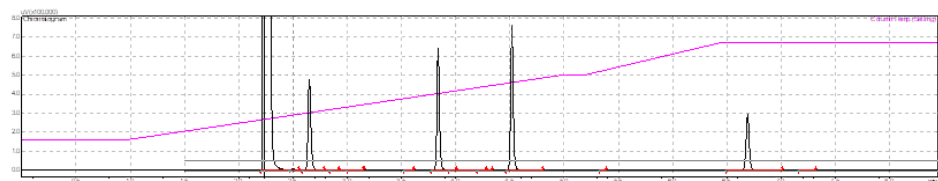


Figura 7: cromatograma gradient 4

En aquest cas, no varia gairebé res, per tant, fem un últim gradient per intentar disminuir els temps de retenció. **Temps d'aparició de l'últim pic: 6.6 min**

La temperatura inicial és de 60°C, mantenint 45s i augmentant a 120°C a una velocitat de 30°C/min. Per últim es fa un augment a 210°C a 40°C/min, i es manté aquesta temperatura durant 2 minuts..

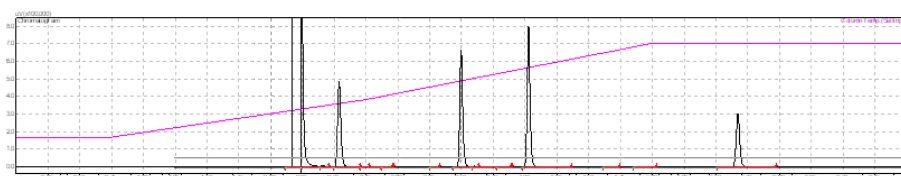
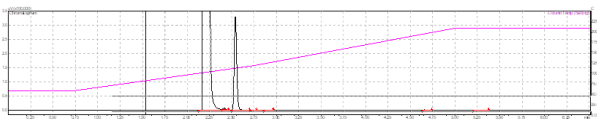
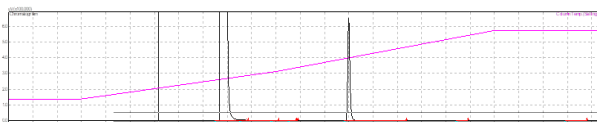
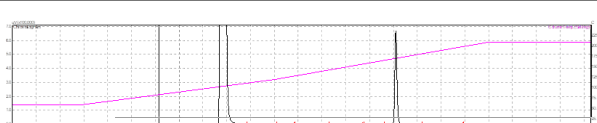
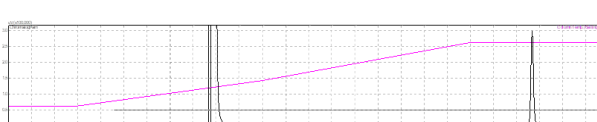


Figura 8: cromatograma gradient 5

En aquest últim gradient, disminueixen els temps de retenció, inicials i finals. El fet d'augmentar la temperatura més ràpida en els primers minuts, provoca que els anàlits amb punts d'ebullició menors, elueixin més ràpidament. Per ajuntar més l'últim pic, s'ha augmentat més la temperatura final, i a una major velocitat, perquè també elueixi més de pressa. **Temps d'aparició de l'últim pic: 5.70 min**

Patrons

Una vegada escollit el millor gradient de tots els realitzats, es preparen una sèrie de patrons dels alcohols de la mescla diluint 100 µL de l'alcohol corresponent i enrasant a 10 mL a un matràs aforat. Així es comprova que els pics obtinguts són dels anàlits d'interès.

Alcohol	Peb	Cromatograma	Número de carbonis i OH
Etanol	78,3°C		2C+1OH
Butanol	117,7°C		4C+1OH
n-pentanol	138°C		5C+1OH
Etilenglicol	198°C		2C +2OH

Com es pot veure, els pics corresponen amb els vists al cromatograma anterior. Cal destacar que com s'està treballant amb un detector d'ionització de flama, les àrees dels pics són proporcionals al nombre de carbonis de cada compost. També cal comentar com augmenta el temps de retenció dels compostos en funció del seu punt d'ebullició, que de la mateixa manera depèn de la llargada de la cadena i del nombre de grups -OH (possibilitat de formar ponts d'hidrogen): a més punt d'ebullició, més triga a eluir, per tant, l'ordre d'elució és el següent: etanol, butanol, n-pentanol i etilenglicol. On l'etilenglicol és l'últim a eluir, ja que el seu punt d'ebullició és el més elevat i l'acetona, que és el dissolvent, serà el primer a eluir, ja que té un punt d'ebullició menor que els altres.

6. CONCLUSIONS

La cromatografia de gasos és una tècnica que permet separar compostos relativament volàtils mitjançant la seva diferent interacció amb una fase estacionària líquida a mesura que són arrossegats per una columna per un gas portador.

Hi ha dues maneres en que es pot realitzar la separació, en regim isoterm o fent un gradient de temperatura. En aquest cas la darrera opció és la més convenient ja que es vol separar una mescla d'alcohols de punts d'ebullició molt diferents i obtenir una sèrie de pics ben separats i un temps d'anàlisi relativament curt. Als cromatogrames resultants s'observa com el temps de retenció de cada alcohol depèn del seu punt d'ebullició (que depèn del nombre de carbonis i del nombre de grups -OH): més punt d'ebullició, més temps de retenció.

El detector utilitzat és un FID, que proporciona uns pics l'àrea dels quals es proporcional al nombre de carbonis de cada compost i a la seva concentració.