



KATEDRA
IN INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ

INSTRUKCJE WICZE LABORATORYJNYCH

Kod wiczenia: GC-AD

Operacje i techniki
adsorpcji - desorpcji / absorpcji - desorpcji
w układach gaz - ciecz stała / gaz - ciecz

GC-AD-B/C

B ó Adsorpcyjna chromatografia gazowa w układach gaz - ciecz stała (GSC), w rozdzielaniu / analityce mieszanin gazów

C ó Absorpcja ó desorpcja w układach gaz - ciecz; Podziałowa chromatografia gazowa ó (GLC) w rozdzielaniu lotnych składników mieszanin

Przedmiot: **Techniki Rozdzielania**

Kierunek studiów: **Technologia Chemiczna, semestr I, studiów II-go stopnia**

Opracował

dr inż. Grzegorz Boczka

Zatwierdził

prof. dr hab. inż. Marian Kamiński

Gdańsk, 2017

Spis treści

Wst p	3
1. Wprowadzenie	3
2. Chromatografia gazowa	4
2.1 Główne elementy stanowiska do GC	5
3. Mechanizmy rozdzielania w GC, typy stosowanych faz stacjonarnych	8
3.1 Adsorpcyjna chromatografia gazowa (GSC)	8
3.2 Podziałowa chromatografia gazowa (GLC)	13
3.3 Typy kolumn stosowanych w chromatografii gazowej	21
3.4 Rozdzielanie izotermiczne i z programowan temperatur pieca chromatografu	22
4. Chromatografia gazowa w skali preparatywnej	24
4.1 Metody przygotowania wsadu- wydzielania i zat ania składników poddawanych rozdzielaniu	24
4.2 Dobór układu chromatograficznego, zasady przenoszenia skali	25
5. Wymagania do sprawdzianu	26
6. Wykonanie wiczenia	28
6.1 Chromatografia adsorpcyjna	28
6.2 Chromatografia podziałowa	29
7. Sprawozdanie	30
8. Literatura	32

Wstęp

Celem ćwiczenia jest poznanie podstawowych technik oraz metod postępowania stosowanych do wydzielenia i rozdzielania mieszanin ziarnistych. Studenci zapoznają się także z zasadami postępowania dotyczącymi oznaczania rozkładu wielkości ziaren.

Studenci przystępują do odrabiania ćwiczenia zobowiązani są do opanowania zakresu materiału przedstawionego w instrukcji oraz znanych metod postępowania opisanych w ćwiczeniu wykonanie ćwiczenia/opracowanie wyników.

W ćwiczeniu teoretycznej opisano zagadnienia związane z tematyką ćwiczenia, zakładając, że przystępujący do ćwiczenia mają solidne podstawy teoretyczne, a także praktyczne, wynikające z programu studiów I-go stopnia na kierunku Technologia Chemiczna realizowanym na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (podstawy chemii fizycznej, inżynierii chemicznej, chemii analitycznej etc.). W przypadku wystąpienia niejasności zalecane jest zapoznanie się z podstawową literaturą przedmiotu dotyczącą omawianych zagadnień.

1. Wprowadzenie

Pierwsze analizy węglowodorów w paliwach siłowych pojawiły się w XIX wieku. W 1928 roku *American Petroleum Institute* (API) podjęła przedsięwzięcie pod nazwą Projekt 6 w celu rozdzielania, identyfikacji i oznaczania związków zawartych w frakcjach ropy naftowej. Zastosowano cieczo-chromatografię adsorpcyjną, a w zasadzie selektywną adsorpcję z roztworu w lotnych alkanach. Na potrzeby drugiej wojny światowej w latach czterdziestych dwudziestego wieku rozwinięto metody spektroskopowe. Spektroskopia mas zaproponowano do analityki gazów w roku 1943. Lata pięćdziesiąte to rozwój chromatografii gazowej w celu zastąpienia rozdzielania metodami niskotemperaturowej destylacji lekkich węglowodorów.

Większość autorów za wieloletnią historię chromatografii gazowej jako metody analitycznej podaje rok 1952, kiedy to opublikowano prace Jamesa i Martina. Autorzy opisali swoje próby rozdzielania mieszanin kwasów tłuszczowych i amin za pomocą podziaływej chromatografii gazowej. Pierwsze sympozjum poświęcone chromatografii gazowej zorganizowano w roku 1956 ze środków Brytyjskiego Instytutu Naftowego. Większość przedstawionych wówczas prac została wykonanych na chromatografach (a raczej frakcjometrach) domowej

produkcji. Przedstawiono również pierwszy komercyjny chromatograf wraz z pierwszym detektorem promieniowo-jonizacyjnym.

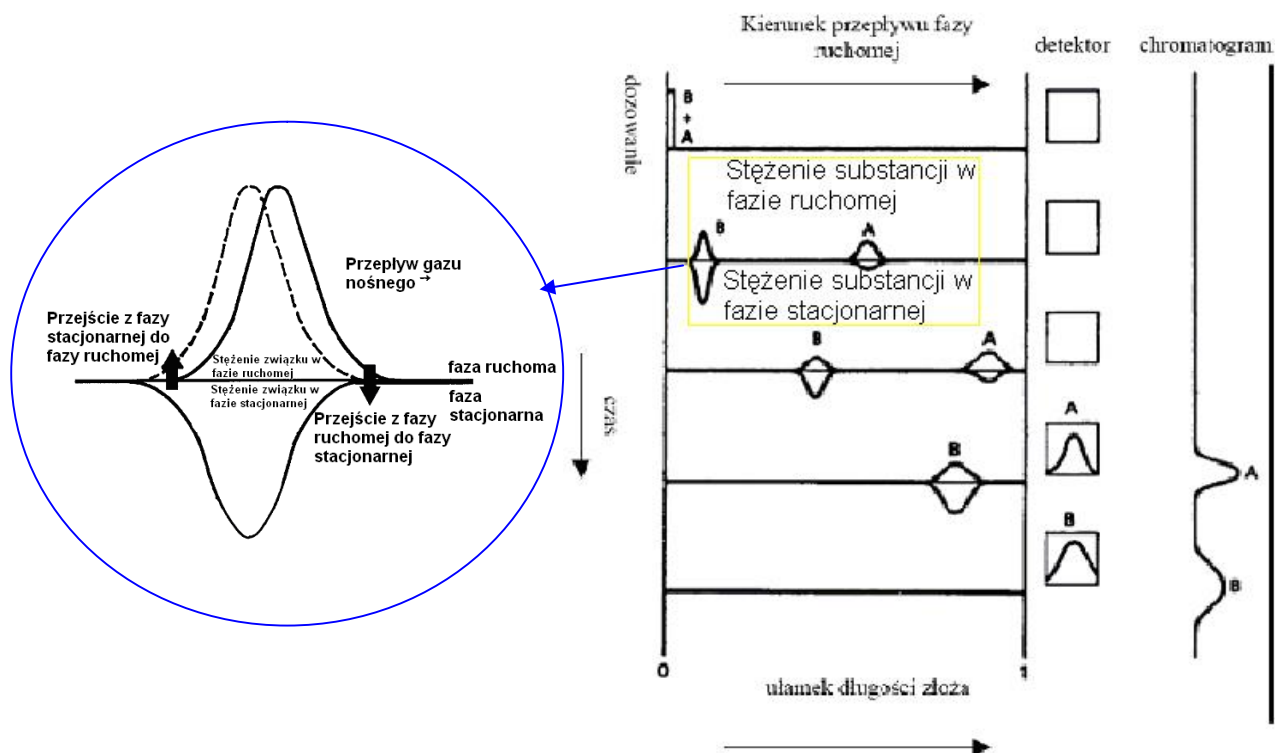
2. Chromatografia gazowa

Definiując czym jest chromatografia, można powiedzieć że jest to grupa metod służących do rozdzielania mieszanin substancji na drodze ich różnicowanej podatności na działanie dwóch przeciwstawnych sił powodujących ruch cząstek (osił gąny poprzez przepływ płynu przez warstwę adsorbentu lub absorbentu) oraz hamujących ten ruch (oddziaływanie cząstek substancji rozdzielanych ze złączem). Na tej podstawie wyróżnia się dwie fazy współistniejące w układzie chromatograficznym:

- Faza stacjonarna (*solid phase*) ó złącze ad/absorbentu
- Faza ruchoma (*mobile phase*) ó płyn przepływający przez złącze

Główna klasyfikacja metod chromatograficznych polega na określeniu stanu skupienia w jakim znajduje się faza ruchoma, stąd można wyróżnić:

- **Chromatografia gazowa** (*GC - gas chromatography*) - faza ruchoma jest gazem
- Chromatografia cieczowa (*LC - liquid chromatography*) - faza ruchoma jest cieczą
- Chromatografia z eluentem w stanie nadkrytycznym (*SFC- supercritical fluid chromatography*)
- Inne



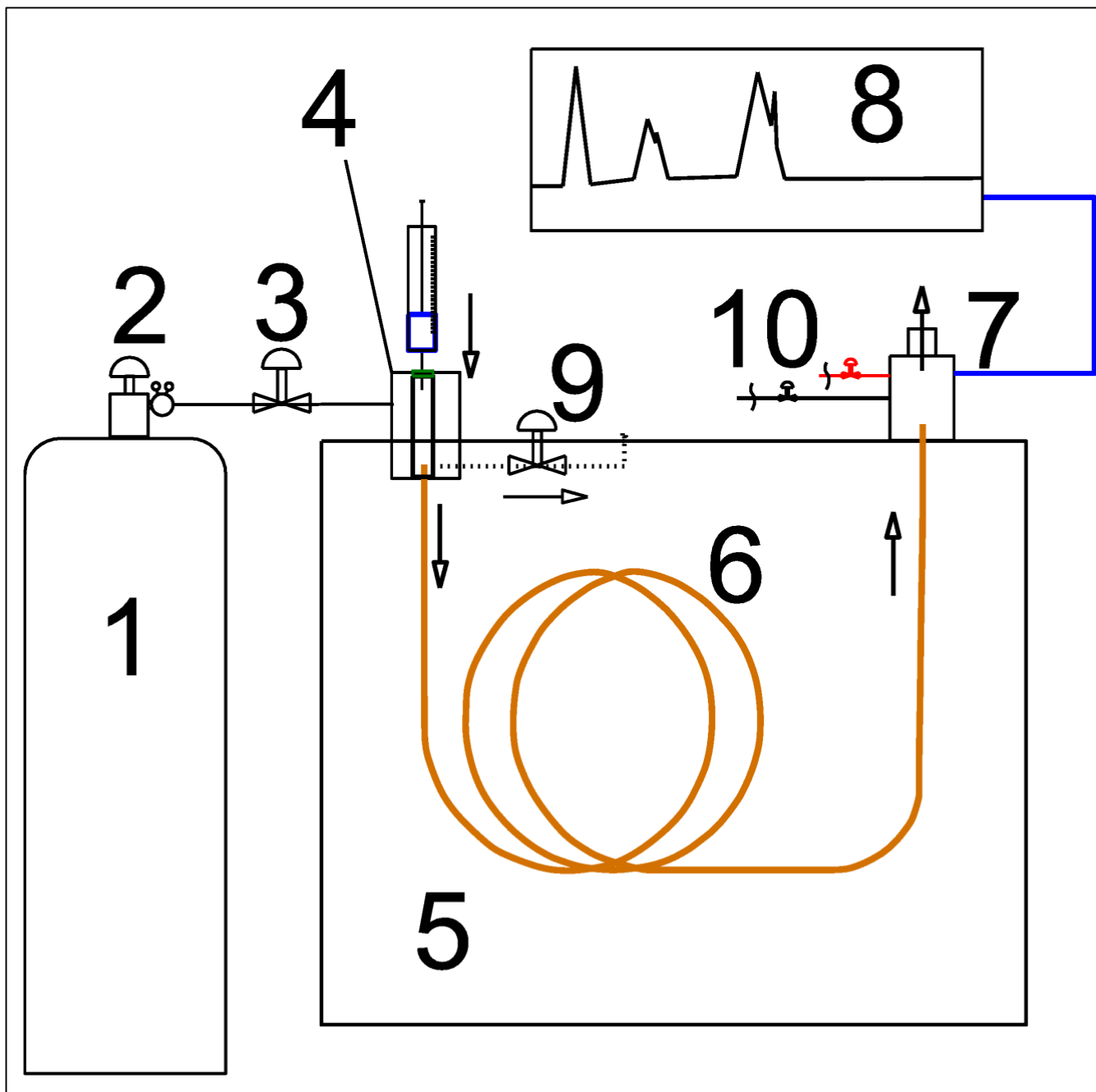
Rys. 1 Schemat procesu rozdzielania chromatograficznego [1]

2.1 Główne elementy stanowiska do GC

Na poniższym rysunku 2 przedstawiono schemat typowego stanowiska do GC.

1. Butla z gazem nośnym (Gazem nośnym (fazą ruchomą) są najczęściej: hel, azot, wodór, rzadziej, argon);
2. Reduktor ciśnienia do regulacji ciśnienia na wejściu do chromatografu (redukcji ciśnienia panującego w butli);
3. Regulator przepływu gazu nośnego do precyzyjnej regulacji ciśnienia (przepływu) na wejściu do dozownika;
4. Dozownik to miejsce wprowadzenia próbki gazowej/ciekłej do układu chromatograficznego. Istnieje możliwość dozowania próbki w opcji:
 - a. podział wprowadzanego strumienia po odparowaniu w dozowniku - tryb *split* (wprowadzana jest tylko część próbki dozowanej do układu, a pozostała część próbki opuszcza układ przez wylot boczny) lub przy zamkniętym wylocie

- bocznym - tryb *splitless* (cała wprowadzonej próbki po odparowaniu jest kierowana do kolumny),
- b. dozowania bezpośrednio do kolumny - tryb *on-column*. Istnieją opcje dozowania w niskiej temperaturze (ang. *cold on-column*), w temperaturze powyżej wrzenia składników próbki (ang. *hot on-column*) oraz z programowanymi temperaturami odparowania - dozowniki typu PTV (ang. *Programmed Temperature Vaporization*).
 - c. dozowania z zastosowaniem zaworu z przelotem do dozownika - tylko do próbek gazowych;
5. Piec z termostatem, w którym utrzymywana jest zadana temperatura w celu zapewnienia powtarzalności procedury rozdzielania. Nowoczesne chromatografy posiadają moduł wprowadzenia programu temperatury (zaprogramowania zmian temperatury pieca chromatografu w trakcie analizy) w celu skrócenia analizy;
 6. Kolumna chromatograficzna, wraz z odpowiednim rodzajem fazy stacjonarnej, determinuje mechanizm i efekt rozdzielczy;
 7. Detektor, który wykrycie analitu eluowanego z kolumny. (Strzałką zaznaczono wylot gazów z detektora);
 8. System przetwarzania danych (rejestrator, komputer), który obróbką sygnału pochodzącego z detektora, cyfrowe i graficzne (chromatogram) przedstawienie wyniku rozdzielania.
 9. Regulator (opcjonalnie) podziału (przepływu) gazu w dozowniku, stosowany w opcji dozowania z podziałem strumienia (*split*). Reguluje przepływ nadmiarowego gazu w dozowniku opuszczając go dozownikiem wylotem bocznym (nie trafiając do kolumny).
 10. Regulatory przepływu gazów w detektorze.



Rys. 2 Schemat typowego stanowiska do chromatografii gazowej.
 Opracowanie własne na podstawie ^[1]

3. Mechanizmy rozdzielania w GC, typy stosowanych faz stacjonarnych

3.1 Adsorpcyjna chromatografia gazowa (GSC)

Wykorzystywane jest **zjawisko adsorpcji** gazów lub par substancji na rozwiniętej powierzchni adsorbentu. Jako adsorbenty stosuje się substancje porowate. Mechanizm rozdzielania polega na lokalnym skupieniu cząsteczek gazu obecnych nad powierzchnią adsorbentu w skutek oddziaływania niewysochniętych sił obecnych na jego powierzchni. W układzie ustala się równowaga termodynamiczna pomiędzy stężeniem substancji zaadsorbowanej na fazie stacjonarnej a stężeniem w fazie ruchomej. Taki stan można scharakteryzować stałą podziału K_S (1).

$$K_S = \frac{C_S}{C_M} \quad (1)$$

K_S - stała podziału

C_S - stężenie analitu S w fazie stacjonarnej

C_M - stężenie analitu S w fazie ruchomej

Stosowane w chromatografii adsorpcyjnej fazy stacjonarne:

A. Sita cząsteczkowe

- Zeolity - glinokrzemiany sodu, potasu, wapnia. Najczęściej stosowany glinokrzemian wapnia typu 5A (efektywna średnica porów 5 angstrémów) i glinokrzemian sodu 13X (o efektywnej średnicy porów 10 angstrémów). **Stosowane są do rozdzielania tlenu i azotu oraz gazów niskowręcznych H_2 , CH_4 , CO , NO i gazów szlachetnych He , Ne , Ar , Kr , Xe .** Duże cząsteczki ulegają zjawisku wykluczania - tzn. nie wnikają do porów i nie ulegają adsorpcji. Problem stanowi zdolność do adsorpcji wody z próbek, gazów nośnego i atmosfery, oraz bardzo silna adsorpcja CO_2 . Prowadzi to do stopniowej dezaktywacji sita. Aktywację prowadzi się poprzez wygrzewanie sita w podwyższonej temperaturze
- Włókna sita cząsteczkowe. Powstają w wyniku pirolizy polimerowych prekursorów. Są obojętne na parę wodną i służą do rozdzielania gazów niskowręcznych H_2 , $O_2 + N_2$, CO , CH_4 , CO_2 , po podniesieniu temperatury rozdzielania można rozdzielać również acetylen i

w głowodory w zakresie C₂-C₄. Popularne nazwy handlowe to seria adsorbentów Carbosieve i Carboxen.

B. tlenek glinu - Mniejsze znaczenie, głównie przez problemy z utrzymaniem jego aktywności na odpowiednim poziomie. Powierzchnia wewnętrzna $\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$. Umożliwia rozdzielanie wszystkich węgłodorów C₁-C₅. Jako przykład ciekawych rozwiń za , mo na poda modyfikację za pomocą Fe(OH)₃ i rozdzielanie izotopów wodoru w temperaturze 6196°C

C. polimery porowate - polimery i kopolimery diwinylobenzenu i innych aryloolefin. Stosowane w postaci perlecek o bardzo dużej porowatości i wytrzymałości mechanicznej. W temperaturach niższych od temperatury otoczenia uzyskuje się rozdzielanie H₂, (rozdzielanie O₂, N₂ na indywidualne składniki ma miejsce tylko na niektórych sorbentach), Ar, NO, CO, CH₄, CO₂, N₂O, C₂H₆ w podwyższonej 100-150°C w głowodory C₃, C₄ i C₅ oraz H₂S, COS i SO₂, a w temperaturze powyżej 200°C również w głowodory C₆, C₇ i C₈. Ze względu na swoją hydrofobowość polimery porowate można stosować do analizy roztworów wodnych i wody.

- Porapak. Porapak Q- stosowany w analizie gazów, P- większa średnica porów niż Q, stosowany do rozdzielania związków o dużej masie molowej. Porapaki P,Q,R,S,N,T charakteryzują się polarnością rosnącą w podanym szeregu od P do T. Porapaki Q-S oraz P-S są odmianami silanizowanymi (powierzchnia dezaktywowana).
- *HayeSep* A, B, C, D, N, P, Q, R, S, T.- Stosowane zamiennie z Porapakami
- *TENAX TA* - otrzymywany na bazie tlenku 2,6-difenylo-*p*-fenylowego. Wszystkie powyżej opisane polimery stosuje się do temperatury 250°C. *TENAX TA* wytrzymuje ogrzewanie do 375°C. Pozwala to na rozdzielanie substancji o wyższych temperaturach wrzenia i mniejszych lotnościach. Powierzchnia aktywna wynosi ok. $24 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $2,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, średnica porów ok. 200 nm, gęstość $0,55 \text{ g}/\text{cm}^3$, 60/80 mesh*.
- *TENAX GR* - jest to materiałkompozytowy składający się z *TENAX-u TA* i 30% grafitu. Powstały kompozyt posiada większą wartość objętości przebiecia (większą pojemność na lotne związki organiczne, poprzez dodatkowy udział silniejszych oddziaływań grafitu z analitami), z zachowaniem niskiego powinowactwa do wody. Wytrzymuje temperatury pracy do 350°C. Sorbenty z grupy *TENAX* obecnie stosowane

s gównie do pułpkowania lotnych analitów z powietrza z zastosowaniem tzw. rurek sorpcyjnych, a rzadziej do wciowego rozdzielania chromatograficznego.

- Chromosorb (oznaczane numerami od 101-108). 101 stosowany jest do szybkich analiz próbek o zonym skłdzie, 102 do analizy gazów, alkoholi, substancji małych steczkowych zwłaszcza tlenoorganicznych, 103 rozdzielanie zw. zasadowych.
- *Polichrom* - znaczenie gównie "historyczne" - technologii wytwarzania opracowano w Polsce. Typ A jest kopolimerem styrenu oraz 1,4 i 1,5-dimetakrylosiloksymetylonaftalenów. Wciwo ci rozdzielcze typu A podobne do Porapaku Q i Chromosorbu 101. Stosowany do analizy wodnych roztworów kwasów karboksylowych, alkoholi alifatycznych, glikoli, alkanów, estrów, ketonów, aldehydów, eterów i amin alifatycznych.

D. w giel aktywny - na pocztku historii GC rozdzielanie mieszaniny H₂, O₂, N₂, CO i CH₄ w temperaturze 20°C. Obecnie wi kszo zastosowa w gila aktywnego przejł polimery porowate

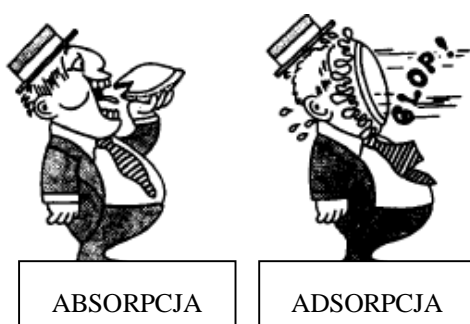
- w giel grafityzowany - stosowany wraz z modyfikacjami fazami ciekłymi (do 5 %) i stałymi. Modyfikacja carbowaxem pozwala na rozdzielanie acetyleny, etenu i etanu, propenu od propanu, oraz wszystkich izomerów butanu, buteny i 1,3-butadien. Najbardziej popularn odmian jest *Carbopak*. Poszczególne typy maj zdolno rozdzielania *meta*- i *para*-krezoli, o miu izomerów alkoholu amylowego i innych trudno rozdzielaj cych si mieszanin. *Carbopak B* ma powierzchni wciw 100 m²/g, *Carbopak C* 12 m²/g. Oznaczenie HT- oznacza dezaktywowanie powierzchni poprzez traktowanie sorbentu wodorem. Podobnie jak sorbenty TENAX stosowany cz sto w rurkach sorpcyjnych.

E. krzemionka

- el krzemionkowy - stosowany jako uzupełnienie sit cz steczkowych, wykorzystywany gdy istnieje konieczno dodatkowego rozdzielania alkanów i alkenów C₁-C₄.
- Krzemionka porowata
 - *Porasil* - sorbent w postaci kulek o rozmiarach 80-100 mesh. Rozdzielanie mo na prowadzi do temperatury 600°C. Dost pne s dwa typy:
 - *Porasil B* o powierzchni wciwej 185 m²/g, rednica porów 15μm, g sto 0,31 g/cm³

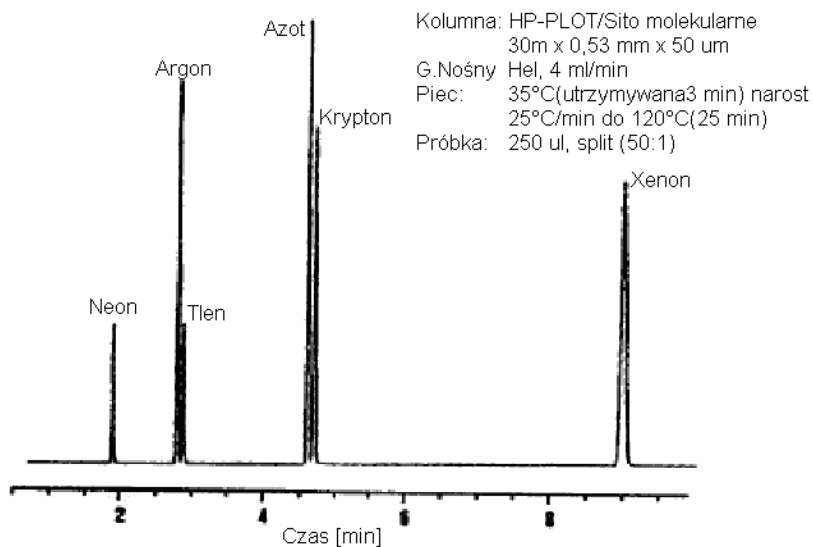
- *Porasil C* odpowiednio 100 m²/g, 30 μm, 0,32 g/cm³
- *Spherosil, Corasil, Chromosil*
- *Durapak* - porowata krzemionka (*Porasil C*) ze związonym na powierzchni n-oktanem, oksopropionitrylem, carbowaxem, izocyjanianem fenylu.

*mesh- termin używany w analizie sitowej, określający liczbę oczek siatki przypadających na cal bieżącej siatki.

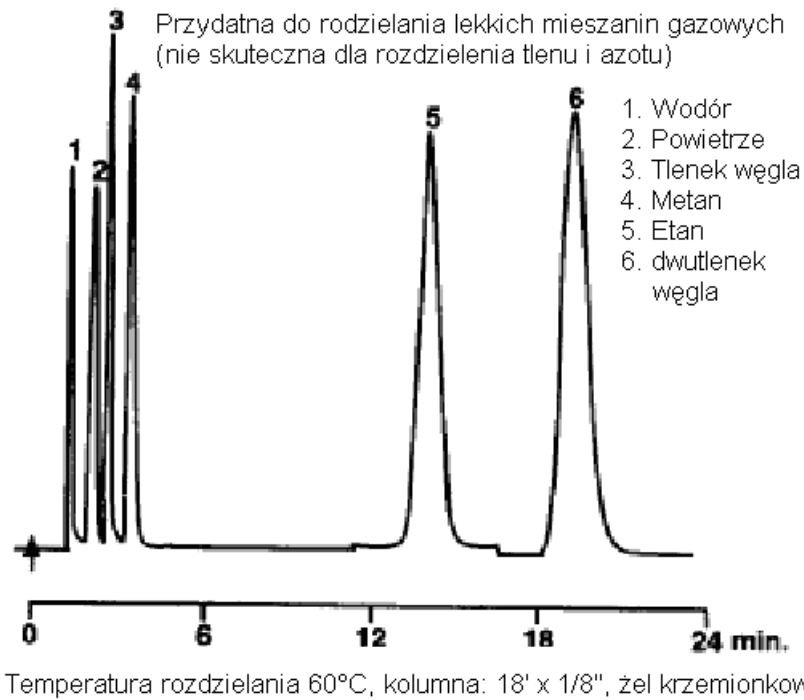


Rys. 3 Graficzne zobrazowanie różnic pomiędzy zjawiskami absorpcji i adsorpcji [1]

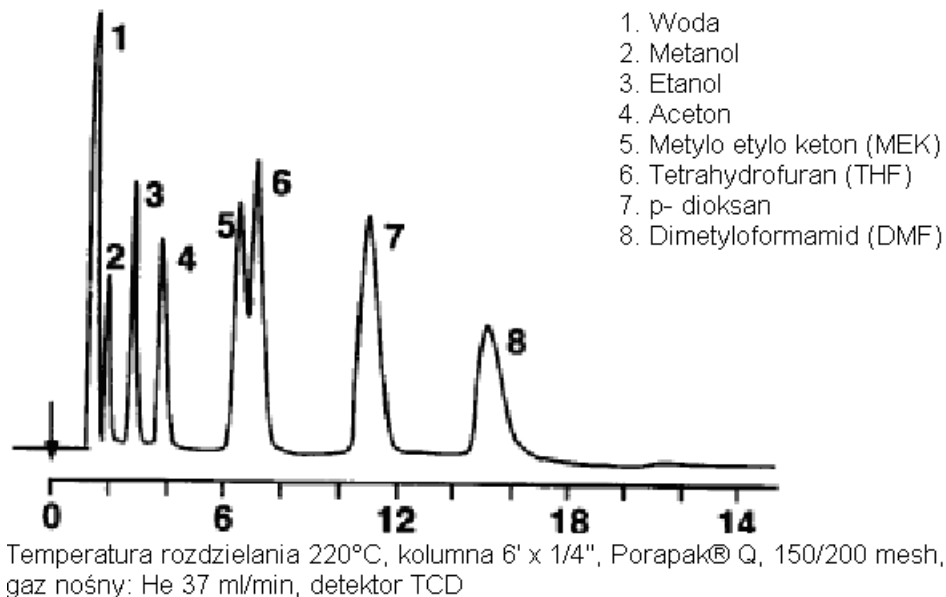
Na rysunkach 4-6 przedstawiono przykłady chromatogramów rozdzielania mieszanin gazowych w warunkach GSC.



Rys. 4 Przykład rozdzielania mieszaniny gazów z zastosowaniem sita molekularnego 5A [1]



Rys. 5. Przykład rozdzielania mieszaniny gazów z zastosowaniem elu krzemionkowego^[1]



Rys. 6- Rozdzielanie wodnej mieszaniny polarnych rozpuszczalników^[1]

3.2 Podziałowa chromatografia gazowa (GLC)

Wykorzystywane jest zjawisko absorpcji (rozpuszczania) chromatografowanych związków w ciekłej fazie stacjonarnej. Substancja wprowadzona na szczyt kolumny, na skutek stopniowych zmian stężenia ulega wymywaniu z początkowego odcinka i jest eluowana wzdłuż całej kolumny. Szybkość elucji zależy od stałej podziału (*de facto* rozpuszczalności w ciekłej fazie stacjonarnej) pomiędzy dwiema fazami. Każde ze składników rozdzielanej mieszaniny podlega temu samemu zjawisku, a ich rozdzielanie zależy od różnicy wartości K_a w konsekwencji różnej szybkości migracji wzdłuż całej kolumny oraz od różnych oddziaływań analitów z fazą stacjonarną. Można wymienić 4 typy oddziaływań:

- oddziaływanie dipol indukowany - dipol indukowany (siły dyspersyjne Londona)
- oddziaływanie dipol trwałe - dipol trwałe (siły Keesoma)
- oddziaływanie dipol trwałe - dipol indukowany (siły Debye'a)
- wiązania wodorowe

W przypadku chromatografii podziałowej ciekłej fazy stacjonarnej, w zależności od rodzaju wykorzystywanej kolumny (pakowana lub kapilarna - rozwinę tego tematu zamieszczono w kolejnym punkcie niniejszej instrukcji), stosowany sposób unieruchamiania.

W przypadku kolumn pakowanych ciekłej fazy stacjonarnej (absorbent) osadza się na stałym nośniku w postaci jednorodnego filmu w ilości od kilku do kilkunastu % masowych. Powierzchnia właściwa stosowanych absorbentów jest znacznie mniejsza od powierzchni aktywnej adsorbentów i wynosi do kilku m^2/g . Do najczęściej stosowanych nośników należą:

- Kulki szklane
- *Chromosorby* A,G,P,W,750,T
- *Gas Chrom*
- *Chromatony*

Niekiedy wykonuje się modyfikacje powierzchni nośników (np. przemywana kwasem- AW od *ang.* acid washed, silanizacja dimetylodichlorosilanem (*DMCS*) lub heksametylodisilazanem (*HMDS*), w celu zapewnienia lepszego unieruchomienia na nich absorbentów, oraz minimalizacji oddziaływań nośnika z rozdzielanymi substancjami.

W kolumnach kapilarnych, ciekła faza stacjonarna osadza się na ciankach kolumny. Czsto w celu lepszego osadzenia absorbentu na ciankach, cianki kolumny należy uprzednio

wytrawii (chlorkiem lub fluorowodorami, kwasami). Przeprowadza się również dezaktywację ciałek kolumny. Ciekła faza stacjonarna może być unieruchomiona na powierzchni kolumny poprzez chemiczne związanie jej z powierzchnią, lub sieciowanie przez reakcję z ciekłą fazą ciekłymi dymami.

Do powszechnie stosowanych ciekłych faz stacjonarnych należą:

A. W gwałodorowe - niepolarne fazy stacjonarne. Rozróżniają się fazy alkanowe i aromatyczne. Na fazach alkanowych bardzo dobrze rozdzielają się alkanole i ich pochodne. Również poszczególne człony szeregów homologicznych są lepiej rozdzielane niż na innych fazach. Na fazach alkanowych rozdziela się alkohole pierwszo- drugo- i trzeciorzdowne od innych związków organicznych i związków tlenoorganicznych. Fazy aromatyczne wykazują podobne właściwości rozdzielcze, z tym różnicę pozwalającą na zatrzymywanie związków będących akceptorami elektronów, ze względu na elektrony fazy stacjonarnej. Obecnie w zasadzie jedyną ciekłą fazą stacjonarną tego typu jest:

- Skwalan - mieszanina dwudziestu czterech węglowodorów, silnie rozgałęzionych w gwałodorów, otrzymywanych z wosku rekina, a także syntetycznie.

Przykłady alkanowych faz stacjonarnych:

- Apiezon
- Apolan-87

Przykład aromatycznej fazy stacjonarnej:

- Eter polifenylowy

B. Silikony - Głównie oleje wielkocząsteczkowe i polimery. Obecnie najczęściej stosowane w praktyce analitycznej. Najpowszechniej stosowane: dimetylo- i metylofenylosiloksan. Zakres temperatur pracy od 60 do 350°C.

- dimetylosilikony: Niska polarność. Stosowane do rozdzielania wyszczególnionych kwasów tłuszczowych, fenoli, terpenów, steroidów, pestycydów. Przykłady: OV 1, 101; SP 2100; DC 200, 330, 410; SF 96; E300, 301; SE 30.
- metylofenylosilikony: Obecność grup fenylowych polepsza właściwości rozdzielcze względem związków aromatycznych i polarnych. Selektowne względem związków tlenoorganicznych i halogenowegłowodorowych. Zawartość grup fenylowych może się

waha od 5% do ponad 75%. Przykłady : DC 510, 710; E 350; OV 3(10% grup fenylowych), 17(50% grup fenylowych), 25; SE 52 (5% grup fenylowych)

W przypadku kolumn kapilarnych stosuje się poprzecznie sieciowane silikony w postaci polidimetylosiloksanu (PDMS) w postaci czystej (oznaczenia HP-1, DB-1) oraz z różnym udziałem procentowym metylo-fenylosiloksanu oznaczenia (HP-5, DB-5 - fazy z 5-cio %owym udziałem grup fenylowych i inne np. HP-17, DB-17). Fazy stacjonarne z dopiskiem MS np. HP-5MS, to fazy o dodatkowej stabilności termicznej, zmniejszającej uciek fazy stacjonarnej z kolumny w podwyższonych temperaturach dedykowane do zastosowania w układach sprężonych GC ze spektrometrią mas (MS).

- fluoroalkilosilikonowe: redniopolarne. Dobrze rozdzielają olefiny i związki aromatyczne od alkanów i cykloalkanów o podobnych temperaturach wrzenia. Stosowane do rozdzielania związków halogenowych, steroidów, pochodnych cukrów, diastereoizomerów i związków metaloorganicznych. Przykłady : OV 210; SP 2401; OV 1; FS 1265
- nitrylosilikony. Selektywne wobec węgłodorów aromatycznych. Oprócz rozdzielania w. Alifatycznych i aromatycznych stosowane są również do rozdzielania: cykloalkanów, cykloolefin, ketonów, alkoholi pierwszorzędowych, estrów i eterów, eterów fenoli i amin aromatycznych. Przykłady: OV 105 (5% grup cyjanoetylowych), 225 (25% grup cyjanopropylowych, 25% grup fenylowych), 275 (100% grup cyjanoetylowych)

C. Poliglikole, polimery tlenków alkilenów- Słabo rozpuszczają w gwałodory alifatyczne. Dobrze zatrzymują alkilobenzeny. Aldehydy, ketony i etery są eluowane z kolumny w kolejności odpowiadającej ich temperaturom wrzenia. Selektownie glikoli polietylenowych (nazywane PEG lub Carbowax) zależą od masy cząsteczkowej. Im dłuży jest łańcuch polietylenowy (na ogół od masy cząsteczkowej 400 do 20000) tym wyższa jest temperatura pracy takiej fazy.

- FFAP (free fatty acid phase) - Pochodna glikolu polietylenowego i kwasu nitrotereftalowego, stosowana do rozdzielania wolnych kwasów tłuszczowych.
- Ucon, Igepale, Triton, Tweeny

D. Ciecze jonowe - obecnie bardzo dynamicznie rozwijająca się linia faz stacjonarnych do GC. Ze względu na duży polarność oraz praktycznie zerową prężność par, ciecze jonowe zastępują inne fazy polarne do GC tj. poliglikole i TCEP. Fazy stacjonarne w postaci

cieczy jonowych są również odporne na działanie pary wodnej i tlenu. Przy porównywalnej selektywności oraz niekiedy wyszej polarności, charakteryzują się większą stabilnością termiczną, co pozwala na szerszy zakres temperatur pracy. Zastosowania pokrywają się z aplikacjami dla poliglikoli i TCEP.

- SLB-IL100 - faza w postaci niezwiązanej jako nonylo bis (trifluorometylo) sulfonyloimid 1,9-di(3-winylo)imidazoliowy (nazwa oryginalna: 1,9-di(3-vinyl-imidazolium)nonane bis(trifluoromethyl) sulfonyl imidate) - zakres pracy do 230°C - selektywność i polarność porównywalna z TCEP.
- **Inne w szeregu SLB-IL-** liczba po mylniku określa polarność. Im większa liczba - tym większa polarność.

E. Estry/Poliestry - Estry kwasów karboksylowych i fosforowych. Obecność w cz. steczek atomów tlenu pozwala na tworzenie wiązań wodorowych, stąd na tych fazach stacjonarnych podwójne retencje wykazują związki zawierające ruchliwy wodór (np. propanol). Jako akceptory elektronów mogą również silnie oddziaływać z donorami elektronów (olefiny, w glowodory aromatyczne, związki heterocykliczne). W tej grupie faz stacjonarnych warto wymienić również dialkiloftalany i tetrachloroftalany, estry kwasu sebacynowego oraz adypiniany, stearyniany i octany. Przykłady: poliestry noszą ogólnie nazwy LAC- LAC-4-R-886, LAC-3-R-728, LAC-741

F. Optycznie czynne fazy stacjonarne - optycznie czynne ureidy, dipeptydy, diamidy i pochodne N-trifluoroacetylowanych α -aminokwasów.

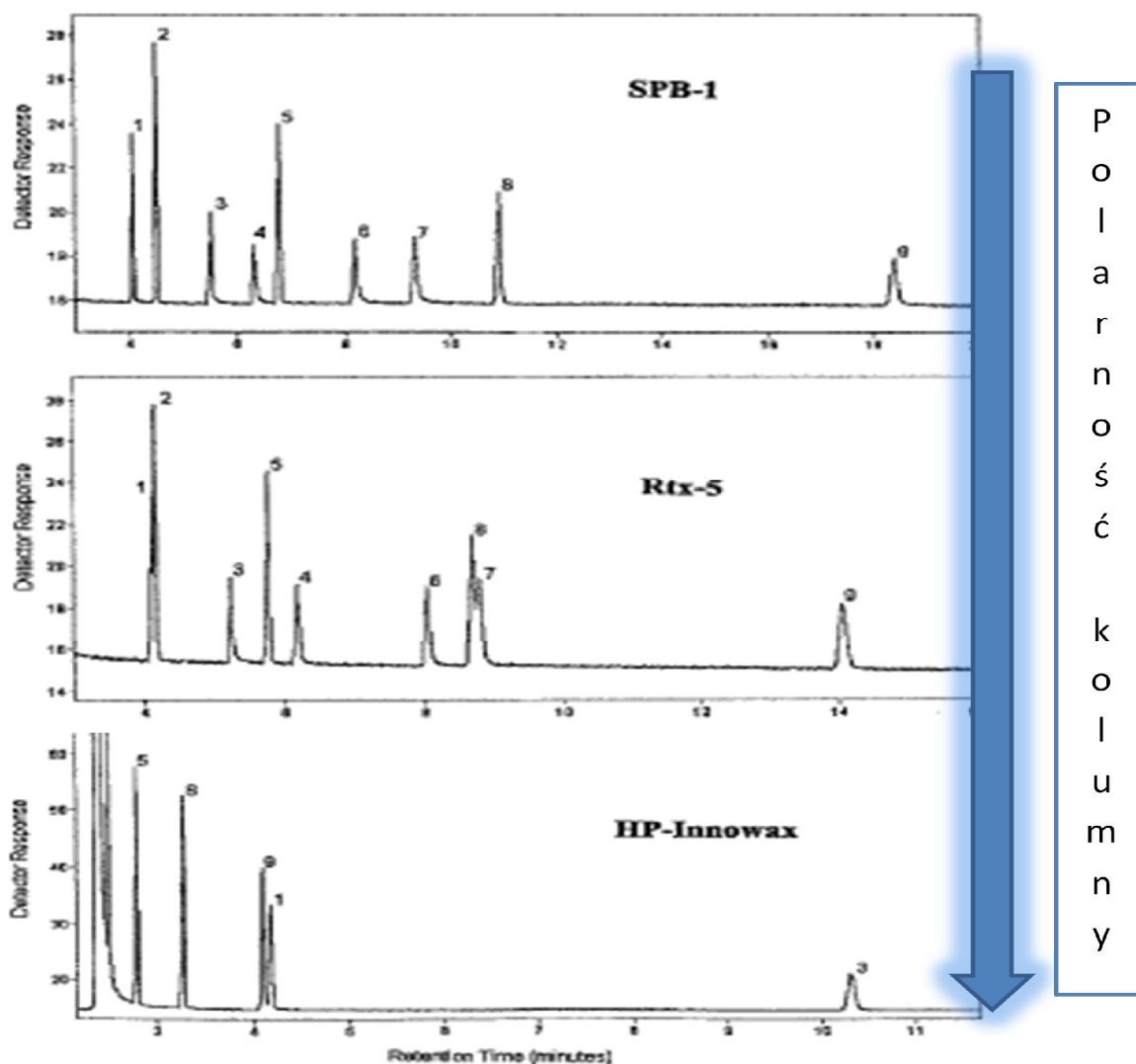
G. Ciekłe kryształy - na ogół fazy o średniej polarności. Oddziaływanie w nieznacznym stopniu zależy od polarności, a głównie od ich kształtu rozdzielanych cz. steczek oddziałyujących z uporządkowanymi strukturami ciekłego kryształu.

H. Cyklodekstryny - charakterystyczna budowa (cykliczne oligosacharydy zbudowane z sześciu, siedmiu i ośmiu jednostek D-glukozy) powoduje, że w cz. steczkach cyklodekstryn może zachodzić stereoselektywne indukowanie innych cz. steczek lub jonów w kompleksie gospodarz-gość. Warunkiem powstania kompleksu

I. Inne : alkohole, sacharydy, etery aromatyczne, nityle, nityloetery, nitro związki, aminy alifatyczne i aromatyczne, amidy, związki heterocykliczne, związki siarki i fluoru, kwasy tlenowe i ich sole (np. metali ciężkich) oraz sole kwasów nieorganicznych (np. azotan srebra).

- **TCEP** - 1,2,3-Tris (2-cyanoetoksy)propan) - bardzo polarna faza stacjonarna. Stabilna termicznie do 180°C. Pozwala na rozdzielenie związków aromatycznych oraz tlenków (dodatki do paliw zawierające atomy tlenu - głównie alkohole i eter) od węgłowodorowej matrycy próbki.

Na rysunku 7 przedstawiono porównanie chromatogramów rozdzielania tej samej mieszaniny na trzech typach faz stacjonarnych (SPB-1 - 100% PDMS; Rtx-5 - PDMS+5%Ph; HP-Innowax - poliglikol). W tabeli 1 przedstawiono poszczególne fazy stacjonarne stosowane do określonych grup związków i mieszanin.



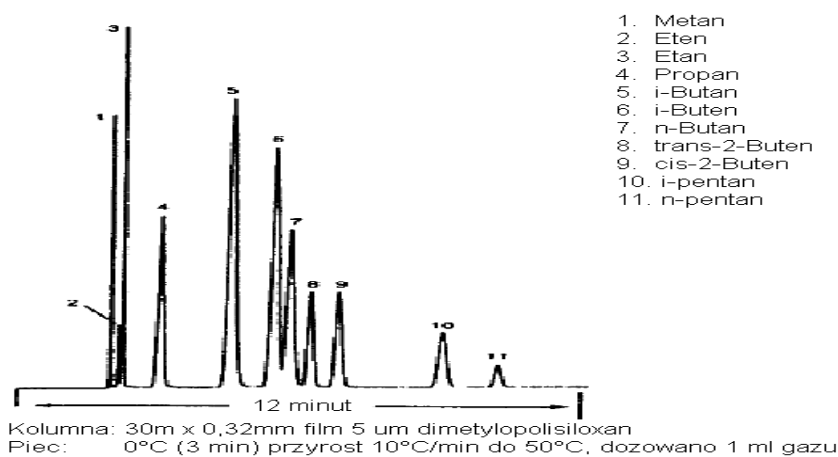
Rys. 7 Chromatogramy rozdzielania 8-miu składników z zastosowaniem faz stacjonarnych o różnej polarności. Oznaczenia: 1) 2-oktanon, 2) n-dekan, 3) 1-oktanol, 4) 2,6-dimetylofenol, 5) n-undekan, 6) 2,6-dimetyloanilina, 7) naftalen, 8) n-dodekan, 9) n-tridekan

Tabela 1. Zestawienie zastosowań poszczególnych faz stacjonarnych

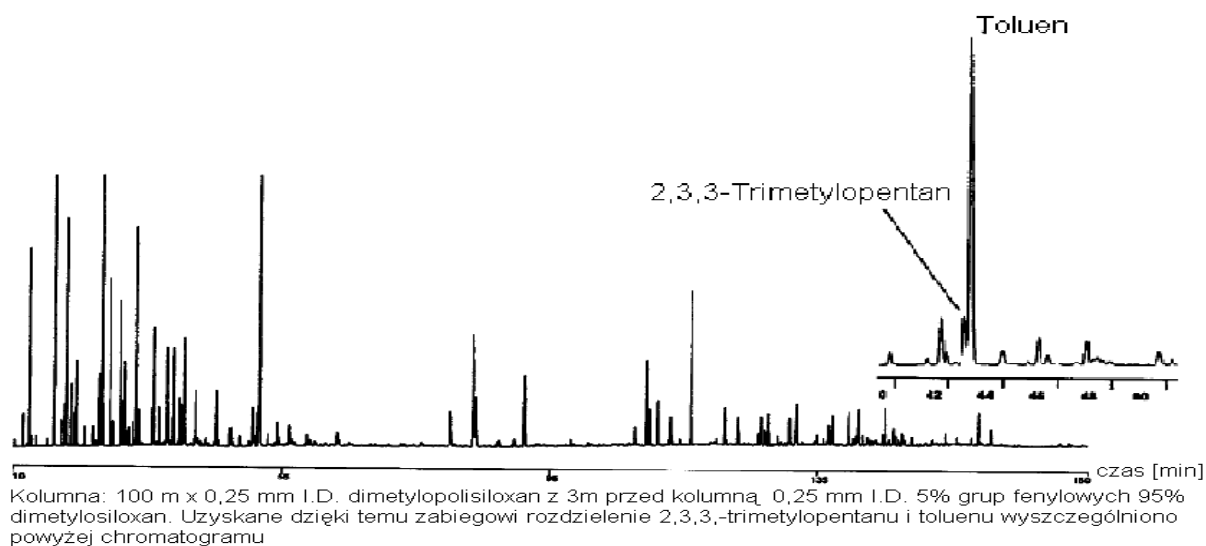
Rozdzielana grupa związków /mieszanka/		Faza stacjonarna
Mieszanki gazowe i mieszaniny związków małopięcznych	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄	Sito molekularne 5A lub 13X
	CO ₂ , H ₂ S, CS ₂ , COS	Porapak Q, Chromosorb 101, 102
	Powietrze, CO ₂ , CH ₄ , lekkie węglowodory alifatyczne	sil krzemionkowy, Porapak N, Q
	Tlenki azotu	Porapak Q, Chromosorb 104
	Tlenki siarki	Chromosorb 104
	Formaldehyd, H ₂ O, metanol	Porapak T, Chromosorb 105
	Powietrze, CO ₂ , NH ₃ , H ₂ O	Porapak N
Węglowodory	Alifatyczne, niskowręczne	Chromosorb 102, 104
	Alifatyczne, wysokowręczne	Apiezon L, Dexsil, OV-101
	Olefiny	N,N-bis (cyjanoetylo) formamid Do niskowręcznych - Al ₂ O ₃
	Aromatyczne, wysokowręczne	Apiezon L, eter polifenylowy (pierścienie 5-cio członowe), FFAP, Dexsil 300
Grupy związków	Alkohole C ₁ -C ₅	Porapak P, Q, S (do n-ierozgałęzionych), Chromosorb 101, 102, Carbowax 1500 (glikol polietylenowy)
	Aldehydy	Carbowax 20M, SE-30 (PDMS)
	Alkaloidy	SE-30, OV-1, OV-17, OV-210, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
	Pochodne aminokwasów	OV-1, OV-210, XE-60 (cyjanoetylopolysiloksan)
	Aminy	Chromosorb 103 pokryty: 4% Carbowax + 0,8% KOH 10% Apiezon L + 10% KOH 3% Carbowax 20M
	Amidy	Apiezon L
	Węglowodany	OV-101, SE-30, SE-52, XE-60, OV-225, Apiezon L, EGS, OV-17, OV-210, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
	Leki, narkotyki	OV-1, SE-30, OV-17, OV-210, OV-225, Dexsil 300, OV-101, Apiezon L, EGS OV-17+H ₃ PO ₄ (barbiturany i antykonwulsanty)
	Estry	FFAP, OV-101, Porapak R, Carbowax 20M, SE-30
	Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	DEGS (sukcynimid glikolu dietylonowego), EGA, Apiezon L, OV-275
	Etery	Carbowax 20M, Carbowax 1500, SE-30
	Glikole	Porapak P, Chromosorb 101, 102
	Związki zawierające atomy fluorowców	Carbowax 20M, OV-210, SE-30
	Związki siarki	Porapak Q, Chromosorb 104, FFAP (glikol polietylenowy), DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
Ketony	FFAP, Porapak Q, Chromosorb 101, 102, OV-210, Carbowax 20M, TCEP - 1,2,3-tris (cjanoetoksy) propan	

	Nitryle	FFAP, OV-225, tris (cjanooetoksy) propan
	Pestycydy	DC-200, OV-101, OV-1, SE-30, OV-17, OV-210, OV-225, Dexsil 300, SE-30, Carbowax 20M, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
	Fenole	OV-17, Carbowax 20M, DEGS i H ₃ PO ₄ , XE-60, OV-1, OV-25, OV-210, OV-7, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
	Steroidy	OV-1, OV-101, SE-30, OV-225, Dexsil 300, OV-210, OV-17, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
	Pochodne triimetylosililowe Cukrów	Dexsil 300, OV-17, OV-210, OV-225, SE-30, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17
	Terpenoidy	Apiezon L, SE-30, Carbowax 20M, EGA, eter polifenylowy, OV-210, OV-225, DEGS, DB1, 5 i 17, HP-1, -5 i -17

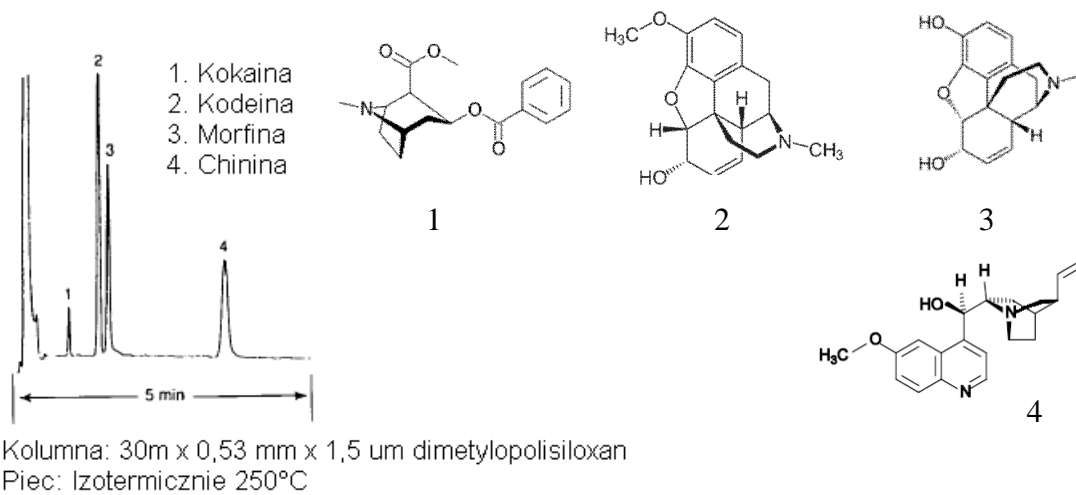
Przykłady chromatogramów uzyskanych w warunkach GLC przedstawiono na rysunkach 8-10.



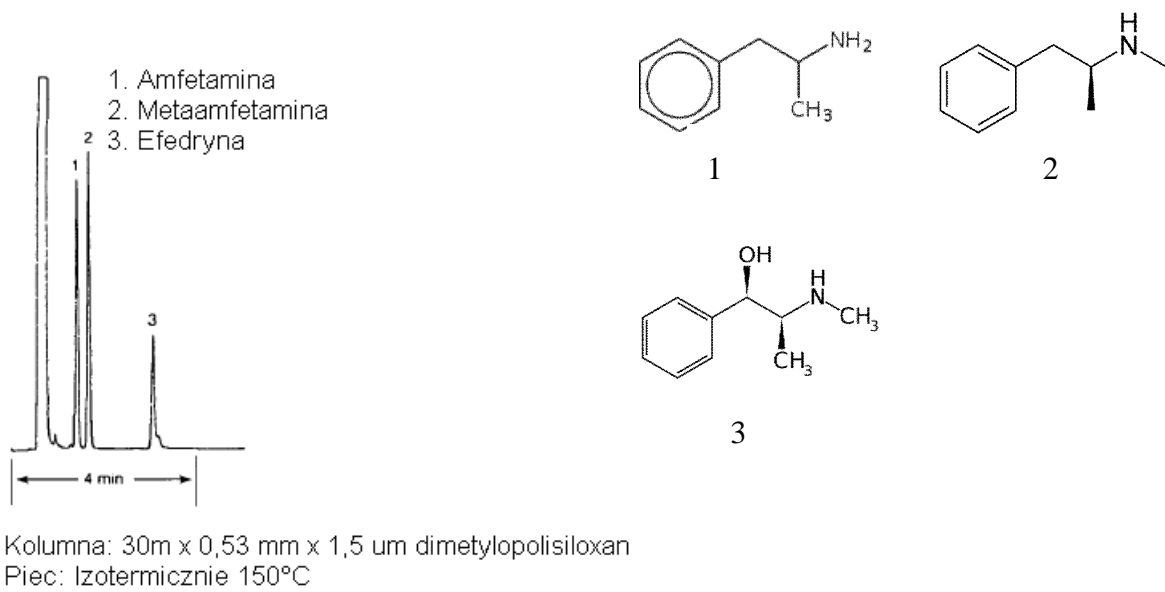
Rys. 8 Przykład chromatogramu rozdzielanie gazów rafineryjnych [3]



Rys. 8 Przykład rozdzielania składników benzyny reformowanej [3]



Rys. 9 Przykład rozdzielania alkaloidów [3]



Rys. 10 Rozdzielanie amfetamin [3]

3.3 Typy kolumn stosowanych w chromatografii gazowej

Jak już wspomniano w punkcie 3.1, ze względu na ich wymiary oraz sposób napełniania, kilka typów kolumn stosowanych w GC^[3]. Na rysunku 11 przedstawiono fotografie kolumn pakowanych i kapilarnych. Poniżej przedstawiono podział kolumn stosowanych w GC ze względu na średnicę.



Rys.11 kolumny pakowana (po lewej stronie) i kapilarna (po prawej stronie)

- Pakowane-analityczne, o średnicy 2-6 mm i długości kilku m (zwykle 1-3 m)
- Mikropakowane o średnicy 0,8 -1,2 mm i długości do kilkunastu m
- Kapilarne o średnicy 0,2-0,6 mm i długości do kilkudziesięciu m. Najczęściej stosowane to kolumny o średnicach wewnętrznych (ID) 0,25, 0,32 i 0,53 mm.
- Mikrokapilarne o średnicy poniżej 0,1 mm i długości do kilkudziesięciu m stosowane do tzw. "szybkiej" GC (ang. *fast GC*)
- Preparatywne (pakowane) o średnicy ponad 6 mm i długości kilku m

Kolumny pakowane są wypełniane fazą stacjonarną (niezależnie od naniesienia fazy stacjonarnej) w całości swojej objętości, kolumny kapilarne są rurkami (kapilarami, z topionej krzemionki ów ang. *Fused silica*, lub stalowe), w których faza stacjonarna jest osadzona tylko na ich wewnętrznych ściankach. Fazy stacjonarne w kolumnach kapilarnych mogą być adsorbentami lub absorbentami, w różny sposób naniesionymi na wewnętrznej powierzchni kapilar. Z tego powodu można wyróżnić kilka typów kolumn^[3]:

- WCOT (ang. *Wall-Coated Open Tubular*)- kolumny z gładkimi ściankami pokrytymi cienką fazą stacjonarną

- PLOT (ang. *Porous Layer Open Tubular*) – kolumny z warstw porowat (adsorbentem) na ciankach
- SCOT (ang. *Support-Coated Open Tubular*) – kolumny, na których cianki naniesiono nośnik nasycony cieczą faz stacjonarną

Kolumny kapilarne charakteryzują się wyśzysprawniejszymi kolumnami pakowanymi, dzięki czemu można otrzymać bardzo wąskie piki i na ogół symetryczne. Związane jest to z ograniczeniem procesów dyfuzji wewnątrz kolumny.

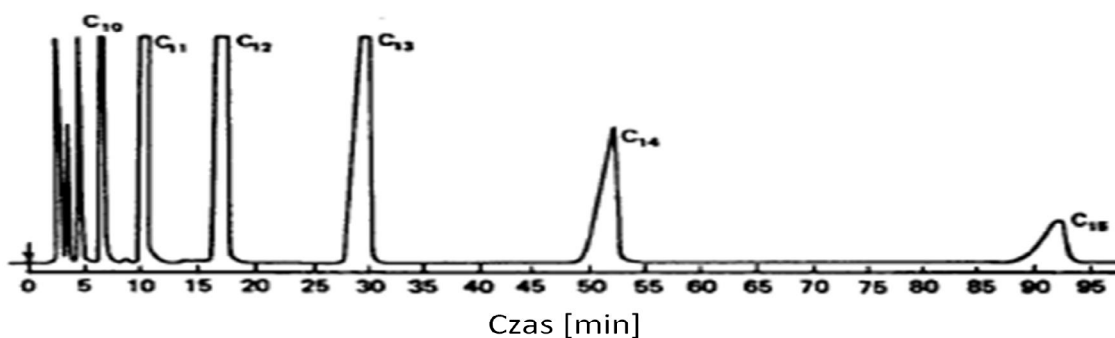
3.4 Rozdzielanie izotermiczne i z programowaną temperaturą pieca chromatografu.

W celu rozdzielania składników mieszaniny, oprócz zastosowania odpowiedniej do problemu rozdzielczego fazy stacjonarnej i optymalnego przepływu gazu nośnego, należy dobrać właściwą temperaturę rozdzielania. Wraz ze wzrostem temperatury maleje oddziaływanie pomiędzy analitami a fazą stacjonarną (zakłada się, że oddziaływanie z fazą ruchomą nie ma miejsca!). W zbyt wysokiej temperaturze cząsteczki analitów opuszczają kolumnę bez oddziaływania w czasie martwym (czasie substancji nie oddziałującej z fazą stac.). W przypadku rozdzielania złożonej mieszaniny substancji, w której występuje kilka składników mających niskie temperatury wrzenia i kilka o wysokich temperaturach wrzenia, zapewnienie całkowitego rozdzielania wymaga zastosowania najpierw odpowiednio niskiej temperatury – dla rozdzielania składników bardziej lotnych, a następnie:

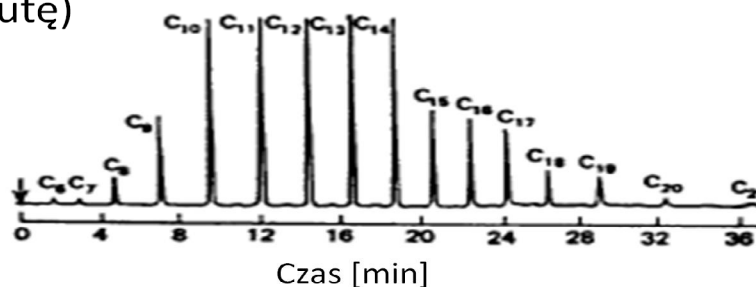
- dłuższego czasu oczekiwania, aby w tej temperaturze wyeluuowały się składniki mniej lotne albo
- podwyższenia temperatury rozdzielania, tak aby zmniejszyło oddziaływanie mniej lotnych analitów z fazą stacjonarną.

W przypadku drugiego etapu rozdzielania ulega wyraźnemu skróceniu, potrzebny jest jednak dodatkowy czas, aby schłodzić piec chromatografu do temperatury początkowej przed kolejną analizą. Temperatury początkowa i końcowa, a także czas ich utrzymywania oraz szybkość podgrzewania pieca od temperatury początkowej do końcowej (nawrost temperatury) noszą nazwę **programu temperatury**.

Rozdzielanie izotermiczne: 65°C



Rozdzielanie w programie temperatury: 50 do 250°C (8°C/minutę)



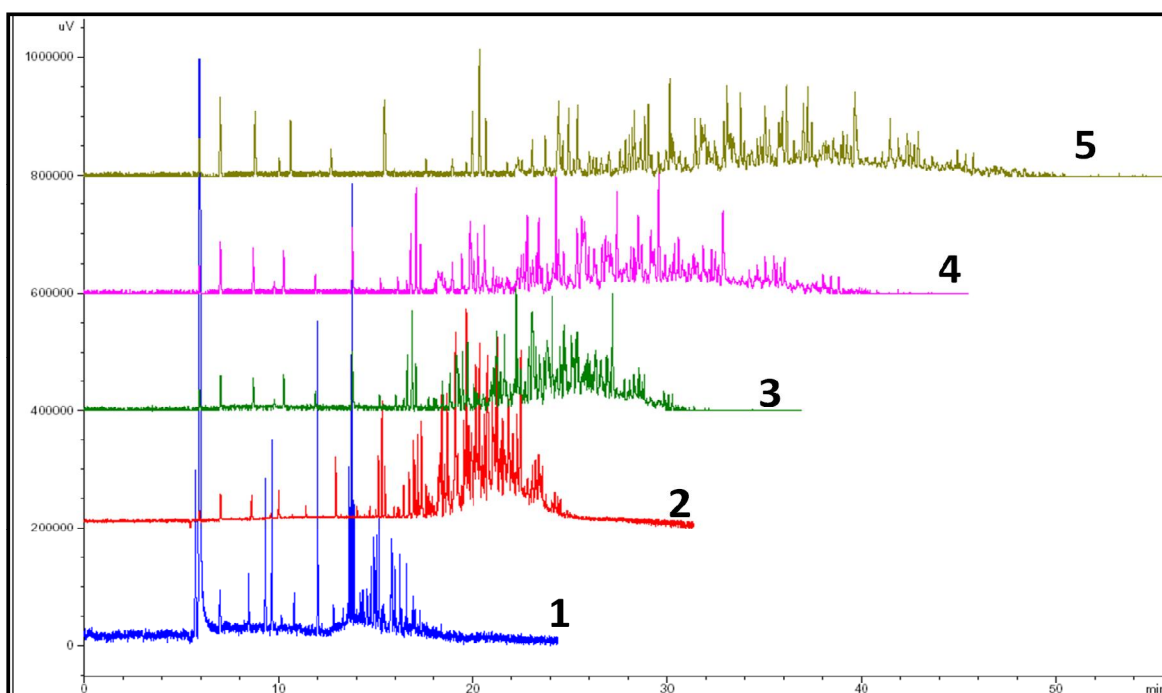
Rys. 12 Porównanie efektu rozdzielczego dla rozdzielania izotermicznego i z programowan temperatur pieca dla mieszaniny n-alkanów^[3]

Ustalony program musi być realizowany w sposób powtarzalny podczas każdej analizy - od tego m.in. zależy powtarzalność wartości czasu retencji. Narost temperatury, z reguły jest liniowy i wyraża się go jako przyrost liczby stopni na jednostkę czasu np. 10°C/min. Na rysunku 13 przedstawiono chromatogramy mieszaniny lotnych związków siarki występujących w ciekach z produkcji asfaltów dla 5-ciu różnych programów temperatury. Dane poszczególnych programów temp. zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Charakterystyka zastosowanych programów temperatury

Nr programu temperatury	Temperatura początkowa/czas utrzymywania [°C]/[min]	Narost temperatury 1 [°C/min]	Narost temperatury 2 [°C/min]	Narost temperatury 3 [°C/min]	Temperatura końcowa/czas utrzymywania [°C]/[min]	Czas całkowity [min]
1	40/7	25			300/7	24,4
2	40/7	15			300/7	31,33
3	40/7	10			300/7	40
4	40/7	10 do 110°C	5 do 260°C	25	300/7	52,6
5	40/7	5 do 260°C		30	300/5	55,67

Jak wynika z rysunku 13, szybkość narostu temperatury ma w tym przypadku decydujące znaczenie dla efektywnego rozdzielania składników próbki.



Rys. 9 Chromatogramy HS-GC-PFPD oparów cieków z produkcji asfaltów. Porównanie zmian w efektywności rozdzielania lotnych związków siarki dla różnych programów temperatury [5]

4. Chromatografia gazowa w skali preparatywnej

4.1 Metody przygotowania wsadu- wydzielania i zateżnienia składników poddawanych rozdzielaniu

Istotnym aspektem przy uzyskiwaniu czystych substancji przy wykorzystaniu chromatografii gazowej w skali preparatywnej jest etap przygotowania próbki. Chcąc uzyskać określone substancje np. zapachowe pochodzenia roślinnego, przed etapem chromatografii należy odpowiednio przygotować wsad (czyli wydzielić z pierwotnego materiału próbkę o określonych właściwościach).

Pierwszym etapem przygotowania wsadu jest mechaniczne przygotowanie materiału (aby nad mu określone postacie fizyczne) do którego można zaliczyć :

- pocie
- zmielenie
- posiekanie

- wyciskanie
- odwirowanie

Czynności najlepiej wykonywać poniżej temperatury otoczenia (z wykorzystaniem np. suchego lodu w acetonie/metanolu lub ciekłego azotu) w zamkniętym naczyniu, tak aby nie doprowadzić do strat składników lotnych, oraz reakcji ubocznych.

Kolejnym etapem to metody wydzielenia:

- ekstrakcja
- adsorpcja
- destylacja
 - pod ciśnieniem atmosferycznym, pod obniżonym ciśnieniem (dest. próżniowa)
 - frakcjonowana
 - z par wodną, przegrzaną par wodną

Zebrać określoną frakcję z etapu wydzielenia, równie należy prowadzić z uwagą na ograniczenie strat po danych składników - stosowanie odpowiedniego układu zamkniętego, umiejętność zbierania frakcji/kondensatów.

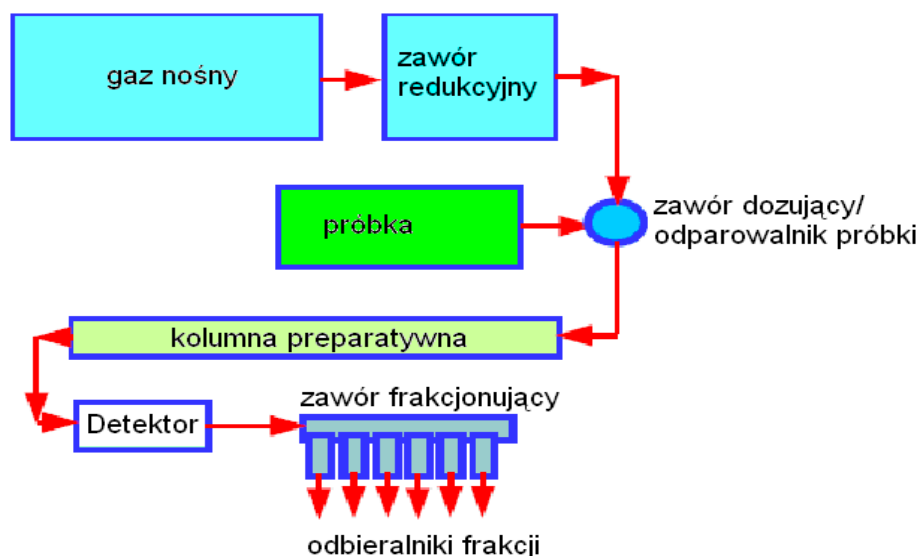
4.2 Dobór układu chromatograficznego, zasady przenoszenia skali

Dobór odpowiedniego układu chromatograficznego dokonuje się na podstawie badań wykonywanych w skali analitycznej. Po dobraniu warunków rozdzielania (kolumna, prędko przepływu gazu nośnego, temperatura w której prowadzone jest chromatografowanie) należy określić stopień trudności problemu rozdzielczego na podstawie parametru α . Przyjmuje się, że dla $\alpha > 1,15$ problem rozdzielczy jest prosty, natomiast dla $\alpha < 1,15$ trudny. W zależności od zdefiniowanego problemu rozdzielczego przyjmuje się inne rozumowanie podczas przenoszenia skali rozdzielania. Za przenoszenie skali rozdzielania metod chromatografii rozumie się dwie grupy zagadnień^[4]:

- Zwiększenie masy substancji jednorazowo dozowanej do kolumny, czyli zwiększenie stopnia przeładunku sorbentu,
- Zwiększenie geometrycznych wymiarów kolumny, czyli powiększenie skali geometrycznej kolumny i całej aparatury, a więc przeszerzenie skali od modelu do skali technicznej.

Termin przeładunek sorbentu, oznacza ilość substancji rozdzielanej w kolumnie przewyższająca ilość centrów aktywnych na powierzchni sorbentu (tzn. nieliniowy zakres izotermy sorpcji), co skutkuje pogorszeniem w znaczący sposób sprawności kolumny, a zatem pogorszeniem procesu rozdzielania.

Do trudnych rozdziel (α < 1,15) korzystne jest wykorzystanie długich i wąskich kolumn preparatywnych, natomiast dla mieszanin o wyższych wartościach α efektywniejsze są kolumny krótsze o większej średnicy^[6].



Rys.5 Schemat układu do preparatywnej chromatografii gazowej^[6]

5. Wymagania do sprawdzianu

Na sprawdzianie obowiązują materiały niniejszej instrukcji oraz:

Zagadnienia w sposób przystępny opisano w pozycjach literaturowych (**bibliografia**)- 2

Syntetycznie niniejsze zagadnienia są opisane w pozycji **8 - cze I i II**

- definicja chromatografii
- stała podziału - definicja, wzór, oznaczenia, od czego zależy
- czas retencji - symbol, definicja, od czego zależy
- współczynnik retencji k - definicja, wzór, oznaczenia, od czego zależy
- izoterma sorpcji - definicja, wzór, oznaczenia

- wysokość teoretyczna, wysokość równoważna na wysokość teoretycznej (HETP) - definicja, wzór, oznaczenia
- charakterystyka izotermy Langmuira, anty-Langmuira - w kontekście rozdzielania mieszanin za pomocą GC w skali analitycznej i preparatywnej.
- współczynnik selektywności α , wzór, oznaczenia
- Sprawność kolumny, liczba pólk teoretycznych (N) - definicja, sposoby obliczania, wzory, oznaczenia
- Rozdzielczość - definicja, wzór, oznaczenia, od czego zależy

6. Wykonanie ćwiczenia

6.1 Chromatografia adsorpcyjna

Stanowisko badawcze składa się z:

- butli z gazem nośnym - wodór
- chromatografu gazowego (1) Chromatron 18.3 i (2) Autosystem XL (Perkin Elmer) z detektorami cieplno-przewodnościowym - katarometrem (ang. *thermo conductivity detector* TCD, *hot wire detector* HWD)
- (1) dwóch kolumn pakowanych 1,5 m x 2 mm ID i 3,0 m x 2 mm ID - z Sitem molekularnym 5A oraz (2) jednej 1,5 m x 2 mm ID z Porapakem Q.
- Systemu rejestracji danych Turbochrom.

Materiały:

- Butle gazowe z gazami technicznymi i mieszaninami wzorcowymi
- Worki z tworzywa TEDLAR® o pojemności 3 dm³ do sporządzenia mieszanin gazowych
- Strzykawki gazoszczelne

Wykonanie ćwiczenia:

Wszystkie operacje studenci wykonują samodzielnie pod dozorem prowadzącego

(1) zapoznanie się z aparaturą

(2) wykonanie wzorcowej mieszaniny gazowej o składzie wskazanym przez prowadzącego

- Przygotowanie worków wypełnionych po 0,5 dm³ poszczególnych gazów. Worki przed użyciem muszą zostać opróżnione poprzez odessanie zawartości pompką próżniową. W celu napełnienia worków gazami należy otworzyć zawór butli gazowej, następnie otworzyć zawór reduktora. Należy rozpocząć napełnianie worka poprzez przekucie membrany worka kapilar, po chwili od otwarcia zaworu reduktora, tak aby zapewnić w kapilarze wylotowa wypełniona jest tylko gazem z butli.
- Po napełnieniu worków poszczególnymi gazami, wykonanie mieszaniny gazowej o składzie podanym przez prowadzącego poprzez pobieranie obliczonej objętości gazu z

odpowiedniego worka strzykawkę gazoszczelną i napełnienie nią worka przeznaczonego na porządzenie mieszaniny. Objętość przygotowywanej mieszaniny przyjmij $0,5 \text{ dm}^3$.

- Napełniony gazami worek pozostawić na kilka minut w celu wymieszania składników mieszaniny.

(3) wykonanie rozdzielania w różnych warunkach chromatograficznych (prędkość przepływu gazu nośnego, temperatura rozdzielania) oraz przy różnych objętościach dozowania

- Ustawienie parametrów pracy chromatografu według zaleceń prowadzącego
- Pobranie próbki gazowej za pomocą strzykawki gazoszczelnej - kolejne objętości dozowanej mieszaniny od 0,1 ml do 1,0 ml co 0,1 ml
- Zadozowanie i uruchomienie rejestratora
- W przypadku sporządzenia zmieszanej mieszaniny o nieznannej kolejności elucji analitów, w celu wyznaczenia wartości czasu retencji analitów należy w pierwszej kolejności dozować pojedyncze składniki

6.2 Chromatografia podziałowa

Stanowisko badawcze składa się z:

- butli z gazami: nośnym - azot, tlenem, wodorem,
- chromatografu gazowego Perkin Elmer GC Autosystem,
- kolumn do wyboru zgodnie z zaleceniami prowadzącego:
 - pakowanej $3 \text{ m} \times 2 \text{ mm ID}$ - faza stacjonarna TCEP na Chromosorbie W(AW), 80-100 mesh,
 - pakowanej $3 \text{ m} \times 2 \text{ mm ID}$ o faza stacjonarna Porapak Q 80-100 mesh
 - kapilarnej $60 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ o faza stacjonarna HP-1
 - kapilarnej $60 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ o faza stacjonarna DB-624
 - kapilarnej $60 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ o faza stacjonarna CarboWAX
 - kapilarnej $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$ o faza stacjonarna IL-111
- detektora promieniowo-jonizacyjnego (ang. *Flame ionization detector*) FID,
- komputerowego systemu rejestracji i przetwarzania danych *TurboChrom*.

Wykonanie wiczenia:

Wszystkie operacje studenci wykonują samodzielnie pod dozorem prowadzącego

- (1) zapoznanie się z aparaturą - **przed rozpoczęciem tej części wiczenia należy się zapoznać z instrukcją korzystania z chromatografu oraz wykonywania testów jako ci eluentów (Boczkaj G., Kamiński M., 2010).**
- (2) wykonanie ciekłych mieszanin wzorcowych o składzie wskazanym przez prowadzącego
- (3) wykonanie rozdzielania w różnych warunkach chromatograficznych (liniowa prędkość przepływu gazu nośnego, temperatura rozdzielania, program temperatury)
- (4) dobór optymalnych warunków rozdzielania
- (5) test kolumny w zoptymalizowanych warunkach rozdzielania
- (6) kontrola jakości eluentów z pracowni chromatografii cieczowej przed i po destylacji
- (7) omówienie i wstępne opracowanie otrzymanych wyników

7. Sprawozdanie

Nad sprawozdaniem pracuje podgrupa wyznaczona przez prowadzącego do wykonania wiczenia w danym momencie. Sprawozdanie w formie wydruku powinno zostać oddane w terminie 14 dni od daty odrobienia wiczenia. Na stronie tytułowej należy podać niezbędne dane identyfikacyjne wiczenia, prowadzącego oraz podgrupy, a także wpisać datę oddania sprawozdania. Wszyscy wykonawcy sprawozdania potwierdzają swoje zaangażowanie w jego wykonanie oraz znajomość i akceptację całości sprawozdania własnym podpisem na stronie tytułowej. Brak podpisu na sprawozdaniu oznacza konieczność wykonania wiczenia i sprawozdania osobiście w ustalonym terminie dodatkowym.

Wstęp należy ograniczyć do minimum przedstawiając w sposób syntetyczny cel wiczenia. W sprawozdaniu należy zestawić odczynniki (nazwa, producent, czystość) i aparaturę (nazwy modułów, model, producent) oraz opisać sposób wykonania poszczególnych składowych wiczenia. Opracowanie i dyskusja wyników powinna być zakończona wnioskami. W przypadku korzystania z literatury należy takowo cytować zgodnie z obowiązującymi regułami cytowania pozycji bibliograficznych.

Omówienie i opracowanie otrzymanych wyników - poniższe punkty należy wykonać dla wszystkich otrzymanych chromatogramów. Niezbędne, odczytane z chromatogramu

wartości - szerokości pików u podstawy i powierzchniowe (w powierzchni wysokość), wartości czasu retencji należy zaznaczyć na chromatogramach i dołączyć do sprawozdania. Odczytane i obliczone wartości zestawisz w tabeli. Kolumny w tabeli, oprócz oznaczenia do jakiej wartości się odnoszą, musisz mieć podane jednostki. dla wartości bezwymiarowych należy wpisać "[1]". Sprawozdanie z tych czynności musi bezwzględnie zawierać :

- Podane wartości czasu retencji poszczególnych analitów
- Oceny warunków rozdzielania - czy uzyskano rozdzielanie? Efektywność rozdzielania scharakteryzować wyznaczonymi i obliczonymi wartościami. Jakimi parametrami można scharakteryzować uzyskane rozdzielanie? Należy podać optymalny zakres wartości każdej z nich.
- Obliczone wartości parametrów:
 - Współczynnika retencji (k)
 - Współczynnika selektywności (α)
 - Liczby pól teoretycznych (N)
 - Wysokość równowaznej płyty teoretycznej (HETP)
 - Rozdzielczość (R)
 - Współczynnika asymetrii pików (A_s)
- Graficzne przedstawienie zmian wartości N , HETP, R , w funkcji 1) zmiany liniowej prędkości przepływu gazu nośnego (u), 2) temperatury rozdzielania, 3) objętości dozowanej próbki
- Obszerny komentarz i dyskusja otrzymanych wyników i wykresów, w tym m.in.:
 - opis mechanizmu rozdzielania występującego w wykorzystywanym układzie chromatograficznym, na tej podstawie uzyskanej kolejno elucji składników mieszaniny
 - wyjaśnienia zmian obliczonych parametrów na skutek zmian warunków rozdzielania
- Na podstawie obliczonych parametrów wytypowanie optymalnych warunków rozdzielania
- Każdy członek grupy wykonujący dane sprawozdanie musi załączyć jeden wydrukowany publikacyjnie w języku angielskim nt. zastosowania chromatografii gazowej - nie starszy niż z 2010 roku wraz z omówieniem jakie warunki rozdzielania zastosowano (GSC czy GLC,

omówienie warunków rozdzielania). Publikacja należy podpisać osobiście na górze pierwszej strony. Publikacje nie mogą się powtarzać.

8. Literatura

1. McNair H. M., Miller J. M., Basic gas chromatography, John Wiley & Sons 1998;
2. Witkiewicz Z., Hepter J., Chromatografia gazowa, WNT 2001;
3. Jennings W., Mittlefehldt E., Stremple P., Analytical Gas chromatography Second Edition, Academic Press 1997;
4. Zlatkis A., Pretorius V., Preparatywna chromatografia gazowa, WNT 1975;
5. G. Boczkaj, *Zastosowanie chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem promieniowo-fotometrycznym (GC-PFPD) do analityki lotnych związków siarki w rafinerii ropy naftowej*, praca magisterska, Gdańsk 2008.
6. Scott R. P. W., Gas chromatography, Library4Science 2003, LLC;
7. Cooper C.J., DeRose A.J., Chromatograficzna analiza gazów, Warszawa, WNT 1988;
8. <http://www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Analityczna/> - zakładka Dla Studentów o dydaktyka - chromatografia gazowa.