

# APPARATTEKNIK - GASCHROMATOGRAFI

6/10 - 2008

## 1 Kapacitetsfaktor

Forholdet mellem opholdstiden på kolonnmaterialet og opholdstiden i eluenten. Angives K eller K'.

$$K = \frac{t'_i}{t_d}$$

← tid i stationær fase  
← den tid et stof tilbringer i den mobile fase

hvor

$$t'_i = t - t_d$$

$t_d$  = dødtid = retentionstid for et stof, der ikke tilbageholdes af kolonnen

$t$  = retentionstid for et stof.

### 1.1 Eksempel: K for et stof med $t = 4,14$ min

$t_d = 2,08$  min (t for methan)

$$K = \frac{2,06}{2,08} = 0,990$$

## 2 Separationsfaktor

Hvor godt er toppene adskilt.

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1}$$

hvor  $t'_i = t_i - t_d$ .

**Problem/svaghed:** samme  $\alpha$  selvom adskillelsen af toppene er utrolig ringe - der laves udelukkende beregninger på retentionstiderne. 😊

### 2.1 Eksempel: $\alpha$ for $t_2 = 6,49$ min og $t_1 = 5,87$ min

$$t'_2 = 6,49 \text{ min} - 2,08 \text{ min} = 4,41 \text{ min}$$

$$t'_1 = 5,47 \text{ min} - 2,08 \text{ min} = 3,39 \text{ min}$$

$$\alpha = \frac{4,41}{3,39} = 1,30$$

## 3 Resolutionsfaktor

Siger (som  $\alpha$ ) noget om, hvor godt to nabotoppe er adskilt.  $R_s$  tager hensyn til toppenes bredde. 😊

$$R_s = 1,18 \cdot \frac{t_2 - t_1}{b(1)_{0,5} + b(2)_{0,5}}$$

hvor  $b(1)_{0,5}$  er bredden af top 1 i halv højde (mm), og  $t_1$  og  $t_2$  er tiden angivet som mm. For at angive tiden som mm, kan man f.eks. måle (med lenial) hvor mange mm 1min svarer til.

#### 4 Teoretiske bunde (N)

$$N = 5,54 \cdot \left( \frac{t}{b_{0,5}} \right)^2$$

Jo større N, jo bedre. Smalle toppe og lang retentionstid giver stor N.

HETP (siger det samme som N)

$$HETP = \frac{L}{N}, \quad L: \text{kolonnælængde}$$

jo lavere HETP jo bedre.

#### 5 Assymmetrifaktor ( $A_s$ )

$$A_s = \frac{b}{a}$$

hvor a og b er længder fra  $b_{0,1}$ .  $A_s = 1$  er ideelt

$A_s > 1$  tailing

$A_s < 1$  leading

#### 6 Split-injektion

Kun en brøkdel af den injicerede mængde kommer på kolonnen. Forhindrer kolonnen i at blive overbelastet.

Splitforhold: forholdet mellem flow gennem splitventil og bæregasflow.

$$\text{splitforhold} = \frac{\text{kolonneflow} + \text{splitventilflow}}{\text{kolonneflow}}$$

Kolonneflow udregnes vha. diameter, længde og dødtid, altså  $\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \text{længde}$ , hvor længde og diameter er i cm. Feks.

Diameter: 0,32mm, længde: 25m, dødtid 1,10min.

$$\text{kolonnevolumen} = \pi \cdot \left( \frac{0,032 \text{ cm}}{2} \right)^2 \cdot 2500 \text{ cm} = 2,01 \text{ cm}^3 = 2,01 \text{ mL}$$

$$\text{Kolonneflow} = \frac{\text{kolonnevolumen (mL)}}{\text{dødtid (min)}} = \frac{2,01 \text{ mL}}{1,10 \text{ min}} = 1,83 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

$$\text{splitflow} = 15 \text{ mL} \sim 11,2 \text{ s} \Rightarrow \frac{15 \text{ mL}}{11,2 \text{ s}} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 80,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

$$\text{splitforhold} = \frac{1,83 \frac{\text{mL}}{\text{min}} + 80,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{1,83 \frac{\text{mL}}{\text{min}}} = 44,93 \approx 45$$

## 6.1 Opgave

Kolonnelængde: 30m  
 Kolonnediameter: 0,25mm  
 dødtid: 2,46min  
 splitflow: 15mL~16,9s

$$\text{Kolonneflow} = \frac{\text{kolonnevolumen (mL)}}{\text{dødtid (min)}} = \frac{\pi \cdot \left(\frac{0,025\text{cm}}{2}\right)^2 \cdot 3000\text{cm}}{2,46\text{min}} = 0,5986 \frac{\text{mL}}{\text{min}}.$$

$$\text{splitflow} = 15\text{mL} \sim 16,9\text{s} \Rightarrow \frac{15\text{mL}}{16,9\text{s}} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 53,2544 \frac{\text{mL}}{\text{min}}.$$

$$\text{splitforhold} = \frac{\text{kolonneflow} + \text{splitventilflow}}{\text{kolonneflow}} = \frac{0,5986 \frac{\text{mL}}{\text{min}} + 53,2544 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{0,5986 \frac{\text{mL}}{\text{min}}} = 89,96 \approx 90.$$

## 7 Kovats index

En metode til at forudsige retentionstiden for et stof (på grundlag af retentionstider for andre stoffer af samme "type" (f.eks. andre alkoholer eller andre ketoner)).

**1,05** methanol

**1,51** ethanol

**2,39** 1-propanol

**4,12** 1-butanol

**7,39** UKENDT

Kan toppen med  $t = 7,39$  være 1-pentanol?

**Metode:**

- Bestem dødtiden. (ex.  $t_d = 0,55$ )
- Beregn standardstoffernes reducerede retentionstid ( $t' = t - t_d$ ).
- Der laves lineær regression på  $\log t'$  som funktion af antal C-atomer. (ex.  $y = 0,2844x - 0,5862$ ,  $R^2 = 1,000$ )
- $x=5$  indsættes i ligningen (ex.  $\Rightarrow y = 0,8358$ ), og  $\log t'$  omregnes til  $t' : 10^{0,8358} = 6,8517$ .

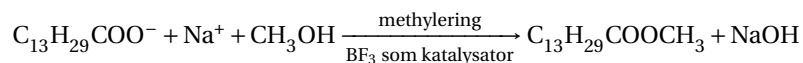
$t'$  omregnes til  $t : 6,8517 + 0,55 = 7,40\text{min}$ .

Det betyder at det var et rimeligt gæt med 1-pentanol.

stof	$t' = t - t_d$	C-atomer	$\log t'$
methanol	0,50	1	-0,301
ethanol	0,96	2	-0,018
1-propanol	1,84	3	0,265
1-butanol	3,57	4	0,554

## 8 Fedtsyrer

Forsæbning:



$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{COOCH}_3$  er ikke ioniseret. Kan adskilles fra andre fedtyremethylestre på GC.

### 8.1 Normaliseret areal procent-metode

$$f = \frac{A_{\text{norm}} \cdot C_{\text{stof}}}{A_{\text{stof}} \cdot C_{\text{norm}}}$$

$$C_{\text{ethanol}} = \frac{f_{\text{ethanol}} \cdot A_{\text{ethanol}}}{f_{\text{ethanol}} \cdot A_{\text{ethanol}} + f_{2\text{-propanol}} \cdot A_{2\text{-propanol}} + f_{1\text{-propanol}} \cdot A_{1\text{-propanol}}} \cdot 100$$

I dette tilfælde vil  $f_{2\text{-propanol}}$  blive 1.

### 8.2 Fedtsyresammensætning - GC-analyse

Indkøbt standard med flg. fedtsyrer-methyl-estre:

1.  $\text{C}_{14:0}$  (14 C-atomer og 0 dobbeltbindinger)
2.  $\text{C}_{16:0}$
3.  $\text{C}_{16:1}$
4.  $\text{C}_{18:0}$
5.  $\text{C}_{18:1}$
6.  $\text{C}_{18:2}$
7.  $\text{C}_{18:3}$
8.  $\text{C}_{20:0}$

Stofferne kommer ud i nævnte rækkefølge.

**Ex:**  $\text{C}_{14:0}$  kommer ud før  $\text{C}_{16:0}$  fordi  $\text{C}_{14:0}$  har lavest kogepunkt.

**Ex:**  $\text{C}_{16:0}$  kommer ud før  $\text{C}_{16:1}$ , da dobbeltbindingerne er lidt polære og dermed har større affinitet til en polær stationær fase.

Retentionstider sammenlignes med standard for at finde ud af, hvilket stof, man har med at gøre. Ukendte stoffer kan evt. identificeres vha. Kovats index, hvor man skal være opmærksom på at bruge lignende stoffer til beregning. Hvis man f.eks. gætter på  $\text{C}_{12:0}$  bør beregningerne kun laves på baggrund af stoffer, der ikke har nogle dobbeltbindinger.

### 8.3 Eksempel

Der køres en standard på GC med flg. arealer:

$$C_{12}:4399 \quad C_{15}:3872 \quad C_{17}:3432 \quad C_{18}:3074$$

Herefter køres en prøve med flg arealer:

$$C_{12}:5433 \quad C_{15}:6218 \quad C_{17}:3037 \quad C_{18}:2911$$

#### Opgave a

Hvad er forudsætningen for at man kan anvende metoden "normaliseret areal procent"?

Metoden er kun anvendelig, hvis alle stoffer kan detekteres.

#### Opgave b

Beregn responsfaktorer for stofferne i standard i forhold til  $C_{12}$ .

$$f_{C_{12}} = \frac{A_{\text{norm}} \cdot c_{\text{stof}}}{A_{\text{stof}} \cdot c_{\text{norm}}} = \frac{4399 \cdot 1}{4399 \cdot 1} = 1,00$$

$$f_{C_{15}} = \frac{A_{\text{norm}} \cdot c_{\text{stof}}}{A_{\text{stof}} \cdot c_{\text{norm}}} = \frac{4399 \cdot 1}{3872 \cdot 1} = 1,14$$

$$f_{C_{17}} = \frac{A_{\text{norm}} \cdot c_{\text{stof}}}{A_{\text{stof}} \cdot c_{\text{norm}}} = \frac{4399 \cdot 1}{3432 \cdot 1} = 1,28$$

$$f_{C_{18}} = \frac{A_{\text{norm}} \cdot c_{\text{stof}}}{A_{\text{stof}} \cdot c_{\text{norm}}} = \frac{4399 \cdot 1}{3074 \cdot 1} = 1,43$$

#### Opgave c

Hvad forstår man ved en responsfaktor?

Forholdet mellem koncentration og areal, altså et mål for følsomheden af detektoren overfor det pågældende stof. Jo mere følsom, desto lavere responsfaktor.

#### Opgave d

Beregn koncentrationen i prøven efter normaliseret areal procent-metoden.

$$c_{C_{12}} = \frac{f_{C_{12}} \cdot A_{C_{12}}}{f_{C_{12}} \cdot A_{C_{12}} + f_{C_{15}} \cdot A_{C_{15}} + f_{C_{17}} \cdot A_{C_{17}} + f_{C_{18}} \cdot A_{C_{18}}} \cdot 100$$

$$= \frac{1 \cdot 5433}{1 \cdot 5433 + 1,14 \cdot 6218 + 1,28 \cdot 3037 + 1,43 \cdot 2911} \cdot 100 = 26,4\%$$

$$c_{C_{15}} = \frac{f_{C_{15}} \cdot A_{C_{15}}}{f_{C_{12}} \cdot A_{C_{12}} + f_{C_{15}} \cdot A_{C_{15}} + f_{C_{17}} \cdot A_{C_{17}} + f_{C_{18}} \cdot A_{C_{18}}} \cdot 100$$

$$= \frac{1,14 \cdot 6218}{1 \cdot 5433 + 1,14 \cdot 6218 + 1,28 \cdot 3037 + 1,43 \cdot 2911} \cdot 100 = 34,5\%$$

$$c_{C_{17}} = \frac{f_{C_{17}} \cdot A_{C_{17}}}{f_{C_{12}} \cdot A_{C_{12}} + f_{C_{15}} \cdot A_{C_{15}} + f_{C_{17}} \cdot A_{C_{17}} + f_{C_{18}} \cdot A_{C_{18}}} \cdot 100$$

$$= \frac{1,28 \cdot 3037}{1 \cdot 5433 + 1,14 \cdot 6218 + 1,28 \cdot 3037 + 1,43 \cdot 2911} \cdot 100 = 18,9\%$$

$$c_{C_{18}} = \frac{f_{C_{18}} \cdot A_{C_{18}}}{f_{C_{12}} \cdot A_{C_{12}} + f_{C_{15}} \cdot A_{C_{15}} + f_{C_{17}} \cdot A_{C_{17}} + f_{C_{18}} \cdot A_{C_{18}}} \cdot 100$$

$$= \frac{1,43 \cdot 2911}{1 \cdot 5433 + 1,14 \cdot 6218 + 1,28 \cdot 3037 + 1,43 \cdot 2911} \cdot 100 = 20,2\%$$

## 9 GC-problemer

### 9.1 2 toppe er ikke adskilte.

Løsninger:

- lavere ovn-temperatur (smartest, hvis muligt) ☺
- en anden kolonne (evt. længere) (besværligt/dyrt)
- lavere bæregasflow (nem at ændre, men giver ofte dårligere effektivitet).

### 9.2 top er meget flad

Løsning: højere ovntemperatur  $\Rightarrow$  kortere reaktionstid og smallere og højere toppe. ☺

Det er en dårlig ide at regulere på bæregassen i stedet, da et for højt flow giver turbulens i kolonnen og dermed brede og grimme toppe. For lavt bæregasflow kan ikke holde stoffet samlet.

### 9.3 to toppe sidder sammen

Løsning: sænk ovntemperatur. Ovntemperaturen kan evt. hæves igen bagefter = temperaturgraduering.

## 9.4 kolonneblødning

Dvs. at basislinien stiger. Resultat af, at kolonnen afgiver stationær fase, der registreres i detektoren. Jo højere ovntemperatur, desto mere stationær fase afgår der fra kolonnen. Når ovntemperaturen stiger, stiger mængden af afgået stationær fase pr. minut.

Løsninger:

1. Brug kolonne med stationær fase, der holder bedre fast på kolonnen.
2. Kør med 2 ens kolonner, hvor der kun injiceres prøve i den ene. Derved vil kørslen på kolonne 2 kun give den stigende basislinie. De to kolonner kan trækkes fra hinanden i computeren.