

Analiza GC alkoholi C₁ – C₅

Ćwiczenie polega na oznaczeniu składu mieszaniny ciekłych związków, w skład której mogą wchodzić, następujące alkohole (w nawiasie podano nazwy zwyczajowe):

- Metanol - CH₃OH, $t_w = \sim 65^\circ\text{C}$
- Etanol - CH₃CH₂OH, $t_w = \sim 78^\circ\text{C}$
- Propan-1-ol - CH₃CH₂CH₂OH, $t_w = \sim 97^\circ\text{C}$
- Propan-2-ol (izopropanol) - CH₃CHOHCH₃, $t_w = \sim 82^\circ\text{C}$
- Butan-1-ol (n-butanol) - CH₃CH₂CH₂CH₂OH, $t_w = \sim 118^\circ\text{C}$
- Butan-2-ol (sec-butanol) - CH₃CH₂CHOHCH₃, $t_w = \sim 98^\circ\text{C}$
- 2-Metylopropan-1-ol (izobutanol) - (CH₃)₂CHCH₂OH, $t_w = \sim 108^\circ\text{C}$
- 2-Metylopropan-2-ol (tert-butanol) - (CH₃)₃COH, $t_w = \sim 83^\circ\text{C}$
- Pentan-1-ol (alk. amyłowy) - CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂OH, $t_w = \sim 137^\circ\text{C}$

1. Wstęp.

Metanol jest ważnym półproduktem przemysłu organicznego. Stanowi podstawowy surowiec do produkcji m. in. aldehydu mrówkowego i kwasu octowego. Szerokie zastosowanie znalazły w ostatnich latach pochodne metanolu jako komponenty paliw motorowych: eter metylowo t-butyłowy (MTBE) i estry metylowe kwasów tłuszczowych (EMTB). Bezpośrednie zastosowanie metanolu jest niewielkie z uwagi na jego trujące właściwości. Dawka śmiertelna metanolu to około 50 g. W organizmie utlenia się do niezwykle szkodliwych – aldehydu i kwasu mrówkowego. Zwierzęta są z reguły bardziej odporne na działanie metanolu – człowiekowi brak odpowiednich enzymów, co hamuje metabolizm tego związku.

Etanol. Główne zastosowania to:

- przemysł spirytusowy
- doskonały nieszkodliwy dla człowieka i środowiska naturalnego rozpuszczalnik w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym
- zasadniczy składnik tradycyjnych płynów do mycia szyb
- komponent paliw do silników z zapłonem iskrowym
- surowiec do produkcja octanu etylu (rozpuszczalnik lakierów nitrocelulozowych)

Powszechne stosowanie alkoholu etylowego ogranicza jego „przydatność spożywcza” (już Noe miał kłopoty) co implikuje konieczność stosowania akcyzy, windującej cenę tego związku do niebotycznego poziomu.

Izopropanol, produkowany jest na drodze hydratacji propenu, jest najczęściej stosowany jako bezakcyzowy zamiennik etanolu (w większym stopniu niż n-propanol, bo jest znacznie droższy). Nie jest silną trucizną, ale do spożycia nie nadaje się. Stąd może być dystrybuowany w wyrobach bez specjalnego nadzoru.

Wszystkie 4 alkohole C_1-C_3 mają podobne właściwości fizykochemiczne i organoleptyczne. Są przezroczystymi cieczami o małej lepkości, zbliżonym zapachu i smaku, nieograniczenie mieszającymi się z wodą. Łatwo jest więc się pomylić! Nie zawiodą nas tylko rzetelne procedury analityczne.

Alkohole C_4-C_5 to już ciecze o konsystencji oleistej, słabo rozpuszczalne w wodzie i zapachu określanym jako wstrętny. Są trujące. Dawka L_{50} dla na przykład izobutanolu wynosi około 100 g.

Butanole i pentanole. W małych ilościach powstają w procesie fermentacji alkoholowej węglowodanów. Dlatego mogą stanowić składnik nie rektyfikowanych napojów alkoholowych – niekiedy pożądanym ze względu na specyficzną nutę zapachową, ale tylko w minimalnych ilościach. Największe zastosowanie ma n-

butanol. Jego estry z kwasem ftalowym to dominujący na rynku plastyfikator polimerów. Izobutanol powstający jako produkt uboczny przy produkcji n-butanolu jest zwykle wykorzystywany jako komponent rozpuszczalników.

2. Parametry układu chromatograficznego GC.

Analiza składu nawet złożonych mieszanin alkoholi jest zadaniem typowym dla chromatografii gazowej. Analizy GC są podstawą identyfikacji na przykład pochodzenia alkoholi, w tym wykrywania „podróbek”. Właśnie na podstawie porównania składu substancji towarzyszących głównemu składnikowi, alkoholowi etylowemu (wyższych alkoholi, estrów, aldehydów, ketonów). Zwykle analizę przeprowadza się na kolumnie o wysokiej polarności. Próbkę w odpowiednio małej ilości (~0,1µl) można podawać do dozownika aparatu bez rozpuszczalnika stosując odpowiednio duży split (1:50-100).

Dozownik:

- objętość dozowanej próbki 0,1-0,2 µl
- gaz nośny: azot
- split: 1:50-100
- temperatura dozownika: 250°C

Kolumna:

- HP-Innowax, 20m, ID 0,32 mm
- stały przepływ 1,2 ml/min

Program temperaturowy:

- start 45°C – 4,3 min
- narost 20°C/min do 100°C

- 100°C – 8 min

Detektor:

- temperatura 280°C

- przepływ H₂ – 40ml/min

- przepływ N₂ – 25ml/min

- przepływ powietrza – 40ml/min

3. Procedura analityczna

Pierwszym krokiem analitycznym jest określenie czasu retencji poszczególnych alkanoli. Student ma do dyspozycji kilka próbek czystych alkoholi. Należy wykonać po kolei ich analizy chromatograficzne i notując czas retencji każdego związku.

Następnie sporządzamy wzorcową mieszaninę analizowanych alkoholi. W tym celu nadważamy na wadze analitycznej, do jednej fiołki, po kilkadziesiąt mg analizowanych alkoholi (1-2 krople), z dokładnością do 0,1 mg – staramy się wszystkie czynności wykonać szybko ale precyzyjnie, aby uniknąć strat w wyniku odparowania. Mieszaninę wzorcową poddajemy analizie chromatograficznej w standardowych warunkach. Położenie sygnałów poszczególnych związków identyfikujemy na podstawie wcześniej określonych czasów retencji. Dzielic następnie zawartość % analizowanych związków w mieszaninie przez powierzchnie generowanego przez nie sygnału detektora otrzymujemy wskaźniki będące podstawą analizy ilościowej nieznaney nam mieszaniny substancji.

Trzecim końcowym krokiem analizy jest wykonanie analizy chromatograficznej nieznaney substancji, określenie jej składu jakościowego na podstawie porównania uzyskanych czasów retencji a czasami retencji wzorca i wykonanie stosownych

obliczeń ilościowych składu co wydaje się być zadaniem łatwym. Ale tylko w tym przypadku, gdy założymy, że jedynymi składnikami analizowanej próbki są możliwe przez nas do zidentyfikowania alkohole. W innym przypadku konieczne jest posłużenie się metodą z zastosowaniem odpowiedniego wzorca wewnętrznego wprowadzanego zarówno do mieszaniny wzorcowej jak i analizowanej próbki.