

TECHNIKI SEPARACYJNE

ĆWICZENIE

Temat: Problemy identyfikacji lotnych kwasów tłuszczowych przy zastosowaniu układu GC-MS (SCAN, SIM, indeksy retencji)



**Prowadzący:
mgr inż. Anna Banel**

1. Charakterystyka lotnych kwasów tłuszczowych

Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) są niskocząsteczkowymi kwasami karboksylowymi o silnych właściwościach hydrofilowych. Długość łańcucha LKT według różnych danych literaturowych wynosi od 2 do 5, 6, 7, 8 atomów węgla w cząsteczce.

Nomenklatura kwasów tłuszczowych oparta jest najczęściej na nazwach zwyczajowych, które świadczą o pochodzeniu roślinnym (lub zwierzęcym) tych kwasów. Związki te pochodzą z beztlenowej biodegradacji węglowodanów, białek i tłuszczu. Wynikiem tego jest powszechne występowanie tych związków w osadzie czynnym, na składowiskach odpadów, w ściekach i innych mediach.

Postępujący proces eutrofizacji wód, związany głównie z obecnością związków azotu i fosforu w ściekach, przyczynił się do rozkwitu techniki biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Przeprowadzone badania wykazały, że obecność LKT w ściekach ma korzystny wpływ na proces ich oczyszczania. Te proste związki organiczne stanowią endogenne źródło energii i węgla dla mikroorganizmów, czyli warunkują rozwój mikroorganizmów odpowiedzialnych za proces oczyszczania.

Stosunek poszczególnych LKT w ściekach według różnych źródeł wynosi: 50-60% kwasu octowego i ok. 40% kwasu propionowego, a wg. Oldhama i Elefsinotisa 45% kwasu octowego, 35% kwasu propionowego i 15% innych kwasów.

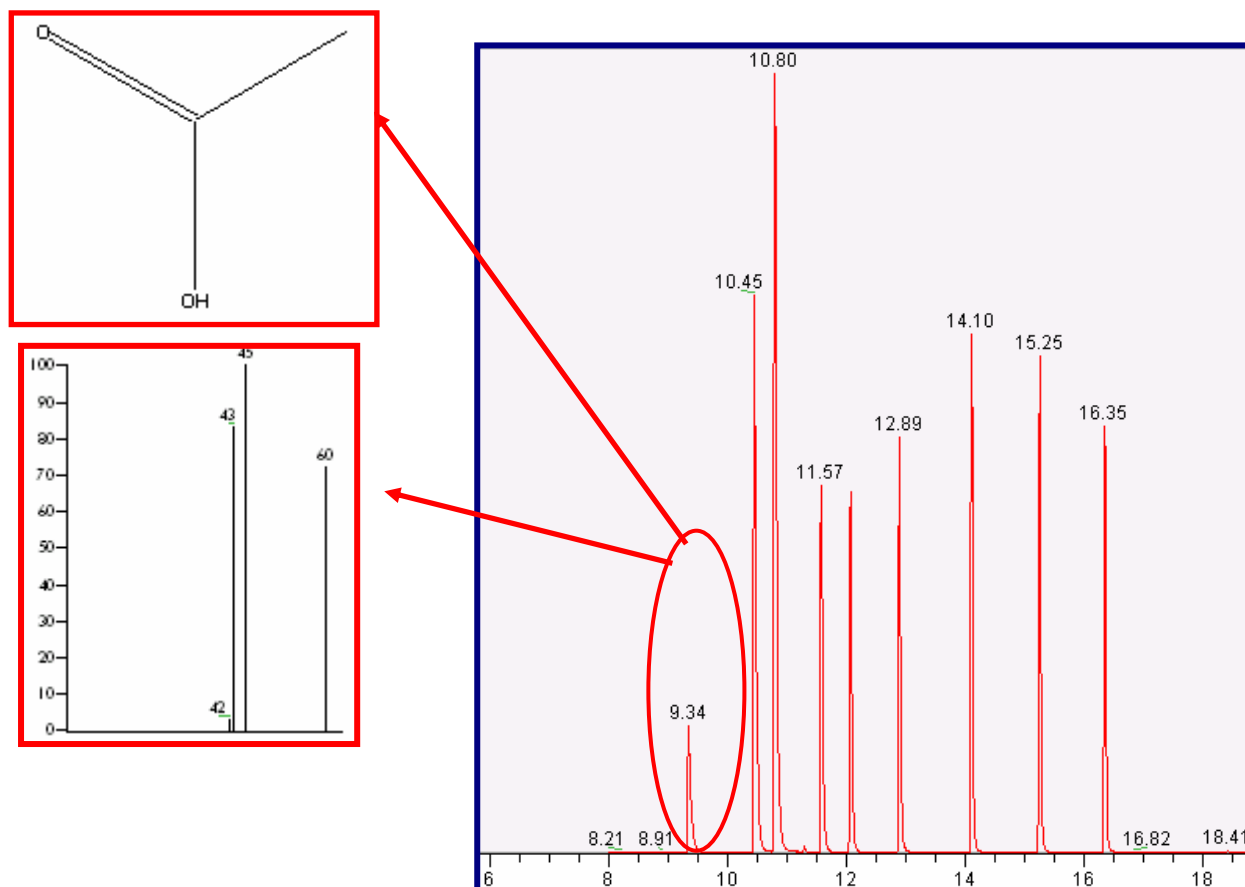
Gdy ścieki nie zawierają odpowiedniej ilości LKT to alternatywą jest przeprowadzenie wstępnej fermentacji osadu i dodanie powstałych kwasów do ścieków doprowadzanych do reaktora lub bezpośrednio do komory beztlenowej lub niedotlenionej. Źródła literaturowe podają, iż dla procesu defosfatacji najkorzystniejsze jest, jeśli w ściekach dopływających do komory defosfatacyjnej zachowany jest stosunek: 6 – 10 mg LKT (w przeliczeniu na kwas octowy) / 1 mg P_{org} . Znajomość stężenia LKT w ściekach surowych oraz w trakcie procesu oczyszczania pozwala określić szybkość i efektywność rozkładu materii organicznej w celu optymalizacji warunków i zwiększenia skuteczności oczyszczania ścieków.

Kwasy karboksylowe mogą również wpływać na trwałość przechowywania pozostałości po spalaniu odpadów na skutek obniżenia pH, a co za tym idzie, zwiększenia ruchliwości metali ciężkich oraz radionuklidów. Na dodatek, powstające w wyniku biodegradacji LKT nadają wraz z innymi związkami chemicznymi (takimi jak lotne aminy i związki siarki) nieprzyjemny zapach w ściekom.

2. Dobór charakterystycznych jonów fragmentacyjnych

Na podstawie widm masowych mieszaniny LKT uzyskanych za pomocą detektora MS pracującego w trybie przemiatacia całego widma (SCAN), wybrano dla poszczególnych kwasów charakterystyczne jony fragmentacyjne, które posłużyły w późniejszych analizach do oznaczeń ilościowych LKT w ekstraktach próbek ścieków.

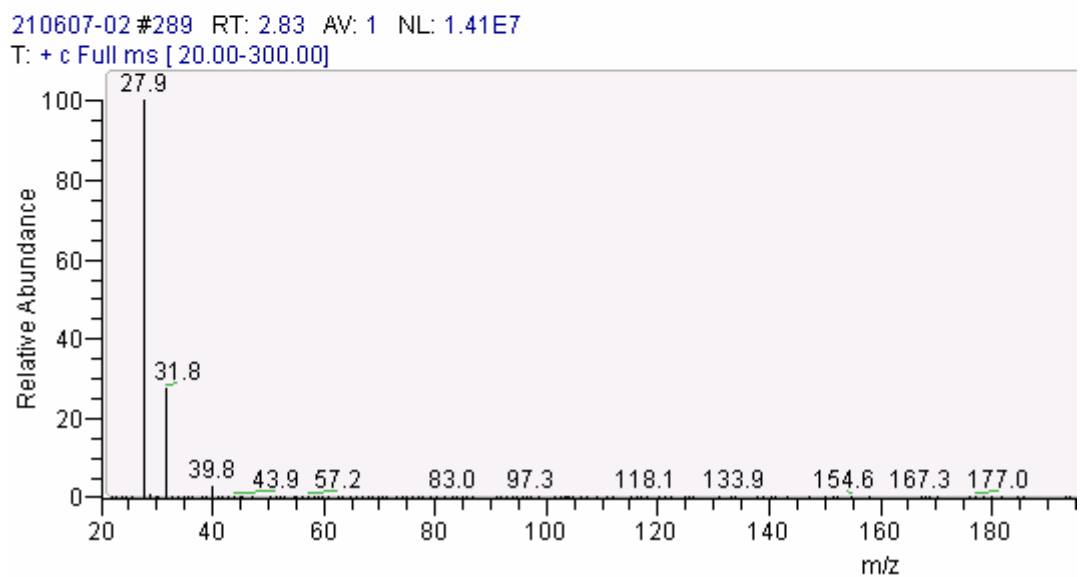
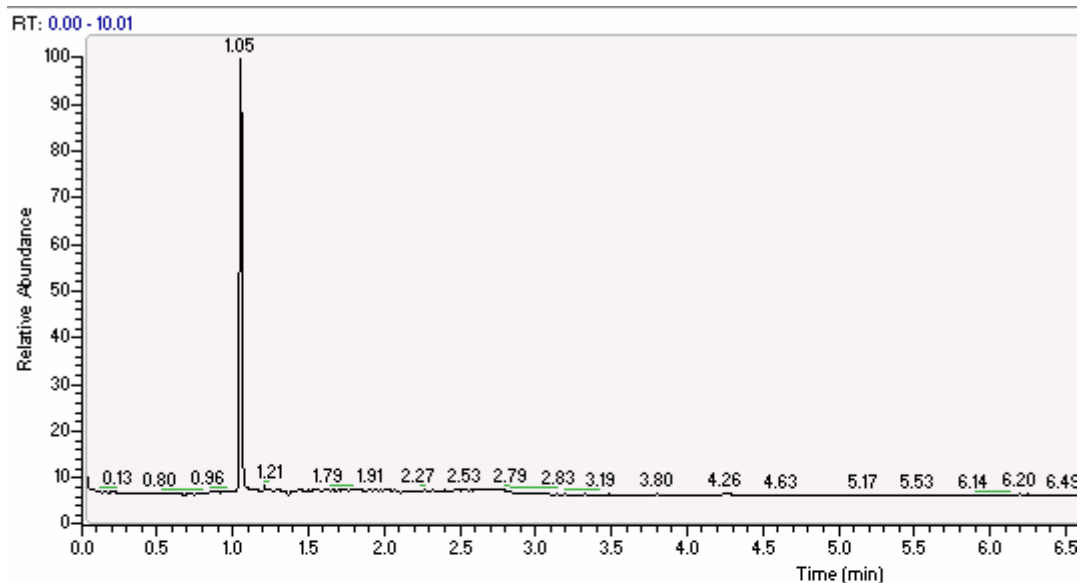
Na rysunku 1 przedstawiono chromatogram uzyskany w wyniku analizy roztworów LKT o stężeniu każdego z kwasów 1000 mg/dm³ z zastosowaniem kolumny Stabilwax-DA oraz widmo mas dla kwasu octowego.



Rysunek 1. Chromatogram uzyskany w wyniku analizy roztworu LKT o stężeniu każdego z kwasów 1000 mg/dm³ z zastosowaniem kolumny Stabilwax-DA oraz widmo mas dla kwasu octowego.

3. WYZNACZANIE INDEKSU RETENCJI

a). wyznaczenie czasu retencji substancji nie zatrzymywanej i zredukowanych czasów retencji



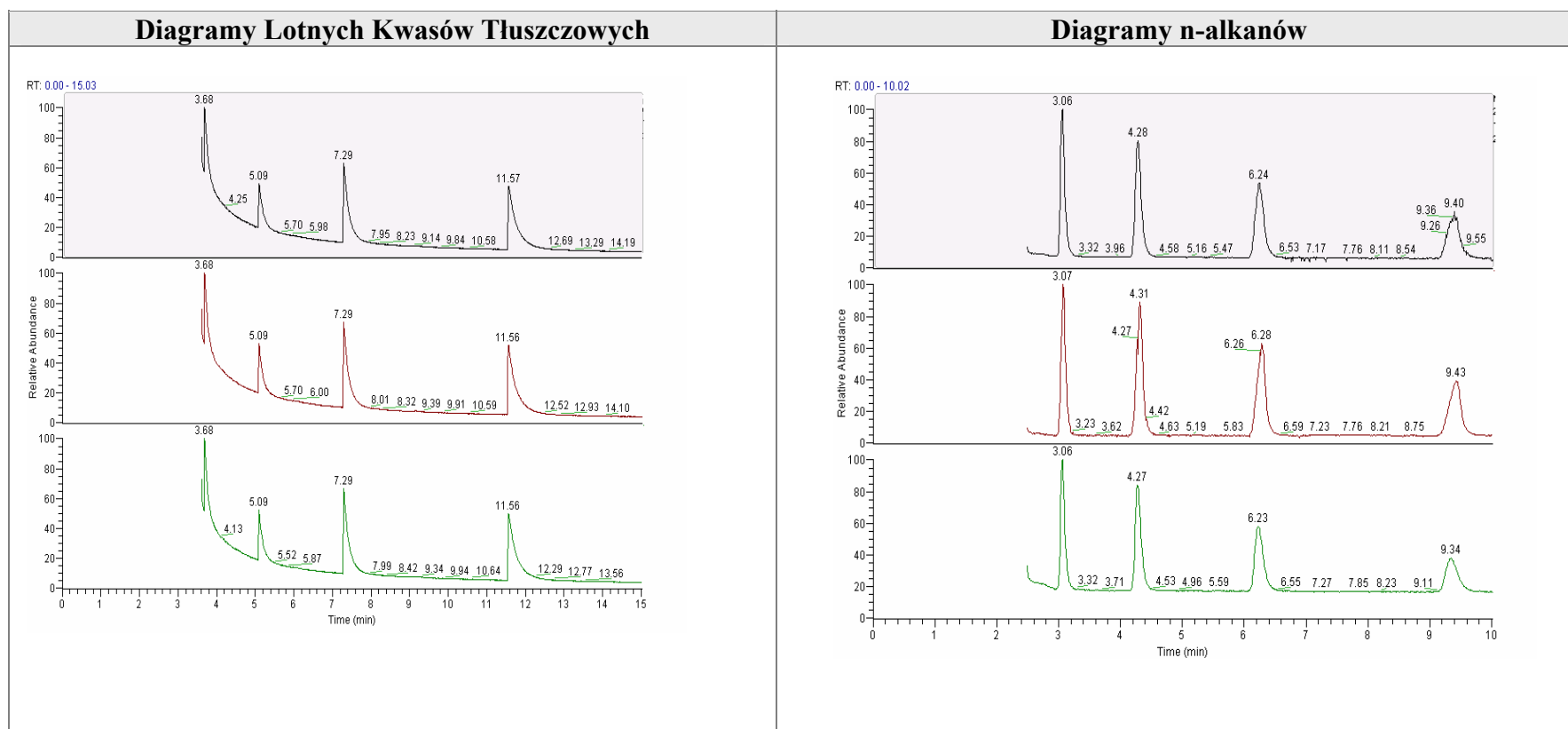
Rys.2. Chromatogram i widmo mas próbki powietrza.

Zredukowany czas retencji t_R' :

$$t_R' = t_R(X) - t_R(\text{powietrza})$$

b). pomiar czasu retencji n-alkanów i LKT

Na podstawie porównania widm masowych analitów z widmami masowymi dostępnymi w posiadanej bibliotece widm (biblioteka NIST) przeprowadzamy wstępną analizę jakościową analitów przypisując poszczególnym LKT i n-alkanom odpowiadające im czasy retencji.



c). wyliczenie INDEKSU RETENCJI KOVATSA

$$I = 100 \cdot N + 100 \cdot \frac{\log t'_{R_X} - \log t'_{R_N}}{\log t'_{R_{N+n}} - \log t'_{R_N}}$$

gdzie: t_{R_X} , t_{R_N} i $t_{R_{N+n}}$ to zredukowane czasy retencyjne odpowiedniego analitu X i n-alkanów otaczających pik analitu o N i N+n atomach węgla.

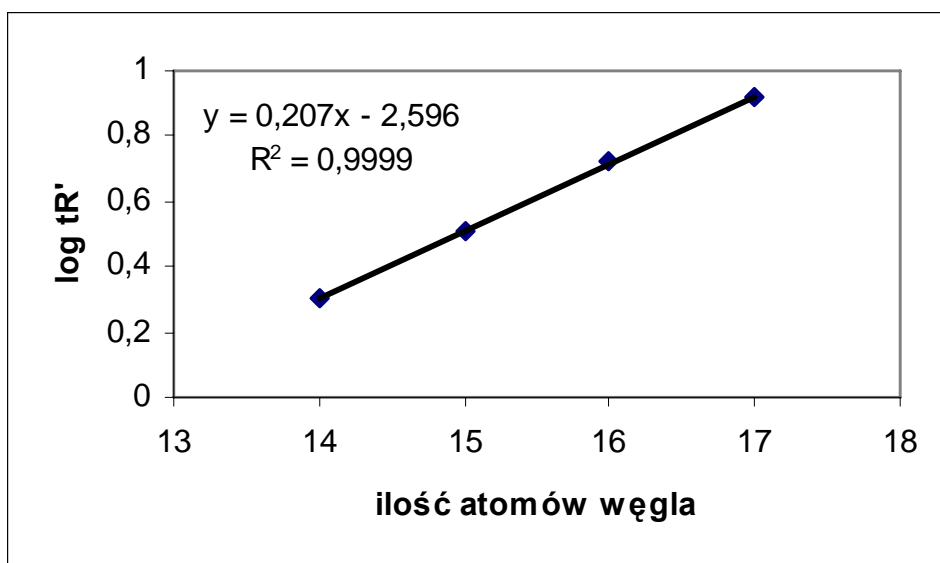
Dwa kolejne n-alkany dobiera się tak by był spełniony warunek:

$$t_R(C_N) \leq t_R(X) \leq t_R(C_{N+n})$$

Obliczenia:

LOTNE KWASY TŁUSZCZOWE					
L.p.	Nazwa systematyczna (zwyczajowa)	t_R	$t_{R'}$	$\log t_{R'}$	I
1.	Kwas etanowy (<i>octowy</i>)				
2.	Kwas propanowy (<i>propionowy</i>)				
3.	Kwas butanowy (<i>masłowy</i>)				
4.	Kwas pentanowy (<i>walerianowy</i>)				

n-alkany					
L.p.	Nazwa systematyczna	t_R	$t_{R'}$	$\log t_{R'}$	I
1.	Tetradekan				
2.	Pentadekan				
3.	Heksadekan				
4.	Heptadekan				



C	$\log t_{R'}$
14	0,3
15	0,51
16	0,72
17	0,92

Należy zaznajomić się z następującymi zagadnieniami:

1. Co to są **lotne kwasy tłuszczowe** i podczas jakiego procesu powstają.
2. Jakie są tryby pracy analizatora mas, podać różnice.
3. Elementy układu GC-MS.
4. Jakie są rodzaje analizatorów w technice GC-MS (ze szczególny uwzględnieniem analizatora kwadrupolowego).
5. Metody analizy jakościowej i ilościowej w technice GC-MS.

Literatura:

- <http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/> Chromatografia gazowa
- **J. Namieśnik, Z. Jamróiewicz, Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, WNT, Warszawa, 1998, 327-345**