

Grzegorz BOCZKAJ^{1,*}, Patrycja MAKOŚ¹

¹Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,

*Autor do korespondencji: e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

Zastosowanie chromatografii gazowej do rozdzielania związków tlenoorganicznych – porównanie selektywności faz stacjonarnych o różnej polarności

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań rozdzielania 36 związków z grupy Lotnych Związków Tlenoorganicznych (LZT) z wykorzystaniem kapilarniej chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz trzech faz stacjonarnych o zróżnicowanej polarności. W pracy zbadano selektywność rozdzielania względem poszczególnych LZT oraz n-alkanów. Najbardziej przydatna do rozdzielania związków z grupy LZT okazała się polarna faza stacjonarna w postaci cieczy jonowej (SLB-IL 111) oraz średnio polarna DB-624.

Słowa kluczowe: fazy stacjonarne, ciecze jonowe, Lotne Związki Tlenoorganiczne, LZT, chromatografia gazowa, GC-FID,

Separation of Volatile Oxygen-containing Organic Compounds by Gas Chromatography – selectivity comparison of different polarity stationary phases

Abstract: This paper presents a results of the separation of 36 reference compounds belonging to the group of Volatile Oxygen-Containing Organic Compounds (OVOCs) using capillary gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) and three stationary phases of different polarity. A selectivity has been studied regarding to OVOCs and n-alkanes. The most useful for the separation of the group OVOCs is a polar ionic liquid stationary phase (SLB-IL 111) and the mid-polar column DB-624.

Key words: stationary phases, ionic liquids (ILs), Volatile Oxygen-Containing Organic Compounds, OVOCs, gas chromatography, GC-FID,

1. Wstęp (Introduction)

Lotne związki organiczne (LZO) zaliczane są do głównych czynników zanieczyszczających atmosferę. W ich skład wchodzi ponad 500 związków m.in. węglowodory aromatyczne, węglowodory alifatyczne (nasycone i nienasycone), chlorowane węglowodory aromatyczne, halogenki alkilowe jak również związki tleno-organiczne (LZT) tj. ketony, aldehydy, alkohole, estry i etery. Wśród LZO można wyróżnić związki chemiczne charakteryzujące się dużą ekotoksycznością, złoconością, a także związki uważane są za substancje o właściwościach kancerogennych i mutagennych [1-2]. Związki te generowane są zarówno ze źródeł antropogenicznych jak i naturalnych, z czego w państwach Unii Europejskiej, emisja ze źródeł naturalnych stanowi jedynie 20% [3]. Natomiast pozostała część wywołana jest działalnością człowieka, w tym szczególnie oddziaływaniem przemysłu na środowisko.

Ze względu na rosnące wymagania względem ochrony środowiska, konieczne jest ścisłe kontrolowanie zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Aktualnie na rynku dostępnych jest wiele instrumentów pomiarowych, które mogą być wykorzystywane do badania wielkości emisji LZT, jednak w głównej mierze stosuje się technikę chromatografii gazowej z detektorami uniwersalnymi oraz selektywnymi. W szczególności z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) [4] oraz w sprzężeniu ze spektrometrią mas (MS) [5-10]. Do analizy lotnych związków tlenoorganicznych mogą również posłużyć detektory O-FID, wychwyty elektronów (ECD) i fotojonizacyjny (PID). Natomiast pozostałe związki zaliczane do grupy LZO, tj. lotne związki siarki i azotu powodzeniem oznaczane są z zastosowaniem pulsacyjnego detektora płomieniowo-fotometrycznego (PFPD) [11] i detektora azotowo-fosforowego (NPD) [5].

W przypadku bardzo złożonego składu lotnej frakcji emitowanych oparów metodyka oznaczania związków techniką chromatografii gazowej musi zapewniać zadowalające rozdzielanie oznaczanej grupy LZO. W wielu przypadkach, pomimo wysokiej selektywności detektorów do GC, mają miejsce utrudnienia w detekcji związane z zakłóceniami wywoływanymi przez koeluujące inne związki obecne w próbce. Szczególne utrudnienie stanowią LZO występujące na znacznie wyższym poziomie stężeń niż oznaczana grupa substancji chemicznych. Dlatego, nawet w przypadku bardzo selektywnych układów detekcyjnych, a także spektrometrii mas w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM) konieczna jest optymalizacja warunków rozdzielania zapewniających odpowiednią selektywność dla oznaczanej grupy związków względem substancji interferujących. W pracy przedstawiono wyniki rozdzielania 36 lotnych związków tlenoorganicznych z wykorzystaniem kapilarnej chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz trzech kolumn z fazami stacjonarnymi o zróżnicowanej polarności.

2. Część eksperymentalna (Experimental)

2.1. Materiały (Materials)

W badaniach wykorzystano substancje wzorcowe alkohole: 1-propanol, 2-pentanol, izopentanol, n-butanol, izobutanol, n-heksanol, n-heptanol, cykloheksanol, alkohol benzyłowy, alkohol tert-amyłowy, alkohol n-amyłowy, ketony: 2-butanon, 3-metylocykloheksanon, cykloheksanon, cyklopentanon, 2-heksanon, 3-heptanon, keton diizopropylowy, 2-pentanon, keton metylo-izopropylowy, acetyloaceton; Aldehydy: aldehyd octowy, n-propanal, paraldehid, furfural, aldehyd glutarowy, aldehyd salicyłowy; Etery: 3,4-dihydropiran, tetrahydropiran, anizol, Estry: octan etylu, octan butylu, akrylan metylu, akrylan etylu, propanian etylu, octan izobutylu. Jako rozpuszczalnik zastosowano disiarczek węgla (cz.d.a., Merck). Do badań techniką GC-FID wykorzystano gazy techniczne: azot, powietrze (5,0 N, Linde Gas), wodór (5,5N z wytwornicy wodoru).

2.2. Aparatura (Instruments)

W badaniach techniką GC-FID zastosowano chromatograf gazowy Autosystem XL (Perkin Elmer, USA) wyposażony w kolumnę: 60 m x 0,32 mm (ID) x 1,80µm (DB-624) (Agilent, USA), chromatograf gazowy Clarus 500 (Perkin Elmer, USA) wyposażony w kolumnę: 60 m x 0,25 mm (ID) x 0,25 µm (HP-5ms) (Agilent, USA) oraz chromatograf gazowy Autosystem (Perkin Elmer, USA) wyposażony w kolumnę: 30 m x 0,25 mm (ID) x 0,2 µm (IL-111) (Sigma-Aldrich, USA).

2.3. Metody postępowania (Methods)

Próbki mieszanin wzorcowych przygotowano dodając do 5 mL disiarczku węgla (CS₂) substancje wzorcowe w ilości od 3 µL do 12 µL, które następnie dozowano do kolumn kapilarnych chromatografu gazowego. Dodatkowo w celu wyznaczenia czasu martwego dozowano 0,2 mL metanu (100 ppm w azocie), za pomocą strzykawki gazoszczelnej oraz 0,2 µL roztworu n-nonanu w CS₂.

1. Rozdzielanie z zastosowaniem kolumny DB-624

Warunki rozdzielania: Próbki mieszanin wzorcowych dozowano bezpośrednio w trybie Split (100:1), objętość dozowania 1 µL. Przepływ gazu nośnego wynosił 1,5 mL/min. Początkowa temperatura rozdzielania wynosiła 40°C (utrzymywana 5 minut), a następnie rozdzielanie prowadzono z narostem 10°C/min do temperatury końcowej 200°C (10 min). Temperatura dozownika wynosiła 220°C, temperatura detektora FID 220°C.

2. Rozdzielanie z zastosowaniem kolumny HP-5ms

Warunki rozdzielania: Próbki mieszanin wzorcowych dozowano bezpośrednio w trybie Split (100:1), objętość dozowania 1 µL. Przepływ gazu nośnego wynosił 1,0 mL/min. Początkowa temperatura rozdzielania wynosiła 40°C (utrzymywana 5 minut), a następnie rozdzielanie prowadzono z narostem 10°C/min do temperatury końcowej 250°C (10 min). Temperatura dozownika wynosiła 275°C, temperatura detektora FID 275°C.

3. Rozdzielanie z zastosowaniem kolumny SLB-IL 111

Warunki rozdzielania: Próbki mieszanin wzorcowych dozowano bezpośrednio w trybie Split (100:1), objętość dozowania 1 µL. Przepływ gazu nośnego wynosił 1,0 mL/min. Początkowa temperatura rozdzielania wynosiła 40°C (utrzymywana 5 minut), a następnie rozdzielanie prowadzono z narostem 5°C/min do temperatury końcowej 220°C (10 min). Temperatura dozownika wynosiła 250°C, temperatura detektora FID 275°C.

Na podstawie uzyskanych chromatogramów, odczytano wartości czasu retencji dla poszczególnych związków rozdzielanych w zoptymalizowanych warunkach oraz dokonano identyfikacji poszczególnych pików. Następnie obliczono współczynniki retencji (k) oraz współczynniki selektywności względem sąsiadujących związków (α_1) oraz względem nonanu (α_{n-C_9}). Wszystkie uzyskane parametry zostały zestawione w tabelach. Natomiast przyporządkowane numery związków w tabelach odpowiadają numerom pików oznaczonych na chromatogramach.

3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

Analizy wzorcowej mieszaniny zawierającej związku z grupy lotnych związków tlenoorganicznych dokonano przy wykorzystaniu trzech kolumn kapilarnych różniących się polarnością fazy stacjonarnej. Na podstawie poniższej Tabeli 1 oraz otrzymanego chromatogramu (Rys. 1) można zaobserwować w przypadku zastosowania kolumny DB-624 z fazą stacjonarną w postaci 6% cyjanopropylu-fenylu-94% dimetylopolisiloksanu koelucję dla kilku par związków lub niskie wartości współczynnika selektywności (α_1) w przypadku alkoholu tert-amyloвого i alkoholu izobutyloвого, octanu etylu i akrylanu metylu, aldehydu salicyloвого i alkoholu benzyloвого, alkoholu izoamyloвого i paraldehydu, propionianu etylu oraz furfuralu jak również tetrahydropiranu, akrylanu etylu, ketonu diizopropylowego i 2,4-dihydropiranu. Dodatkowo aldehyd octowy i aldehyd propionowy eluowały w czasie martwym.

Kolejność elucji rozdzielanych związków uzależniona jest w głównej mierze od ich temperatur wrzenia w szeregu związków o tej samej polarności (grupie funkcyjnej), zapewniający przy tym wysoką selektywność dla związków silnie różniących polarnością. Spowodowane jest to występowaniem na powierzchni fazy stacjonarnej grupy cyjanopropylowej oraz fenylowej, które odpowiedzialne są za występowanie silnych oddziaływań dyspersyjnych. Ponadto grupa cyjanopropylowa warunkuje bardzo silne oddziaływanie dipolowe, które dostarczają tej fazie selektywności np. względem n-alkanów.

W celu przedstawienia selektywności badanych faz względem n-alkanów, dodatkowo obliczono wartości współczynnika selektywności względem n-nonanu. Ten węglowodór wybrano z uwagi na fakt, że w przypadku najbardziej polarnej fazy zastosowanej w badaniach (IL-111) niższe n-alkany są eluowane w czasie martwym.

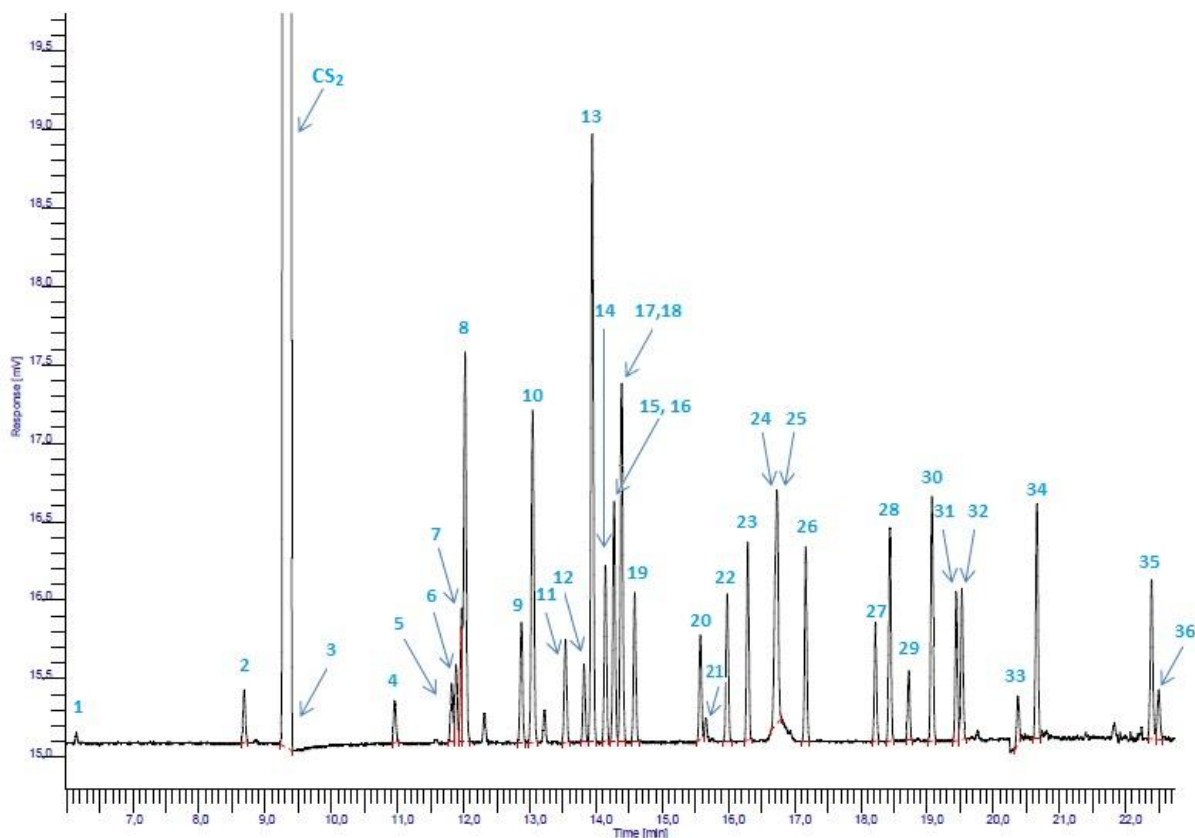
Tabela 1 Zestawienie rozdzielonych związków z mieszaniny LZT wraz z wyznaczonymi współczynnikami retencji (k) oraz współczynnikami selektywności (α_1 i α_{n-C9}) z zastosowaniem GC-FID i kolumny kapilarnej z fazą DB-624.

Table 1 A comparison of the separated compounds from a mixture of OVOCs and calculated values of retention coefficient (k) and selectivity coefficients (α_1 and α_{n-C9}) using GC-FID and capillary column with phase DB-624.

Lp.	Związek	Twrz [°C]	t_R [min]	k [-]	α_1 [-]	α_{n-C9} [-]
1.	Aldehyd octowy	20,20	6,10	0,42	-	0,16
2.	Aldehyd propionowy	49,00	8,62	1,01	2,39	0,37
3.	Acetyloaceton	140,40	9,28	1,16	1,15	0,43
4.	1-propanol	97,00	10,93	1,55	1,33	0,57
5.	2-butanon	79,60	11,78	1,75	1,13	0,64
6.	Octan etylu	77,10	11,87	1,77	1,01	0,65
7.	Akrylan metylu	88,00	11,96	1,79	1,01	0,66
8.	Alkohol sec-butyłowy	99,00	12,01	1,80	1,01	0,66
9.	Alkohol izo-butyłowy	107,90	12,85	2,00	1,11	0,73
10.	Alkohol tert-amylowy	102,00	13,03	2,04	1,02	0,75
11.	Keton metylow o-izo-propylowy	94,00	13,50	2,15	1,05	0,79
12.	n-butanol	117,00	13,78	2,21	1,03	0,81
13.	2,4-dihydropiran	86,00	13,91	2,24	1,01	0,82
14.	Akrylan etylu	99,00	14,13	2,29	1,02	0,84
15.	Keton metylow o n-propylowy	101,00	14,21	2,31	1,01	0,85
16.	Tetrahydropiran	88,00	14,36	2,35	1,02	0,86
17.	Furfural	162,00	14,38	2,35	1,00	0,86
18.	Propanian etylu	98,90	14,40	2,36	1,00	0,87
19.	2-pentanol	119,30	14,56	2,39	1,02	0,88
20.	Paraldehyd	123,50	15,39	2,59	1,08	0,95
21.	Alkohol izo-amylowy	131,00	15,54	2,62	1,01	0,96
22.	Octan izobutyłu	118,00	15,97	2,72	1,04	1,00
23.	Alkohol n-amylowy	138,00	16,27	2,79	1,03	1,03
24.	Keton diizopopyłowy	124,00	16,68	2,89	1,03	1,06
25.	Butylo-metylo keton	127,60	16,73	2,90	1,00	1,07
26.	Cyklopentanon	131,00	17,11	2,99	1,03	1,10
27.	Aldehyd glutarowy	101,00	18,17	3,24	1,08	1,19
28.	Alkohol heksylowy	156,50	18,43	3,30	1,02	1,21
29.	Keton etylo-butyłowy	127,20	18,66	3,35	1,02	1,23
30.	Cykloheksanol	160,80	19,06	3,44	1,03	1,27
31.	Anizol	153,00	19,42	3,53	1,02	1,30
32.	Cykloheksanon	155,50	19,47	3,54	1,00	1,30
33.	Alkohol heptyłowy	176,00	20,36	3,75	1,06	1,38
34.	3-metylo cykloheksanon	169,50	20,63	3,81	1,02	1,40
35.	Alkohol benzylowy	205,30	22,36	4,21	1,11	1,55
36.	Aldehyd salicyłowy	197,00	22,44	4,23	1,00	1,56

Wartość czasu martwego: 4,29 min

Wartość czasu retencji n-nonanu: 15,96 min, $k=2,27$



Rys. 1 Chromatogram rozdzielania mieszaniny wzorcowej zawierającej związki z grupy LZT z zastosowaniem GC-FID i kolumny kapilarnej z fazę DB-624.

Fig. 1 Chromatogram of the separation process of the reference mixture containing compounds from the group of OVOs, using GC-FID and capillary column DB-624.

W przypadku zastosowania kolumny HP-5ms (faza stacjonarna w postaci 5% fenylo – 95% metylopolisiloksanu), nie uzyskano wyraźnego rozdzielania w grupie ketonów dla związków tj. butylo-metylo keton i cyklopentanon oraz acetyloacetone. Zadowalające rozdzielanie miało również miejsca w grupie estrów dla akrylanu metylu i octanu etylu. Aldehyd octowy oraz propionowy eluują w czasie martwym. Dodatkowo w całej mieszaninie nie otrzymano rozdzielania dla pików pochodzących od związków tj. aldehyd salicylowy i alkohol heksylowy, aldehyd glutarowy i keton metylo-winyłowy oraz alkohol benzyłowy, paraldehid i keton metylo-izopropylowy, octan izobutyłu i alkohol izoamylowy, n-butanol i akrylan etylu oraz dla alkoholu sec-butyłowego i 2-butanonu.

Niepolarna faza stacjonarna typu HP-5ms jest fazą o niskiej selektywności na powierzchni której występują silne oddziaływania dyspersyjne, warunkujące kolejność elucji rozdzielanych związków. Oddziaływania dipolowe oraz wiązania wodorowe wykazują słaby charakter, dlatego nie mają dużego wpływu na retencję związków.

Tabela 2 Zestawienie rozdzielonych związków z mieszaniny LZT wraz z wyznaczonymi współczynnikami retencji (k) oraz współczynnikami selektywności (α_1 i α_{n-C9}) z zastosowaniem GC-FID i kolumny kapilarnej HP-5ms.

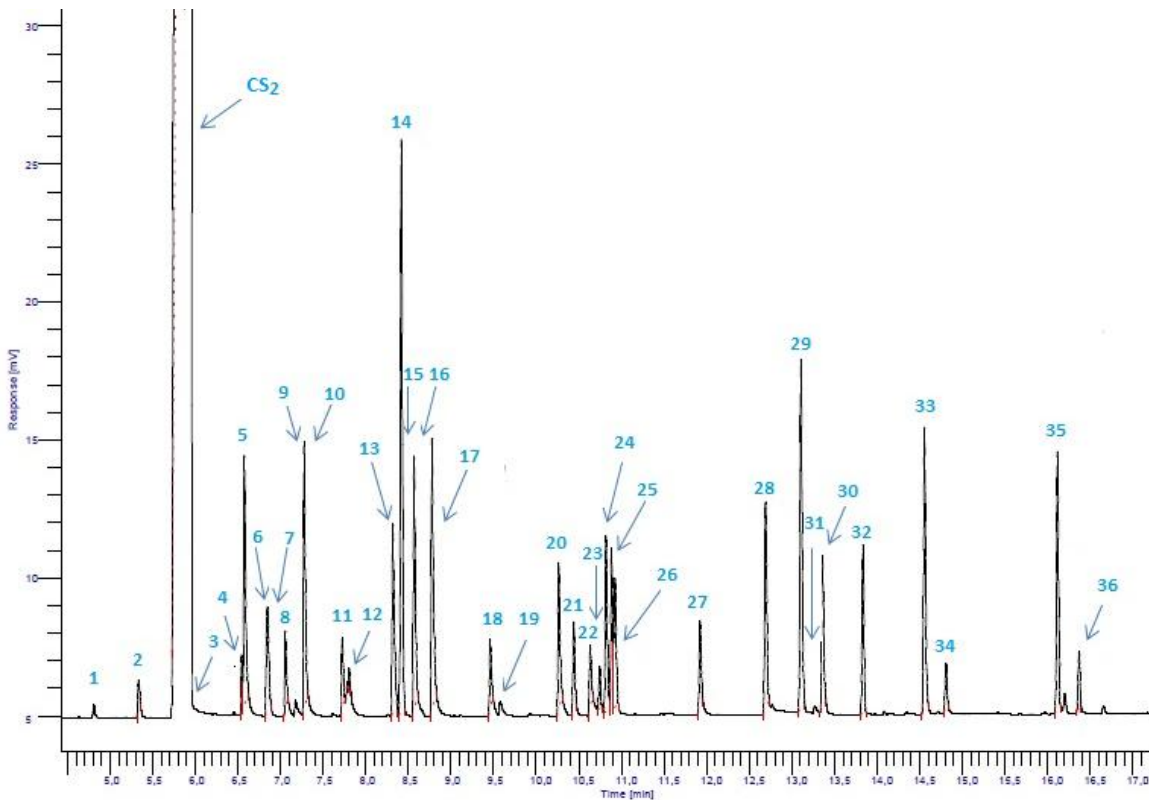
Table 2 A comparison of the separated compounds from a mixture of OVOs and calculated values of retention coefficient (k) and selectivity coefficients (α_1 and α_2) using GC-FID and capillary column HP-5ms.

Lp.	Związek	Twrz [°C]	t_R [min]	k [-]	α_1 [-]	α_{n-C9} [-]
1.	Aldehyd octowy	20,20	4,78	0,04	-	0,02
2.	Aldehyd propionowy	49,00	5,06	0,10	2,40	0,05
3.	1-propanol	97,00	5,82	0,27	2,58	0,14
4.	2-butanon	79,60	6,51	0,42	1,56	0,22
5.	Alkohol sec-butyłowy	99,00	6,51	0,42	1,00	0,22
6.	Octan etylu	77,10	6,82	0,49	1,16	0,26
7.	Akrylan metylu	88,00	6,83	0,49	1,00	0,26

8.	Alkohol izo-butyłowy	107,90	7,03	0,53	1,09	0,28
9.	Alkohol tert-amylowy	102,00	7,27	0,59	1,10	0,31
10.	Alkohol heptyłowy	176,00	7,27	0,59	1,00	0,31
11.	Keton diizopopyłowy	124,00	7,68	0,68	1,15	0,35
12.	n-butanol	117,00	7,76	0,69	1,03	0,36
13.	Keton metylow o n-propylowy	101,00	8,26	0,80	1,16	0,42
14.	2,4-dihydropiran	86,00	8,42	0,84	1,04	0,44
15.	Akrylan etylu	99,00	8,55	0,87	1,03	0,45
16.	2-pentanol	119,30	8,56	0,87	1,00	0,45
17.	Tetrahydropiran	88,00	8,76	0,91	1,05	0,48
18.	Propanian etylu	98,90	8,89	0,94	1,03	0,49
19.	Alkohol izo-amylowy	131,00	9,43	1,06	1,13	0,55
20.	Alkohol n-amylowy	138,00	10,28	1,24	1,18	0,65
21.	Octan izobutyłu	118,00	10,42	1,28	1,02	0,67
22.	Keton metylow o-izo-propylowy	94,00	10,62	1,32	1,03	0,69
23.	Paraldehyd	123,50	10,69	1,33	1,01	0,70
24.	Butylo-metylo keton	127,60	10,81	1,36	1,02	0,71
25.	Cyklopentanon	131,00	10,84	1,37	1,00	0,71
26.	Acetyloaceton	140,40	10,91	1,38	1,01	0,72
27.	Furfural	162,00	11,83	1,58	1,15	0,83
28.	Alkohol heksylowy	156,50	12,71	1,78	1,12	0,93
29.	Keton etylo-butyłowy	127,20	13,05	1,85	1,04	0,97
30.	Cykloheksanol	160,80	13,14	1,87	1,01	0,98
31.	Aldehyd salicyłowy	197,00	13,17	1,88	1,00	0,98
32.	Cykloheksanon	155-50	13,31	1,91	1,02	1,00
33.	Anizol	153,00	13,82	2,02	1,06	1,05
34.	3-metylo cykloheksanon	169,50	14,57	2,18	1,08	1,14
35.	Alkohol benzylowy	205,30	16,14	2,52	1,16	1,32
36.	Aldehyd glutarowy	101,00	16,32	2,56	1,02	1,34

Wartość czasu martwego: 4,58 min

Wartość czasu retencji nonanu: 13,35 min, k=1,91



Rys. 2 Chromatogram rozdzielania mieszaniny wzorcowej zawierającej związki z grupy LZT z zastosowaniem GC-FID i kolumny kapilarnej HP-5ms.

Fig. 2 Chromatogram of the separation process of the reference mixture containing compounds from the group of OVOCs, using GC-FID and capillary column HP-5ms.

Kolumna SLB-IL 111 z fazą stacjonarną w postaci cieczy jonowej zapewnia wysoką selektywność, jednak obserwuje się koelucję dla niektórych związków chemicznych tj. alkohol heptylowy i cykloheksanol, octan izobutyli i alkohol propionowy. Dla niektórych par związków chemicznych uzyskano niskie wartości współczynnika selektywności (α_1) w przypadku 2-pentanolu i butylo-metylo ketonu, alkoholu izobutylowego i ketonu metylo- n-propylowego, 1-propanolu i tetrahydropiranu oraz akrylanu metylo i ketonu metylo-izopropylowego.

W przypadku zastosowania bardzo polarnej fazy stacjonarnej w postaci cieczy jonowej o kolejności elucji decydują przede wszystkim silne oddziaływania dyspersyjne oraz dipolowe. W mniejszym stopniu wpływ mają oddziaływania specyficzne oraz wiązania wodorowe na powierzchni fazy stacjonarnej. Wiązania wodorowe mają istotny wpływ na retencję niektórych grup rozdzielanych związków. Bardzo silny charakter tych oddziaływań ma miejsce w przypadku alkoholi, pośredni dla aldehydów, estrów oraz ketonów. Dzięki tym oddziaływaniom, fazy stacjonarne na bazie cieczy jonowych zapewniają wysoką selektywność dla większości bardziej polarnych związków chemicznych względem n-alkanów.

Tabela 3 Zestawienie rozdzielonych związków z mieszaniny LZT wraz z wyznaczonymi współczynnikami retencji (k) oraz współczynnikami selektywności (α_1 i α_{n-C9}) z zastosowaniem GC-FID i kolumny kapilarnej HP-5ms.

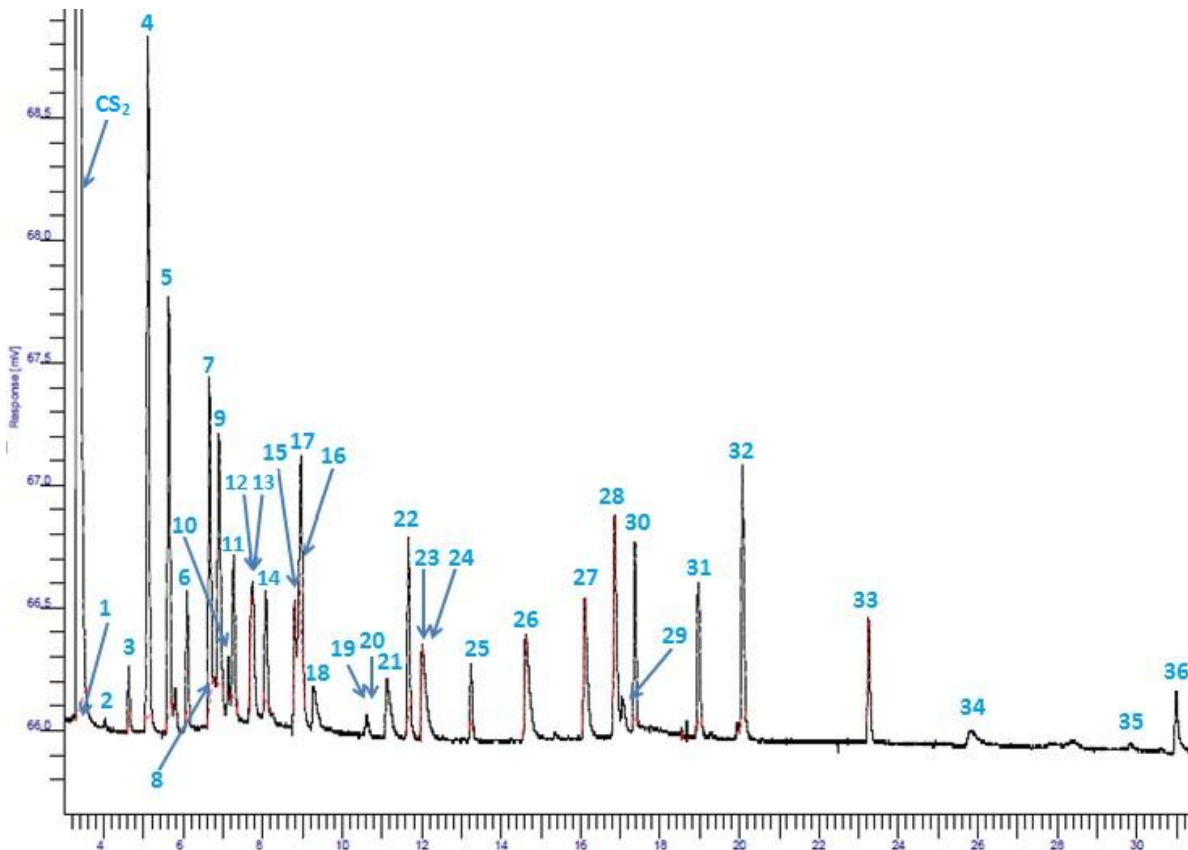
Table 3 A comparison of the separated compounds from a mixture of OVOCs and calculated values of retention coefficient (k) and selectivity coefficients (α_1 and α_2) using GC-FID and capillary column HP-5ms.

Lp.	Związek	Twrz [°C]	t_R [min]	k [-]	α_1 [-]	α_{n-C9} [-]
1.	Acetyloacetone	140,40	3,40	0,03	-	0,35
2.	Aldehyd octowy	20,20	4,38	0,32	11,89	4,12
3.	Aldehyd glutarowy	101,00	5,06	0,53	1,64	6,73
4.	2,4-dihydropiran	86,00	5,65	0,71	1,34	9,00
5.	Octan etylu	77,10	6,02	0,82	1,16	10,42
6.	Tetrahydropiran	88,00	6,24	0,89	1,08	11,27
7.	Akrylan metylo	88,00	6,53	0,97	1,10	12,38

8.	2-butanon	79,60	7,23	1,18	1,22	15,08
9.	Propanian etylu	98,90	7,60	1,30	1,09	16,50
10.	Akrylan etylu	99,00	7,76	1,34	1,04	17,12
11.	Keton metylow o-izo-propylowy	94,00	7,85	1,37	1,02	17,46
12.	1-propanol	97,00	8,54	1,58	1,15	20,12
13.	Octan izobutyłu	118,00	8,54	1,58	1,00	20,12
14.	Aldehyd propionowy	49,00	8,71	1,63	1,03	20,77
15.	Alkohol sec-butyłowy	99,00	8,82	1,66	1,02	21,19
16.	Keton diizopopyłowy	124,00	9,01	1,72	1,03	21,92
17.	Alkohol tert-amylowy	102,00	9,18	1,77	1,03	22,58
18.	n-butanol	117,00	9,21	1,78	1,01	22,69
19.	Keton metylow o n-propylowy	101,00	9,68	1,92	1,08	24,50
20.	Alkohol izo-butyłowy	107,90	10,03	2,03	1,05	25,85
21.	Alkohol Izo-amylowy	131,00	11,06	2,34	1,15	29,81
22.	Alkohol n-amylowy	138,00	11,40	2,44	1,04	31,12
23.	Butylo-metylo keton	127,60	12,52	2,78	1,14	35,42
24.	Keton etylo-butyłowy	127,20	13,95	3,21	1,16	40,92
25.	2-pentanol	119,30	14,81	3,47	1,08	44,23
26.	Cyklopentanon	131,00	16,84	4,09	1,18	52,04
27.	Alkohol heksylowy	156,50	17,49	4,28	1,05	54,54
28.	Anizol	153,00	18,17	4,49	1,05	57,15
29.	Cykloheksanon	155,50	19,75	4,97	1,11	63,23
30.	Cykloheksanol	160,80	19,81	4,98	1,00	63,46
31.	Alkohol heptyłowy	176,00	19,89	5,01	1,00	63,77
32.	3-metylo cykloheksanon	169,50	20,19	5,10	1,02	64,92
33.	Furfural	162,00	24,06	6,27	1,23	79,81
34.	Paraldehyd	123,50	26,38	6,97	1,11	88,73
35.	Aldehyd salicyłowy	197,00	30,06	8,08	1,16	102,88
36.	Alkohol benzyłowy	205,30	31,03	8,37	1,04	106,62

Wartość czasu martwego: 3,31 min

Wartość czas retencji nonanu: 3,57 min, $k=0,08$



Rys. 3 Chromatogram rozdzielania mieszaniny wzorcowej zawierającej związki z grupy LZT z zastosowaniem GC-FID i kolumny kapilarnej SLB-IL 111.

Fig. 1 Chromatogram of the separation process of the reference mixture containing compounds from the group of OVOCs, using GC-FID and capillary column SLB-IL 111.

Wnioski końcowe (Conclusions)

W pracy przedstawiono wyniki badań przydatności trzech faz stacjonarnych do rozdzielania lotnych związków tleno-organicznych, z zastosowaniem techniki GC-FID. Na podstawie których można stwierdzić, że do dalszych badań LZT powinna zostać użyta kolumna z polarną fazą stacjonarną w postaci cieczy jonowej (IL-111). Jest to jedyna faza stacjonarna zapewniająca tak wysoką selektywność względem n-alkanów. W przypadku analizy złożonej mieszaniny LZO, takie warunki rozdzielania powinny umożliwić identyfikację LZT z zastosowaniem układu GC-MS na podstawie widma masowego. Stwierdzone koelucje nie uniemożliwiają dokonanie oznaczeń ilościowych z zastosowaniem GC-MS z uwagi na znaczne różnice w widmach masowych rozdzielanych związków i występowanie wielu specyficznych jonów fragmentacyjnych. W przypadku zastosowania detektora O-FID oznaczenie koeluujących związków musi być wykonywane łącznie. Zadowolającą selektywność wykazuje również faza stacjonarna o średniej polarności DB-624.

Literatura (Literature)

1. M. Kłockocka; *Międzynarodowe porozumienia w zakresie ochrony powietrza i klimatu, udział w nich Polski oraz związane z tym zobowiązania*; Ochr. Powietrza Probl. Odpadów; 6 (2008) 206.
2. A. Srivastava, A.E Joseph, S.D. Wachasunder; *Qualitative detection of Volatile Organic Compounds in outdoor and indoor air*; Environ. Monit. Assess. 96 (2004) 263.
3. EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook – 3rd edition, September 2003 Update, Technical report No 30. CORINAR 1990 Summary of Emissions by Activity for Europe.
4. E. Cetin, M. Odabasi, R. Seyfioglu; *Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery*; Sci. Total Environ. 312 (2003) 103.
5. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *New Procedures for Control of Industrial Effluents Treatment Processes*, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014), 1503.

6. G. Boczkaj, M. Gołębiowski, M. Kamiński, P. Stepnowski; *Identyfikacja lotnych składników ścieków z instalacji oksydacji asfaltów z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS)*, *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania*; 2 (2010) 130.
7. G. Boczkaj, M. Jaszczółt, M. Kamiński; *Badania emisji lotnych związków organicznych z asfaltów drogowych z wykorzystaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS - GC - MS)*; *Cam. Sep.* 3 (2011) 35.
8. A. Godayola, M. Alonso, E. Besalúb, J. M. Sancheza, E. Anticó; *Odour-causing organic compounds in wastewater treatment plants: Evaluation of headspace solid-phase microextraction as a concentration technique*; *J. Chromatogr. A*, 1218 (2011) 4863.
9. M. Serrano, M. Silva, M. Gallego; *Development of an environment-friendly microextraction method for the determination of aliphatic and aromatic aldehydes in water*; *Anal. Chim. Acta* 784 (2013) 77.
10. M. Serrano, M. Gallego, M. Silva; *Static headspace gas chromatography–mass spectrometry for the one-step derivatisation and extraction of eleven aldehydes in drinking water*; *J. Chromatogr.A*; 1307 (2013) 158.
11. G. Boczkaj, M. Kamiński, A. Przyjazny; *Process control and investigation of oxidation kinetics of postoxidative effluents using gas chromatography with pulsed flame photometric detector (GC-PFPD)*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 12654.