

# Kémiai Technológia II. (TKBL1112)

## Laboratóriumi gyakorlat

1. OLÍVAOLAJ MINŐSÍTÉSE.....	2
2. ALKOHOL ELŐÁLLÍTÁSA FERMENTÁCIÓVAL.....	4
3. ÁSVÁNYOLAJ SZÁRMAZÉKOK DESZTILLÁCIÓS PRÓBÁJA, LOBBANÁSPONT MEGHATÁROZÁS.....	8
4. BIKONVERZIÓ ÉLESZTŐVEL.....	10
5. GLIPTÁLGYANTA FŐZÉS .....	14
6. VEGYIPARI REAKTOROK HIDRODINAMIKAI VIZSGÁLATA I. ....	16
7. VEGYIPARI REAKTOROK HIDRODINAMIKAI VIZSGÁLATA II. ....	25
8. GÁZMINTA METÁNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA. ....	28

DE Alkalmazott Kémiai Tanszék

# 1. OLÍVAOLAJ MINŐSÍTÉSE

A minőségi jellemzők közül meghatározandó mind a termékre, mind a kiindulási anyagra a savszám és a telítetlen kötések száma (jódszám).

## Savszám meghatározása

A savszám az 1 g anyagban levő szabad savakkal egyenértékű kálium-hidroxidban (KOH) kifejezett és mg-ban megadott lúgmennyiség.

A meghatározáshoz a vizsgálandó anyagból 100 ml-es, üveg dugós Erlenmeyer-lombikba mg leolvasási pontossággal kb. 3,00 g-ot mérünk. Az anyaghoz 20,0 ml, fenolftaleinre semlegesített alkoholt öntünk, és még további 10-20 mg fenolftaleint szórunk bele. Mérsékelt rázogatás közben az elegyhez addig csepegtetünk 0,1 M nátrium-hidroxid-mérőoldatot, míg az maradandóan (kb. 30 másodpercig) rózsaszínű nem lesz.

1,00 ml 0,1 M nátrium-hidroxid-mérőoldat 5,6105 mg kálium-hidroxiddal (KOH) egyenértékű.

A savszámot (S) az alábbi képlettel számoljuk ki:

$$S = \frac{V \cdot F \cdot 5,6105}{m}$$

ahol

V = a vizsgálatban fogyott 0,1 M nátrium-hidroxid-mérőoldat mennyisége ml-ben,

F = a 0,1 M nátrium-hidroxid-mérőoldat faktora, F=1,015

M = a vizsgálathoz lemért anyag tömege g-ban.

## Telítetlen kötés meghatározása

1 g anyag által addicionált bróm anyagmennyisége.

Szükséges anyagok:

KBrO<sub>3</sub> oldat (0,03 mol/dm<sup>3</sup>)

KBr oldat (0,20 mol/dm<sup>3</sup>)

HCl oldat (20 tömeg%)

KI oldat (100 g/dm<sup>3</sup>)

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mérőoldat (0,1 mol/dm<sup>3</sup>)

25 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mérjen be analitikai pontossággal 1,0 g olajat, töltsen jelre izopropanollal. 250 cm<sup>3</sup>-es jódszám lombikba mérjen be 10,00 cm<sup>3</sup> bromát és 10,00 cm<sup>3</sup> bromid oldatot, savanyítsa meg 1,00 cm<sup>3</sup> sósavval. Adjon hozzá 5,00 cm<sup>3</sup> izopropanolos olajmintát és 20 cm<sup>3</sup> diklór-metánt. Rázza jól össze és legalább 5 percig hagyja reagálni. Adjon hozzá 10,00 cm<sup>3</sup> kálium-jodid oldatot, alaposan rázza össze. A megjelenő jódot nátrium-tioszulfáttal titrálja, a halogénes fázis elszíntelenedéséig. Végezze el a vakpróbát is, az eredményt a fogyások különbségéből számítsa. Az eredmény megadásához legalább 3 értékelhető párhuzamos mérést végezzen.

## A jegyzőkönyv

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a legfontosabb elméleti összefüggéseket, a készülék vázlatos rajzát, a mért adatokat, a számított adatokat (a mérési adatokkal együtt praktikus szerkesztett táblázatban összefoglalva, a számításhoz használt összefüggést az elméleti részben), a pontos anyag és energiadiagramokat valamint a munka szöveges értékelését (diskusszió).

## 2. ALKOHOL ELŐÁLLÍTÁSA FERMENTÁCIÓVAL

### *Mikroorganizmusok ipari alkalmazása*

Biotechnológiai eljárásokról beszélhetünk, ha biológiai rendszereket alkalmaznak ipari folyamatok során. Ez jelentheti mikroorganizmusok felhasználását (mikrobiológiai technológia) vagy enzimek felhasználását (enzimtechnológia). A különböző mikrobiológiai eljárásokban baktériumokat, gombákat, esetleg algákat használnak fel.

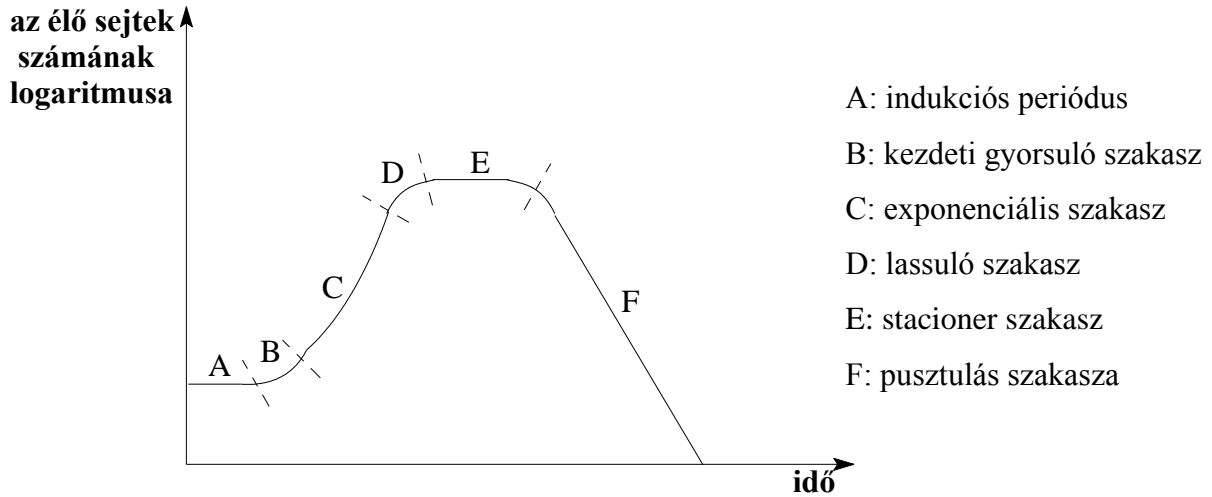
Az ipar alábbi három területén különösen jelentős a mikroorganizmusok felhasználása:

1. Gyógyszeripar: a gyógyászatban hasznosítható természetes mikroba-anyagcsere termékek előállítása, illetve különböző alapanyagok gyógyhatású vegyületekké alakítása ezen szervezetek enzimjei segítségével (pl. antibiotikumok, enzimek, vitaminok, hormonok);
2. Élelmiszeripar: élelmiszerek és italok előállítása, mikroorganizmusok vagy azok kivonatainak előállítása takarmányozási, illetve élelmezési célokra, erjedési iparok: szesz, sör, bor, tejtermékek, ételecet előállítása;
3. Szerves vegyipar: ipari célra nagy tömegben felhasználható termékek előállítása mikrobiológiai úton (citromsav, tejsav, ecetsav, aminosavak, enzimek).

### *A fermentáció*

Az iparban általában minden enzimátikus anyagátalakítási folyamatot fermentációnak neveznek. Ha a fermentáció időbeli lefolyását vizsgáljuk, a folyamatnak hat szakasza különíthető el (1. ábra).

A tápközegbe juttatott mikroorganizmusok az indukciós periódus ideje alatt alkalmazkodnak új környezetükhöz, a sejtekben enzimek és anyagcsere-intermedierek képződnek és akumulálódnak addig a szintig, amely már a szaporodás megindulását lehetővé teszi. Ezután a fermentáció gyorsuló szakaszában megindul a sejtek osztódása, majd az exponenciális szakaszban számuk folyamatosan megkettőződik, vagyis exponenciálisan növekszik. A szaporodás exponenciális menetét vagy az szakítja meg, hogy elhasználódnak a tápközegben a létfontosságú anyagok, vagy toxikus anyagcsere-termékek halmozódnak fel.



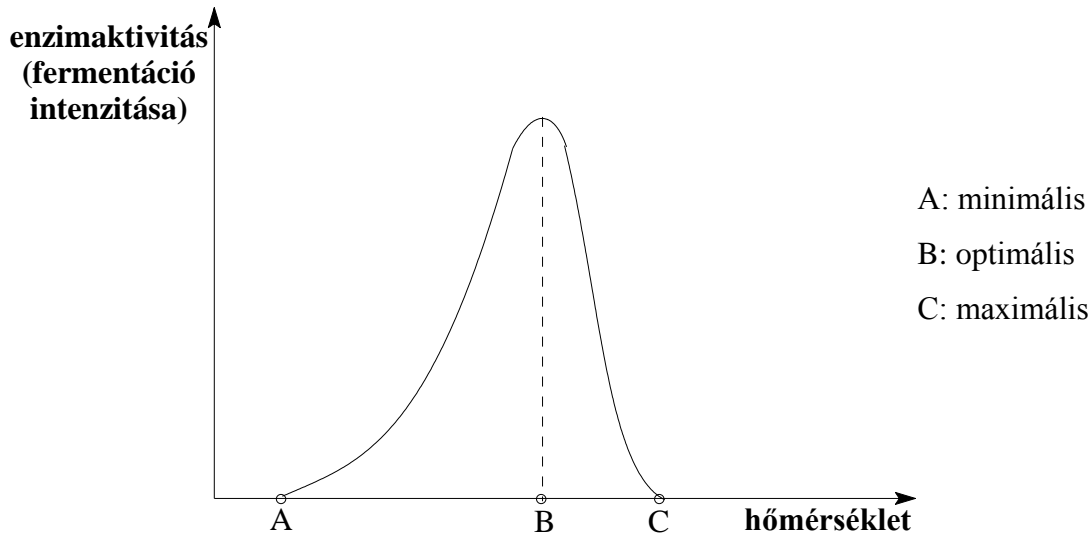
1. ábra A fermentációs folyamat szakaszai

Az előzőek hatására először a szaporodás üteme lelassul, majd a stacioner szakaszban a sejtek meginduló pusztulását az egyidejűleg még végbemenő szaporodás állandó élő sejtsszámra egyensúlyozza ki. Hosszabb-rövidebb idő eltelte után a stacioner fázist az élő sejtsszám rohamos csökkenésének – a pusztulásának – szakasza váltja fel.

### *A fermentáció intenzitását befolyásoló tényezők*

Mivel a mikroorganizmusok hatására lejátszódó kémiai reakciók háttérben enzimatis folyamatok állnak, többé-kevésbé ugyanazon tényezők befolyásolják a fermentáció sebességét (a mikroszervezetek aktivitását), mint az enzimek működését. Ilyen tényezők a kiindulási anyag (a mi esetünkben a vanillin, biokonverzió élesztővel gyakorlat) koncentrációja, a hőmérséklet, a pH, stb. A gyakorlat során a hőmérséklet hatását vizsgáljuk, miközben a többi paramétert állandó értéken tartjuk.

Az enzimek aktivitásának (az enzimek által katalizált reakciók sebességének) hőmérsékletfüggését a 2. ábrán láthatóhoz hasonló optimumgörbék adják meg, így a fermentáció intenzitására vonatkozóan is hasonló összefüggés érvényes.



A fermentáció egy minimális hőmérséklet elérését követően indul csak meg, mivel a reakcióban részt vevő molekuláknak az aktiválási energiánál nagyobb termikus energiával kell rendelkezniük a reakció megindulásához az enzimkatalizált folyamatoknál is, továbbá a sejtek citoplazmamembránjának rendezett, kristályos állapotából félfolyékony, folyadékkristályossá kell válni, hogy az enzimatis reakciókat lehetővé tevő membrántranszport-folyamatok végbemehessenek. A hőmérséklet további növelésekor a fermentáció sebessége, más kémiai reakciókhoz hasonlóan, 10 fokként átlagosan 2-2,3-szeresére nő a hőfokoptimum eléréséig. Az optimális hőmérséklet elérése után megfigyelhető sebességcsökkenés az enzimek hőérzékenységének következménye. A hőmérséklet növelése fokozza az enzimmolekulák szerkezetén belül a polipeptidlánc és az aminosav-oldalláncok mozgékonytását, ily módon a szerkezetet fenntartó erőket rendre legyőzi. Ezáltal egyre jobban megváltozik a biológiai működésre képes konformáció, csökken a molekulák aktivitása mindaddig, amíg az enzimek teljesen inaktívvá válnak a maximális hőfokon, amely felett már nem játszódik le fermentáció. A reakciósebesség csökkenése az optimális hőmérséklet felett gyorsabb, mint a sebességnövekedés az optimális hőmérséklet eléréséig, mert az enzimek denaturálódásának hőfokkoefficiense nagyobb, mint a kémiai reakció gyorsulása.

Mivel élő szervezetek jelenlétéről van szó, a fermentáció leállításához természetesen hozzájárul a sejtek pusztulása is, az anyagcsere-folyamatok rendezettségének megszűnésével párosulva.

Az indukciós periódus hosszának hőmérsékletfüggése hasonló a fermentáció intenzitásának hőmérsékletfüggéséhez.

## Gyakorlati feladat

### 1., Etanol – víz elegy szétválasztása rektifikációval

A munka megkezdése előtt gondosan tanulmányozza a berendezés felépítését az anyag és energiaáramokat.

A kész fermentléből vákuumszűrővel szűrje ki az élesztőt, segédanyagként 20 g celitet használjon.

Mérje be a desztilláló lombikba A szűrletet. Indítsa el a hűtővizet és a fűtést. A jegyzőkönyvben folyamatosan rögzíteni kell az idő, a fenékhőmérséklet és a fejhőmérséklet értékeit.

A koncentráció meghatározásához 96 %-os alkoholból és vízből készítsen kalibráló sorozatot (0 – 100 %) és vegye fel a koncentráció – törésmutató kalibrációs görbét.

A reflux elindulása után kezdje el a párlatot szedni. A desztillációt addig folytassa, amíg a fejhőmérséklet el nem éri a 100 °C-ot.

A desztilláció befejeztével mérje meg a desztillátum térfogatát és a koncentrációját.

A szűrés után határozza meg a szűrőlepeny tömegét, száraz anyag tartalmát.

Készítsen a folyamatról komplett anyagforgalmi diagrammot.

### 2., Tápoldat készítése

Készítsen el a tápoldatot 200 g cukor, 500 ml víz és 5,5 g szárított élesztő bemérésével és gondosan feliratozza a lombikot.

### 3. ÁSVÁNYOLAJ SZÁRMAZÉKOK DESZTILLÁCIÓS PRÓBÁJA, LOBBANÁSPONT MEGHATÁROZÁS

Lobbanáspont: A lobbanáspont az a legalacsonyabb hőmérséklet, 760 mm Hg nyomásra korrigálva, amelyen gyújtóforrás alkalmazása az anyagminta gőzének gyulladását okozza a meghatározott vizsgálati feltételek mellett. Az eredeti módszert az 1800-as évek közepén dolgozták ki, kerozin tanulmányozására. Nagyon hasznos a szénhidrogének esetén.

2 típusa létezik:

- Nyílttéri
- Zárttéri

Az elméleti lobbanáspontok eltérnek a mért lobbanásponttól, mivel a következők vannak rájuk hatással:

- gyújtóforrás
- a láng terjedési iránya
- a kioltási átmérő
- a lobbanáspont mérési módszerek nem egyformák
- a nyomás.

Ha egy keverék telítési gőz nyomását megfelelően fel lehet becsülni, a keverék lobbanáspontját is meg lehet becsülni a komponensek egyedi lobbanáspontjai alapján. Egy anyag lobbanáspontjait meg lehet becsülni a várható legalacsonyabb lobbanáspont szint és a gőznyomás segítségével.

A lobbanáspont adatok használata: Előírják a törvényi szabályozások:

- ATEX Kockázatelemzés és robbanás- védelmi dokumentum
- NFPA rangsor
- Input adatok MSD lapokhoz
- Ritkán használják a folyamat szabályozásban.

Ne feledje, hogy a lobbanáspont alacsonyabb lesz csökkentett nyomáson és fokozott oxigén tartalom mellett. Igen nagy gyújtóforrások felmelegíthetik az anyagot lobbanáspontja fölé.

Öngyulladás: Az a legalacsonyabb hőmérséklet, amelyen egy üzemanyag keverék a levegőben spontán meggyullad gyújtóforrás nélkül. Ez homogén reakció, reakció front nélkül. Az öngyulladási hőmérséklet a következők függvénye:

- Az anyag fizikai tulajdonságai
- nyomás
- geometria
- tartálméret
- szerkezeti anyagok

Öngyulladási "problémák" A vizsgálati adatok alkalmazása nehéz



Mi a gyújtóforrás? Az a minimális energiamennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy megindítsa a tüzet a vizsgálat vagy helyzet feltételei között. Tipikus gőz értékek levegőben 0.1-0.3 millijoules, oxigénben 0.001 - 0.003 millijoules. Tipikus értékek porokra:

– 0.5 - 1000 millijoules

Gyulladási határértékek

> Felső Gyulladási Határérték - nem elegendő az oxigén

< Alsó Gyulladási Határérték - nem elegendő az üzemanyag. Gondoljuk meg, nem homogén régiók a folyamatban:

– szivárgások vákuumrendszerekben

– belövelési pontok oxidálószerkezetekhez és üzemanyagnak (pl. szellőző gyújtórendszerek) Gyújtóforrások elkerülése

– Nem tartják lehetségesnek gáz / gőz rendszerben a nagyon alacsony minimális gyújtási energia igény következtében.

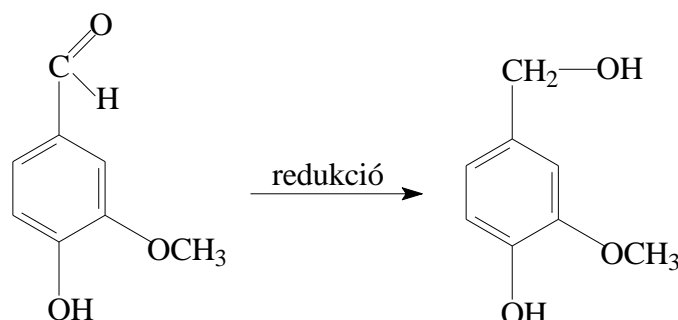
Szabványok

Az anyagok lobbanáspontját szabványos vizsgálati módszerek szerint határozzák meg. Ezek a vizsgálati eljárások meghatározzák a mérés elvégzéséhez szükséges berendezést, a vizsgálat kulcsfontosságú paramétereit, a vizsgálatot végző személy vagy automatizált berendezés által követendő folyamatot, és a vizsgálati módszer pontosságát. A szabványos vizsgálati módszereket nemzeti és nemzetközi bizottságok és szervezetek írják és ellenőrzik. A három fő testület a CEN / ISO Joint Working Group on Flash Point (JWG-FP), ASTM D02.8B Flammability Section és az Energy Institute TMS SC-B-4 Flammability Panel.

A folyadékok lobbanáspontjának mérési módszereinek leírására számos szabvány létezik. A Pensky–Martens zárt tégelyes mérést például az ASTM D93, IP34, ISO 2719, DIN 51758, JIS K2265 és AFNOR M07-019 részletezi. A Small Scale zárt tégelyes lobbanáspont mérést az ASTM D3828 és D3278, az EN ISO 3679 és 3680, valamint az IP 523 és 524 írja le.

## 4. BIKONVERZIÓ ÉLESZTŐVEL

A gyakorlaton az ipari vanillil-alkohol előállítását vizsgáljuk, amelynek során az alábbi kémiai reakció játszódik le a sütőélesztő hatására:



A fermentáció indukciós periódusát és exponenciális szakaszát nyomon követhetjük a fermentáció terméke megjelenésének és mennyisége növekedésének vizsgálatával, ha kérdéses termék nem képződik már az indukció periódus alatt is. A gyakorlat során ilyen folyamatról van szó: a vanillil-alkohol megjelenéséig eltelt idő azonos lesz az élesztő indukciós periódusának hosszával; a fermentáció további részében nem adjuk meg számszerűen a termék mennyiségének növekedését, csupán vizuálisan összehasonlítjuk a vanillil-alkohol mennyiségének növekedési sebességét (az élesztő aktivitását) a folyamat vékonyréteg-kromatográfiás követésével két különböző hőmérsékleten.

### Gyakorlati rész

#### *A gyakorlat célja*

Az ipari vanillil-alkohol előállítás folyamatainak vizsgálata: az élesztővel végrehajtott fermentáció indukciós periódusának és exponenciális szakaszának összehasonlítása két különböző hőmérsékleten a folyamat vékonyréteg-kromatográfiás nyomon követésével.

#### **1. Vanillin redukciója vanillil-alkohollá élesztővel két különböző hőmérsékleten**

Egy 250 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba mérjük be 100 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, 0,2 g vanillint és 10 g kristálycukrot. Az oldatot kevertessük a vanillin feloldódásáig. Kilenc kémcsőbe mérjük ki 1-1 cm<sup>3</sup> diizopropil-étert fülke alatt, majd zárjuk le a kémcsöveket dugóval.

Amikor a vanillin feloldódott, a keverés leállítása után mérjük meg az oldat hőmérsékletét, majd vegyünk belőle 1 cm<sup>3</sup> mintát automata pipettával az első éteres kémcsőbe (ez lesz a kontroll minta), majd finoman rázzuk össze a kémcső tartalmát és

újából zárjuk le. A keverés újraindítása után adjunk a lombik tartalmához 4 g szárított sütőélesztőt. Az élesztő hozzáadása után, amilyen gyorsan csak lehet, vegyünk újból 1 cm<sup>3</sup> mintát a következő éteres kémcsőbe (0 időpillanat). A mintavételt ismétljük meg 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40 perc elteltével. Minden mintát 1-1 cm<sup>3</sup> diizopropil-éterrel rázzunk ki. Az éter egyrészt megöli az élesztősejteket, megakadályozza további működésüket, másrészt ezzel extraháljuk a fermentléből a vanillint és a vanillil-alkoholt a vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálathoz.

Az utolsó mintavétel után ismét mérjük meg az oldat hőmérsékletét az átlaghőmérséklet megadásához.

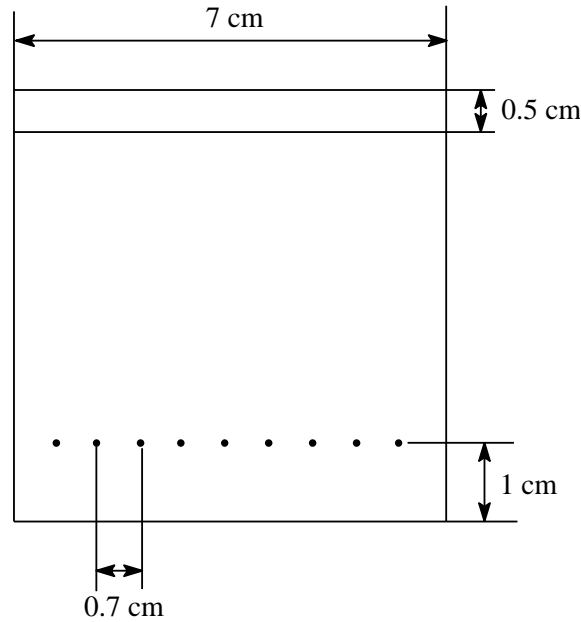
Az előző műveleteket végezzük el termosztálható edényben is, a gyakorlatvezető által beállított hőmérsékleten.

## 2. A fermentáció nyomon követése vékonyréteg-kromatográfiával

A vékonyréteg-kromatográfia olyan anyag-elválasztási módszer, amely egy lemezen rögzített, álló, szilárd fázis és egy, a szilárd fázisban hajszálcsovesség révén felfelé mozgó folyadékfázis közötti, anyagonként különböző mértékű megoszláson alapszik. Emiatt a szilárd fázisra egy pontban felvitt anyagkeverék komponensei különböző sebességgel mozognak a folyadékaramlás irányában.

Valamely anyag mintafelviteli helytől való elmozdulásának és az oldószer által megtett távolságnak (szintén a mintafelviteli helytől számítva) a hányadosa az úgynevezett  $R_f$  (retenciófaktor = visszatartási faktor). Adott anyag  $R_f$  értéke azonos körülmények között állandó.

2 db 7 cm széles szilikagél vékonyréteg-lemez aljától 1 cm-re ceruzával és vonalzóval húzzunk egy egyenes vonalat és 7 mm-enként helyezünk el egy-egy pontot (ld. 3. ábra). A pontoknak megfelelő helyekre vigyünk fel egy-egy mintát a különböző időpontokhoz tartozó éteres extraktumokból. A szobahőmérsékletű és a termosztált rendszer azonos időpontokhoz rendelhető mintái egymás mellé kerüljenek a lemezen. A mintákat 0,5 µl-es beosztású pipettával vigyük fel, minden mintából 2-2 µl-t. A pipetta eltömődésének megelőzésére csak a felső, éteres fázisból szívjunk fel. Az utolsó minta felvitele után öblítsük át a pipettát tiszta diizopropil-éterrel.



3. ábra

Egy futtatókádba töltünk 2-2 cm<sup>3</sup>-t toluol-etilacetát 1:1 v/v arányú elegyből. Helyezzünk az edénybe egy 7x7 cm-es szűrőpapír négyzetet. Fedjük le a kádat és várjuk meg, amíg az oldószerkelet a szűrőpapíron felfut. A behelyezett szűrőpapír a gőztér folyamatos telítettségét biztosítja.

Tegyük be a lemezeket a futtatókádba és fedjük le a futtatókádat. Amikor az oldószerfront kb. 0,5 cm-re van a lemez tetejétől vegyük ki a lemezt, és fülke alatt szárítsuk meg.

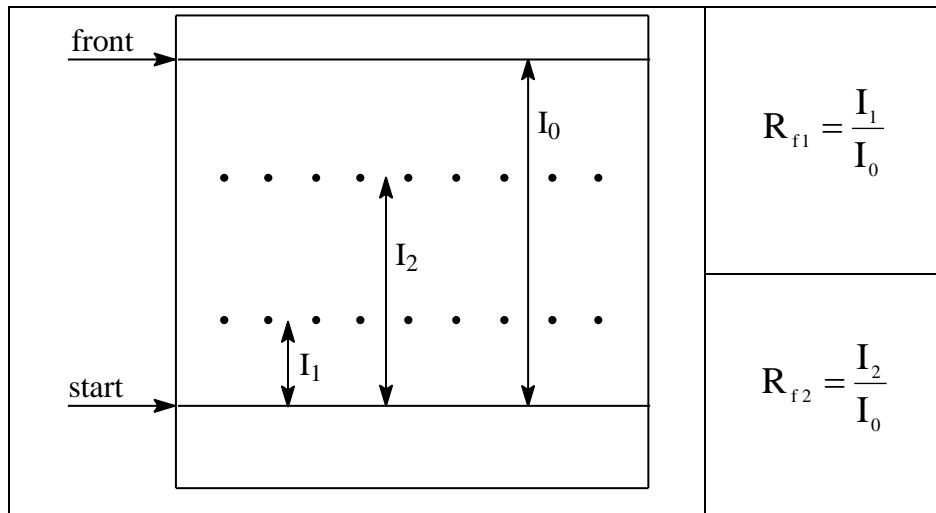
A kromatogramon kialakult anyagfoltok előhívásának egyik lehetősége a jóddal történő előhívás. Alapja, hogy a legtöbb szerves vegyület addíciós molekulakomplexet képez jóddal, amely barna színű. Helyezzünk két Petri-csészébe jódot, ha a lemezek megszáradtak tegyük be őket ezekbe a „jódkamrákba”, és hagyjuk ott őket, míg a foltok jól láthatók nem lesznek. A vanillil-alkohol foltját az alapján azonosíthatjuk, hogy az élesztő hozzáadása előtt vett mintákban nincs jelen.

A kromatogramon kialakult anyagfoltok előhívásának másik lehetősége az UV fényel történő előhívás.

Határozzuk meg az indukciós periódusokat a két hőmérsékleten, azon időintervallumok megadásával, amelyek kezdetéhez tartozó mintákban még nem volt kimutatható vanillil-alkohol vékonyréteg-kromatográfiával, de az időintervallum végéhez tartozó, következő mintákban már igen.

Szintén hasonlítsuk össze az azonos időpontokhoz tartozó minták esetében a vanillil-alkohol foltjának nagyságát és intenzitását, amelyből következtetést vonhatunk le, hogy melyik hőmérsékleten volt nagyobb az élesztő aktivitása.

Az UV lámpa alatt a lemezekon látható foltokat ceruzával rajzoljuk körül. A retenciós faktorok kiszámítása a 4. ábra szerint történhet.



4. ábra

**Jegyzőkönyv készítése**

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell

- a munka rövid leírását,
- az átlaghőmérsékleteket,
- az indukciós periódusokat és az élesztő aktivitásával kapcsolatos megfigyeléseket mindkét hőmérsékleten,
- a fermentációval kapcsolatban tapasztalt különbségek magyarázatát,
- a kromatogramokat vagy azok rajzát,
- a vanillin és a vanillil-alkohol  $R_f$  értékét.

## 5. GLIPTÁLGYANTA FŐZÉS

### Bevezetés

A ftálsav-anhidridből és a ftálsavból glicerinnel melegítés hatására gyantaszerű műanyag állítható elő (műborostyán). A reakcióban térhálós poliészter képződik polikondenzációs reakcióban. A tiszta gyanta formába önthető.

### Felhasznált anyagok

40 g ftálsav-anhidrid, 15 ml glicerin, 3,3 g kristályvizes nátrium-acetát, gyantafőző berendezés

### Kísérlet leírása

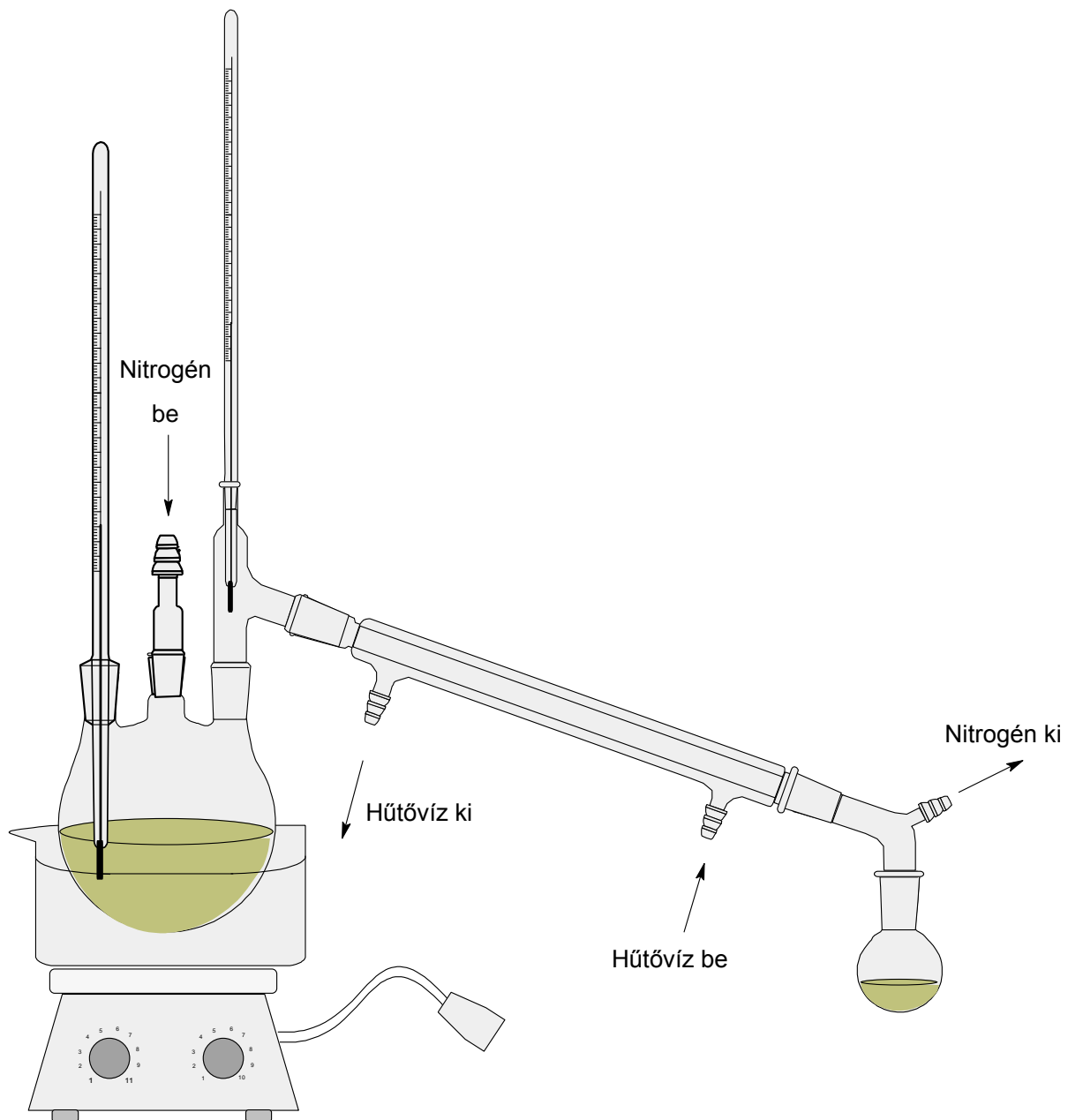
Szerelje össze a gyantafőző berendezést, csatlakoztassa a szükséges segédáramokat. A laborvezető által előírt mennyiségű anyagokat mérje be a reaktorba a következő sorrendben: ftálsav-anhidrid, nátrium-acetát, glicerin.

Indítsa el a fűtést (kb. 40°C), a hűtővizet és a nitrogénáramot. Legalább 20 percig öblítse a készüléket nitrogénnel.

Növelje a fűtés intenzitását, jegyezze fel a hőmérséklet – idő értékeket, a tapasztalt változást. 5 percig forralja az elegyet, majd öntse ki az előre elkészített formába, hagyja lassan lehűlni. Jegyezze fel a desztillátum mennyiségét, a kapott termék megjelenését, tömegét.

### Biztonságtechnikai előírások

Védőkesztyű és szemüveg használata kötelező, kiöntéskor óvakodjon a forró gyantától.



A gyantafőző berendezés rajza

## 6. VEGYIPARI REAKTOROK HIDRODINAMIKAI VIZSGÁLATA I.

A vegyipari reaktorok a szerkezetük és a bennük lejátszódó átalakulások jellege szerint lehetnek szakaszosak és folyamatosak, tehát különbözhet bennük a koncentráció, hőmérséklet és nyomás időbeli változása és térbeli eloszlása.

A **szakaszos** berendezésekre jellemző, hogy minden részecskének azonos a tartózkodási ideje.

A **folyamatos** berendezéseknek két szélsőséges határesetét különböztetjük meg: 1.) a dugószerű áramlási képpel jellemezhető ideális kiszorítású reaktorokat és a 2.) tökéletesen kevert üstreaktorokat. Az 1.) ideális kiszorítású reaktorra jellemző, hogy valamennyi részecskének azonos a tartózkodási ideje, tehát a valódi  $t$  tartózkodási idő megegyezik a részecskék  $\bar{t}$  (té kalap) tartózkodási idejével:

$$t = \bar{t} = \frac{V}{B} \quad (1)$$

Ahol  $V$  ( $m^3$ ) a berendezés térfogatát és  $B$  ( $m^3/s$ ) a betáplálást jelenti. A 2.) tökéletesen kevert üstreaktorra az jellemző, hogy a reaktorból kilépő anyag koncentrációja és a reaktorban lévő anyag koncentrációja megegyezik, tehát tökéletes s keveredés.

A tervezési számítások ezen két reaktortípus esetén közvetlenül elvégezhetők. Általánosságban egy működő berendezés nem jellemezhető egyik határeset tulajdonságaival sem, mivel a részecskék tartózkodási ideje nagymértékben különbözik. Egy működő berendezést ezért a tartózkodási idő eloszlás függvényeivel jellemezhetjük. Ezen függvények ismeretében tudjuk egyértelműen megadni a reaktorok hatékonyságát.

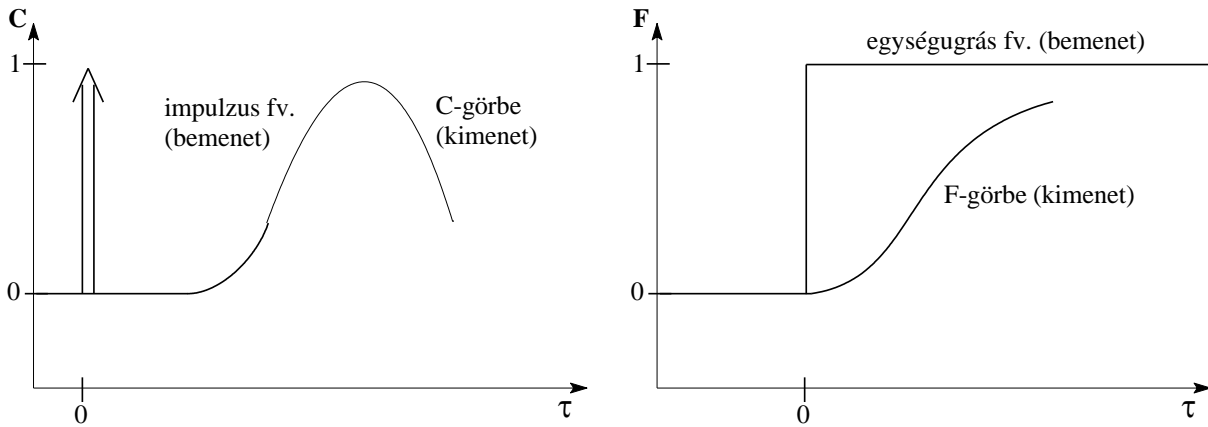
A gyakorlat célja a működő (ideális) reaktorok tartózkodási idő eloszlásának vizsgálata.

A reaktorok tartózkodási időeloszlás függvényeit kísérlettel lehet meghatározni. A berendezésbe belépő anyagáramba impulzusszerűen valamilyen jelzőanyagot injektálunk és mérjük a jelzőanyag koncentrációját a kilépő anyagáramban.

Hasonló eredményre jutunk, ha a belépő anyagáram koncentrációját ugrásszerűen megváltoztatjuk és mérjük a koncentrációváltozás hatását a kilépő anyagáramban. Dankwerts az impulzus-zavarásra kapott válaszfüggvényt C-görbének, az egységugrás-zavarásra kapott válaszfüggvényt F-görbének nevezte. A C-görbére jellemző, hogy az impulzusszerűen beadott anyagmennyiség egységnyi és az F-görbét az jellemzi, hogy

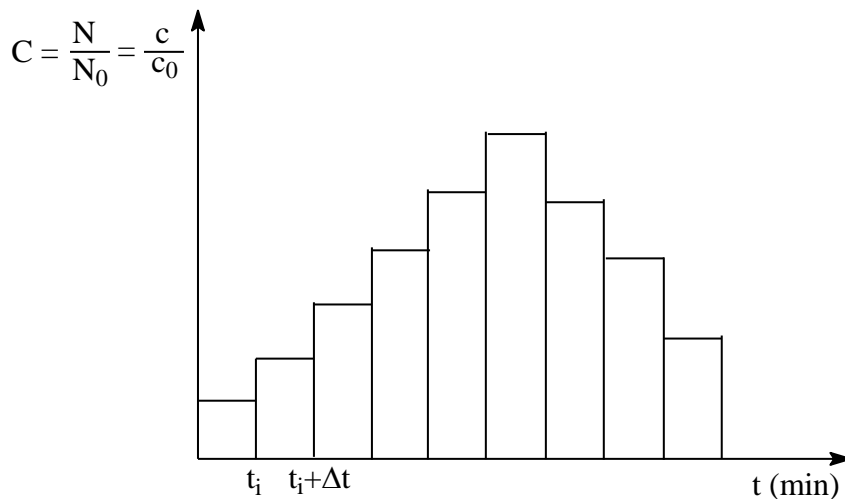


az egységugrás zavarással egységnyi koncentrációváltozást idézünk elő. Az 1. ábrán a C- és F-görbét a dimenziómentes idő ( $\tau = t/\bar{t}$ ) függvényében ábrázoltuk.



1. ábra

A tartózkodási idő valószínűségi sűrűségfüggvénye (C-görbe) a különböző lehetséges tartózkodási idők relatív gyakoriságát adja meg. Impulzusszerűen beadott jelzőanyag  $N_0$  mennyiségét vegyük egységnyinek. Tegyük fel, hogy a készülékből kilépő fluidum elemzését úgy valósítjuk meg, hogy a  $t$  időintervallumokban kilépő anyagot külön frakciókban fogjuk fel és az így nyert mintákban meghatározzuk a jelző anyag mennyiségét. Ekkor megkapjuk a sűrűségfüggvény úgynevezett hisztogramját (2. ábra).



Ebben valamely  $t$  és  $t+dt$  közötti intervallumban elhelyezkedő téglalap területe megadja, hogy a jelzőanyag hányad része lépett ki az adott intervallumban, vagyis az anyag hányad részének esett a tartózkodási ideje a  $t$  és  $t+dt$  közötti intervallumba. Nyilvánvaló, hogy olyan időintervallumban lép ki a jelzőanyag nagyobb hányada, amelyhez tartozó tartózkodási időnek nagyobb a relatív gyakorisága. A  $C$ - és  $F$ -görbe között az alábbi összefüggés állapítható meg:

$$\int_0^t C(t)dt = F(t) \quad (2)$$

A tartózkodási idő meghatározására leggyakrabban használt módszer az ún. „impulzus-zavarás” módszere. Egy készülékbe, amelybe  $B$  térfogatáramú folyadék lép be és ki,  $t=0$  időpontban  $N_0$  mennyiségű jelzőanyagot (festék, só, radioaktív anyag) adunk, és a berendezés végén távozó folyadékban mérjük az indikátor  $c(t)$  koncentrációját az idő függvényében (válaszfüggvény):

Az ilyen zavarásra kapott  $c(t)$  válaszfüggvény egyenesen arányos a tartózkodási idő valószínűségi sűrűségfüggvényével:

$$C(t)dt = \frac{Bc(t)dt}{N_0} \quad (3)$$

Ha a kísérleti vizsgálatoknál nem tudjuk pontosan az előre megadott jelzőanyag mennyiségét bevinni a rendszerbe, akkor  $N_0$  értékét  $c(t)$  válaszfüggvény alapján határozhatjuk meg:

$$N_0 = B \cdot \int_0^{\infty} c(t)dt; \quad (\text{mol}) \quad (4)$$

Ennek felhasználásával a (3) egyenletből:

$$C(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} = \frac{c_k}{\sum \cdot c_k \cdot \Delta t} (\text{min}^{-1}) \quad (5a)$$

$$C(\tau) = \bar{t} \cdot C(t) \quad (5b)$$

### Tartózkodási idő-eloszlás tökéletesen kevert üstreaktorban

Ha  $t=0$  időpontban  $N_0$  mennyiségű indikátort injektálunk egy  $V$  térfogatú folyadékot tartalmazó tökéletesen kevert üstbe, akkor az indikátor koncentrációja  $c_0 = N_0/V$  lesz. Az üstön állandó térfogatáramban ( $B$ ) indikátormentes vizet áramoltassunk keresztül. Az indikátor anyagmérlege bármely  $t > 0$  esetén:

$$B(c_{ki} - c_{be}) = -V \frac{dc_{ki}}{dt} \quad (6)$$

Integráljuk a (6) egyenletet  $c_{be} = 0$  és  $c_{ki} = c$  esetén

$$-\frac{B}{V} \int_0^t dt = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} \quad \text{és} \quad (7)$$

$$c(t) = c_0 \exp(-t/\bar{t}) = c_0 \exp(-\tau) \quad (8)$$

A (3) egyenlet figyelembevételével  $C(t) =$

$$c(t) = \frac{B \cdot c(t)}{N_0} = \frac{B \cdot c(t)}{c_0 V} = \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) = \frac{1}{t} \exp(-\tau) \quad (9)$$

és a (2) egyenlet alapján:

$$F(t) = \int_0^t C(t) dt = \int_0^t \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt = 1 - \exp(-\tau) \quad (10)$$

**Tartózkodási idő-eloszlás tökéletesen kevert üstreaktor-kaszkádban**

Tételezzük fel, hogy a reaktorkaszkád  $n$  darab tökéletesen kevert üstből áll és az áramlás stacionárius. Mindegyik tartály legyen egyenlő térfogatú és az összekötő vezetékek térfogata a tartályhoz képest elhanyagolható.

Az első tartályban  $t=0$  időpontban  $N_0$  mennyiségű jelzőanyagot injektálunk be, akkor az első tartályban az indikátor koncentrációja  $c_{01}=N_0/V_1$  lesz.

Az indikátor anyagmérélege  $t>0$  esetén;

az 1. tartályban

$$B(c_1 - 0) = -V_1 \frac{dc_1}{dt} \quad (11)$$

a 2. tartályban

$$B(c_2 - c_1) = -V_2 \frac{dc_2}{dt}$$

az  $n$ . tartályban

$$B(c_n - c_{n-1}) = -V_n \frac{dc_n}{dt}$$

A (11) egyenletrendszer megoldása:

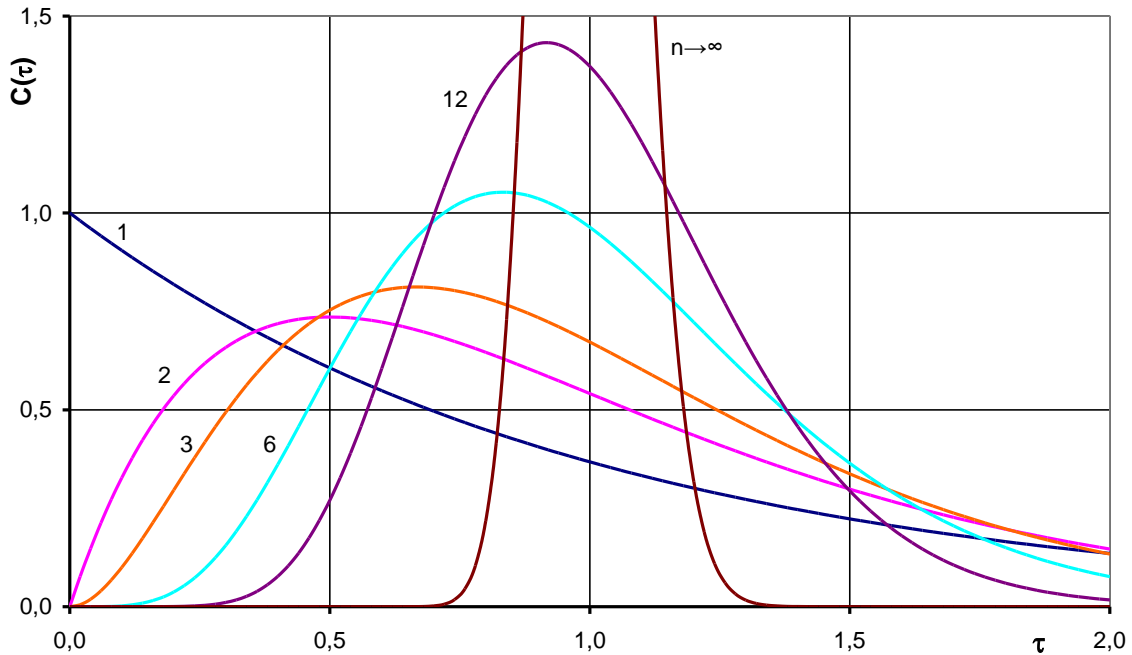
$$V_1 = V_2 = \dots V_n = V/n, \quad \text{és} \quad \sum V_i = V \quad (12)$$

$$c_n = \frac{c_{10}}{(n-1)} \tau^{n-1} \exp(-\tau)$$

ahol  $c_{10}$  a reaktorkaszkád első tagjának a kiindulási koncentrációja. Figyelembevéve a (3) egyenletet:

$$C(\tau) = \frac{n^n}{(n-1)!} \tau^{n-1} \exp(-n\tau)$$

A 3. ábrán a C-görbét tüntettük fel a dimenziómentes idő függvényében:



3. ábra C(t) értéke a t függvényében, a feltüntetett kaszkádszámoknál

Az  $n = 1$  esetén exponenciálisan lecsengő,  $n \geq 1$  esetén maximumon átmenő görbét kapunk. Az üstök számának növekedésével a görbék maximuma növekszik, miközben a görbe alatti területek azonosak maradnak. Látható, hogy ha a kaszkád kevés tökéletesen kevert üstből áll, akkor a fluidumelemek nagy részének a tartózkodási ideje erősen eltér az átlagos tartózkodási időtől. Végtelen sok elemből álló kaszkád egy csővel egyenértékű, melyben a fluidum dugószerűen áramlik.

A gyakorlatban a vizsgálandó rendszert azzal jellemezhetjük, hogy tartózkodási idő-eloszlás szempontjából hány tagú tökéletesen kevert kaszkáddal egyenértékű. Ennek a hipotetikus kaszkádszámnak ( $n_{\text{eff}}$ ) a meghatározása az elméleti és a kísérleti válaszfüggvény összehasonlításával történik. Ez történhet úgy, hogy az elméleti válaszfüggvények görbeseregét tartalmazó grafikonra (3.ábra) felvisszük a kísérleti görbét, és vizuális összehasonlítással megállapítjuk, hogy a kísérleti görbe alakja milyen  $n$  lépcsőszámmal jellemezhető elméleti görbének felel meg. Ez az eljárás pontatlan.

A valószínűségi eloszlás görbék alakja azonban jól jellemezhető az eloszlás, ún. momentumai segítségével.

Az első közönséges momentum az eloszlás középértékére:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} = \frac{\sum t_k c_k}{\sum c_k} \quad (14)$$

Az átlagos tartózkodási idő definíciója.

Az eloszlás centrumára vonatkoztatott momentumot **centrális momentumnak** nevezzük. A második centrális momentum az eloszlás **szórásnégyzetével** egyenlő:

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (15)$$

Nagy lépcsőszám esetén a szórásnégyzet kicsi; a lapos, elnyújtott kis lépcsőszám esetén a szórásnégyzet nagy.

A  $C(t)$  - függvény ismeretében:

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} C(t) \cdot t^2 dt - \left[ \int_0^{\infty} C(t) \cdot t \cdot dt \right]^2 \quad (16)$$

Az (5) és (12) egyenletekkel bizonyítható, hogy a dimenziómentes szórásnégyzet:

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = \frac{1}{n_{\text{eff}}} \quad (17)$$

az effektív kaszkádszám reciprokával egyenlő, azaz

$$n_{\text{eff}} = \frac{t^{-2}}{\sigma_t^2} = \frac{V^2}{B^2 \cdot \sigma_t^2} \quad (18)$$

Ha kísérletileg határozzuk meg  $c(t)$  függvényt, akkor a (16) alapján

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} c(t) \cdot t^2 dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} - \left[ \frac{\int_0^{\infty} c(t) \cdot t \cdot dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \right]^2 \quad (19)$$

Megjegyezzük, hogy a számítás pontossága általában nem csökken, ha a (19) egyenletben az integrált összegzéssel helyettesítjük:

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum c_k t_k^2}{\sum c_k} - \left[ \frac{\sum c_k t_k}{\sum c_k} \right]^2 \quad (20)$$

### Tartózkodási idő-eloszlás mérése csőreaktorban

Az olyan készülékben, amelyben a koncentráció változása folytonos, a tartózkodási idő eloszlását a diffúziós modell írja le:

$$\bar{v} \frac{\partial \cdot c}{\partial \cdot z} - D \frac{\partial^2 c}{\partial \cdot z^2} = - \frac{\partial \cdot c}{\partial \cdot t} \quad (21)$$

A (21) egyenletben a  $\bar{v}$  lineáris sebességet és a  $D$  a diffúziós állandót jelenti. A gyakorlatban egy kaszkárendszer és egy csőszerű berendezés a tartózkodási időeloszlás szempontjából hasonlónak tekinthető, ha az átlagos tartózkodási idők és az azokhoz tartozó sűrűségfüggvény értékek megegyeznek. A (21) egyenletnek a megfelelő egyértelműségi feltételek melletti megoldásával, valamint a (17) egyenlet felhasználásával bizonyítható, hogy

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{1}{n_{\text{eff}}} = \frac{2}{\text{Pe}} \left[ 1 - \frac{1}{\text{Pe}} (1 - e^{-\text{Pe}}) \right] \quad (22)$$

A (22) egyenletben az axiális diffúzióra jellemző a Peclet-szám:

$$\text{Pe} = \frac{\bar{v} \cdot d}{D} \quad (23)$$

ahol a  $d$  a csőreaktor átmérőjét jelenti.

Ha tehát a csőreaktornak meghatározzuk a tartózkodási idő-eloszlás görbét és a görbére jellemző dimenziómentes szórásnégyzetét, akkor a (22) egyenlet alapján az effektív kaszkád szám és a  $\text{Pe}$ -szám meghatározható. A  $\text{Pe}$ -szám ismeretében a (23) alapján a  $D$  az axiális diffúziós állandó is meghatározható

### A mérés kivitelezése

A megadott reaktorokon meghatározott betáplálással vizet áramoltatunk. A betápláló csőbe, illetve a kaszkáreaktorok első vagy utolsó tagjába 3 ml 4,0 g/l töménységű piros színanyag oldatot fecskendezünk. A méréseket végezze el a csőreaktorral, a kaszkáreaktorral (5 db reaktor sorba kötve) és a kaszkád reaktor utolsó reaktorával (1 db reaktor) 3 l/h, 6 l/h, 12 l/h áramlási sebességgel! 3 l/h és 6 l/h áramlási sebességnél 3 percnként, míg 12 l/h áramlási sebességnél 2 percnként vegyen mintát!



## 7. VEGYIPARI REAKTOROK HIDRODINAMIKAI VIZSGÁLATA II.

### Spektrofotometria

A mennyiségi meghatározás alapja a Lambert Beer törvény, amely kapcsolatot teremt egy minta komponenseinek koncentrációja és az azon átbocsátott fény intenzitáscsökkenése között:

$$A = -\lg T = -\lg (I/I_0) = \epsilon c l$$

ahol az intenzitáscsökkenés kifejezésére

A abszorbanciát, vagy a T transzmittanciát használjuk

l a vizsgált anyag rétegvastagsága,

c a koncentráció,

$\epsilon$  pedig a moláris abszorpciós koefficiens.

A híg oldat koncentrációja és abszorbanciája között lineáris összefüggés van, ezért mért érték a számításokban koncentrációként kezelhető és c-vel jelölhető. A regisztrátumból határozzuk meg az idő és koncentrációértékeket. Tehát  $c_k$  a k-adik abszorbancia. Az abszorbanciákat 508 nm-en határozzuk meg. **A készülék kezelés az M-37 munkautasítás szerint történik!**

Az abszorbanciákat a további feldolgozáshoz célszerű az alábbi táblázat szerint megadni:

k	$t_k$ (min)	$c_k$	$c_k \cdot \Delta t$	$c_k t_k$	$c_k t_k^2$	$C_i(t)$ [min <sup>-1</sup> ]	$\tau = \frac{t_k}{t}$	$C_i(\tau)$
1	3							
2	6							
.	.							
.	.							
.	.							
k	$t_k$							
		$\sum c_k$	$\sum c_k \Delta t$	$\sum c_k t_k$	$\sum c_k t_k^2$			

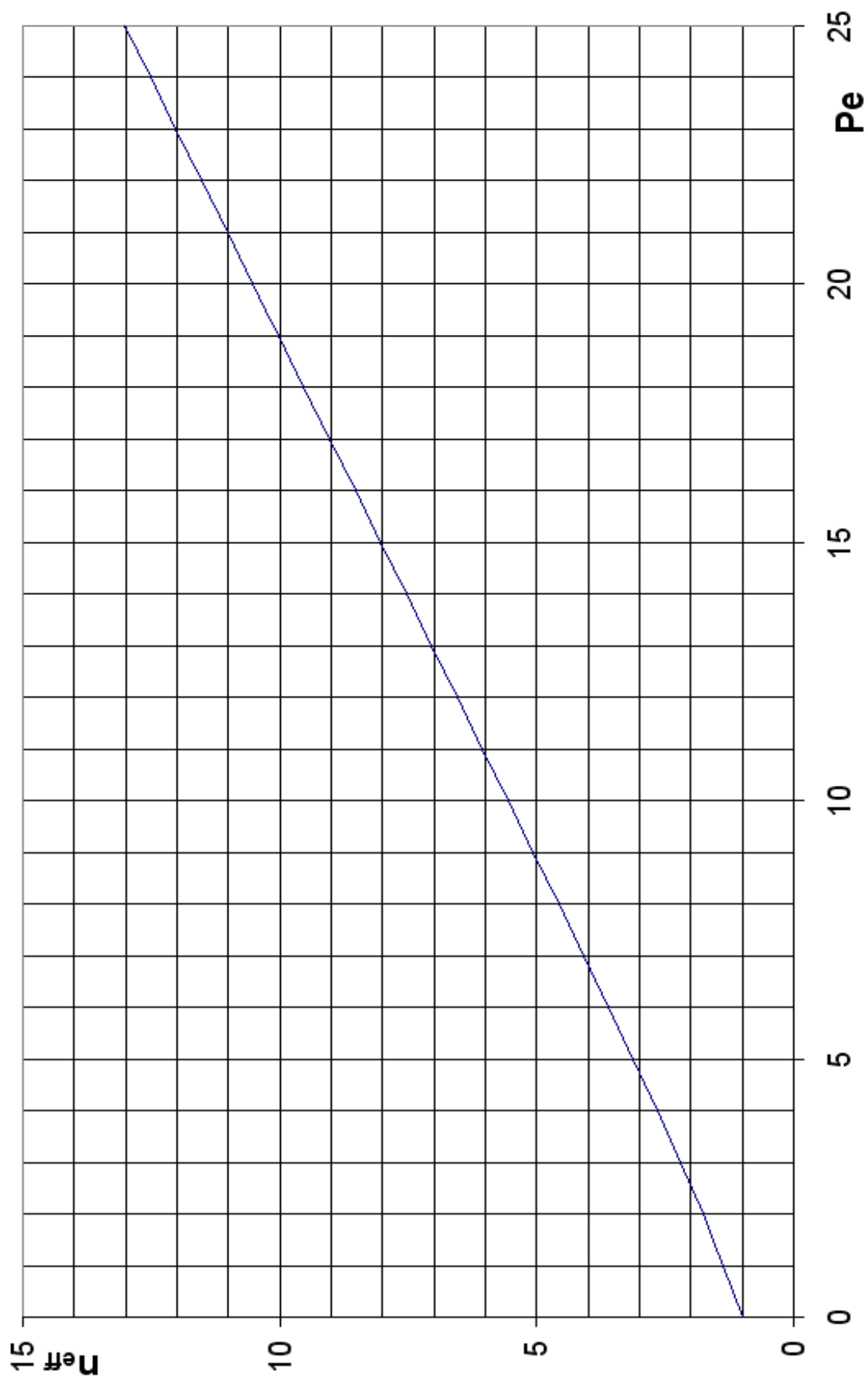
### Számítási feladat

- 1) Az átlagos tartózkodási idő ( $\bar{t}$ ) kiszámítása a (14) egyenlet alapján.
- 2) A sűrűségfüggvény hisztogramjának ábrázolása a 2. ábrához hasonlóan – a C(t)-t a  $t_k$  függvényében. A C(t) függvényt az (5a) egyenlet alapján számoljuk.
- 3) Ábrázoljuk a C( $\tau$ ) függvényt a  $\tau$  dimenziómentes idő függvényében. A C( $\tau$ )-t az

(5b) egyenlet alapján számoljuk.

- 4)  $\sigma_t^2$ ,  $\sigma_\tau^2$  és  $n_{\text{eff}}$  számítása a (20) és (17) egyenletek felhasználásával.
- 5) A  $\sigma_\tau^2$  ismeretében grafikusan határozzuk meg a Pe-számot a 4. ábra segítségével (A 4. ábra a (22) egyenlet alapján készült).
- 6) A csőreaktorban végzett méréseknél a Pe-szám ismeretében számítsuk ki a D diffúziós állandó értékét a (23) egyenlet alapján.

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a legfontosabb elméleti összefüggéseket, a készülék vázlatos rajzát, a mért adatokat, a számított adatokat (a mérési adatokkal együtt praktikus szerkesztett táblázatban összefoglalva, a számításhoz használt összefüggést az elméleti részben) valamint a mérés szöveges értékelését (diskusszió).



4. ábra  $Pe$  szám –  $n_{eff}$  függvény

## **8. GÁZMINTA METÁNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA.**

### **Feladat**

Ismeretlen gázminta metántartalmának meghatározása kalibráló sor segítségével.

## BEVEZETÉS

A gázkromatográfiás elemzési módszer az ötvenes évektől igen gyorsan fejlődött. Gyors elterjedése széleskörű alkalmazási lehetőségében rejlik. Permanens gázoktól kezdve magas forráspontú folyadékok, illékony szilárd anyagok, különböző szerves és szervetlen, természetes és mesterséges anyagok elemezhetők a gázkromatográfia segítségével.

A mai készülék típusok és elemzési módszerek kialakulásáig a gyors fejlődés hét szakaszra osztható:

1. Gázelemzések különböző adszorbensekkel.
2. Gáz-folyadékkromatográfia elvének kidolgozása. (1941)
3. Gáz-folyadékkromatográfia kísérletes bemutatása (1952)
4. A hőfokprogramozás elvének kidolgozása (Griffiths 1952)
5. Az első gázkromatográf megjelenése a piacon (1955)
6. Szelektív és érzékeny detektorok, speciális elemzési módszerek és körülmények együttes (programozott kolonnafűtés, kapilláris kolonnák, pirolízis gázkromatográfia, GC-MS) alkalmazása.
7. SPE és SPME technika és a gyors gázkromatográfia megjelenése.

A módszer jelentőségét aláhúzza az a tény is, hogy napjainkban több százezer gázkromatográf üzemel szerte a világon.

Az elemzési művelet két munkafázisra osztható:

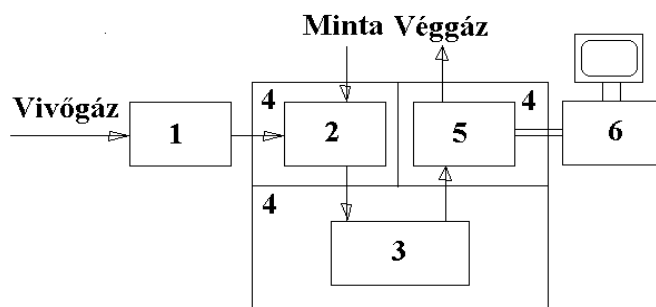
1. Az elegy szétválasztása összetevő komponenseire;
2. Az elválasztott alkotók egyenkénti meghatározása.

A szétválasztást végző kolonnátöltet minősége alapján megkülönböztetünk gáz-szilárd (GSC), és gáz-folyadék (GLC) kromatográfiát.

A gáz-szilárd kromatográfia olyan töltetes kolonnákkal valósítható meg, melyekben a töltet adszorpciós aktivitással rendelkezik, azaz az elválasztást végző folyamat az adszorpció.

Gáz-folyadék kromatográfiánál viszont az álló fázis folyadék, amellyel inert, vagy inertté tett szilárd hordozót, vagy kisátmérőjű cső (kapilláris) falát nedvesítik be és így ebben az esetben abszorpció lesz az elválasztást végző folyamat. A kétféle kolonnatípus alkalmazásánál tehát a készülék felépítése, működési elve azonos, de az elválasztás módja különböző.

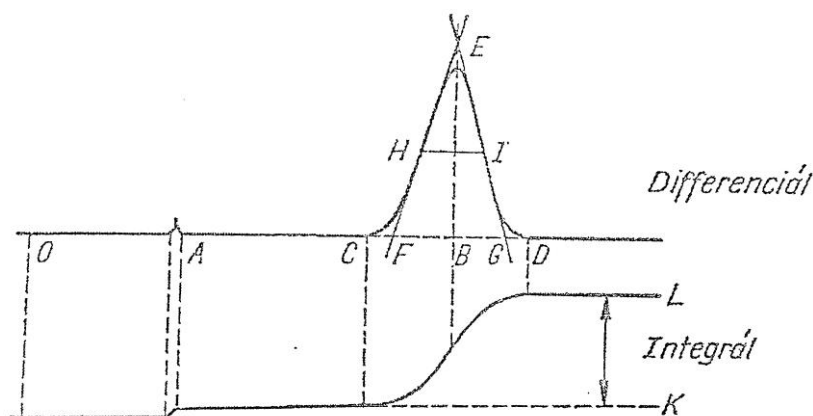
## 1 A gázkromatográfias készülék felépítése:



1. ábra

A készülék elvi sémája (1. vivógázrendszer, 2. mintabemérő, 3. kolonna, 4. termosztát, 5. detektor, 6. kiértékelő rendszer)

A kolonnába állandó sebességgel gázáramot (vivógáz) vezetünk. A vivógáz áramba mérjük a vizsgálandó mintát, amely lehet gáz, folyadék, oldott, vagy olvadék formájú szilárd minta. Az injektorban a folyadék és olvadék mintákat elgőzöltetjük, amelyek aztán a vivógázzal a kolonnára jutnak. A kolonnában a minta komponensei a vivógáz eluáló hatására a tölteten való megkötődő képességüknek megfelelően különböző sebességgel haladnak a gázáramlás irányába. Megfelelő tulajdonságú töltet és elegendő kolonnahossz esetén a minta komponensei teljesen szétválnak és egymás után jelennek meg a kolonnáról kilépő vivógázban. A kolonnából kilépő gázt a detektoron átvezetve az egyes komponensek megjelenésekor, az alkotórészek mennyiségeivel arányos jelet kapunk.



2. ábra

Differenciális és integrális kromatogram.

O: injektálás, A: "levegő" csúcs, CD: csúcsalap, BE: csúcsmagasság, FG: sávszélesség, HI: félértékszélesség ( $w$ ), OB: retenciós idő, térfogat( $t_R$ ,  $V_R$ )

A detektoron kapott jelet grafikusan ábrázolva, vagy elektronikus regisztrálóra kapcsolva a szétválasztásra jellemző kromatogramot (2. ábra) kapjuk. A kromatogramon látható csúcsok helyéből a komponens minőségi azonosítása, a csúcs alatti terület alapján pedig a mennyiségi értékelés elvégezhető.

## 1. A gázkromatográfiás készülék fő egységei

### A vivőgázrendszer

A vivőgáz biztosítja a szétválasztandó minta komponenseinek áthaladását az oszlopon. A készülék működése szempontjából meghatározó jelentősége van a vivőgáz kémiai és fizikai tulajdonságainak és az áramlási viszonyoknak. (A vivőgázok kis fajlagos szorpciójú gázok: nitrogén, hélium, argon és hidrogén lehetnek.) A vivőgázrendszer részei: *gáztartály* vagy *gázfejlesztő*, *gáztisztító*, *áramlás (és/vagy nyomás)-szabályzó*, *áramlás (és/vagy)-nyomásmérő*.

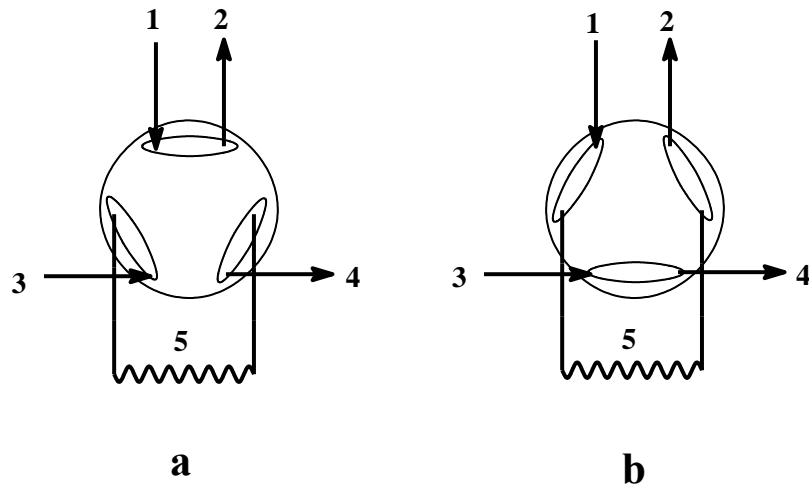
A vivőgáz leggyakrabban kereskedelmi gázpalackokból kerül felhasználásra. A legújabb készülékekhez *hidrogén generátort* is használhatnak. A technikai gázok leggyakoribb szennyezői az oxigén, a víz, az olajgőz, melyek a kolonna aktivitását és élettartamát csökkentik, ezért a vivőgázt gondosan tisztítani kell. Hatásos tisztítás érhető el aktívszenes és molekulaszűrős tisztítóegységek összekapcsolásával. A pontos, reprodukálható mérés feltétele az állandó gázáramlási sebesség. Az egyenletes áramlási sebességet a *nyomás és/vagy áramlási sebesség szabályozásával* biztosítjuk. Az áramlási sebesség meghatározásához leggyakrabban *szappanhártyás áramlásmérőt* használunk, amely kellően pontos, olcsó és a gázkromatográfiában használatos kis áramlási sebességet jól lehet mérni vele.

### Mintabemérés

A mintabemérő rendszer feladata a különböző halmazállapotú mintáknak (gáz, folyadék, szilárd minták) gázállapotban a kolonnára juttatása. Kis mintamennyiséget, hirtelen, "dugószerűen" kell a kolonnára juttatni. Gázkromatográfjal a 0 - 200 D-ig, esetenként 0 - 600 D molekulatömegű, illékony, vagy illékonyá tehető nem hőérzékeny anyagok vizsgálhatók.

#### *Gázok bemérése:*

A gázminták térfogata, a mérni kívánt komponens vélt mennyiségétől függően, általában 0.5-5 ml között változik. Nyomelemzésekhez 10-20 ml is bemérhető. A gázbemérésekhez gáztömör fecskendő, hatágú bemérőcsapot és egyéb gázpipettás eljárásokat lehet használni. A legáltalánosabban használt a *hatágú gázbemérő csap* (3. ábra). Előnye az hogy egyszerűen kezelhető, reprodukálható eredményeket ad. A bemérendő térfogat aránylag egyszerűen változtatható a mintabemérő cső cseréjével.



3. ábra

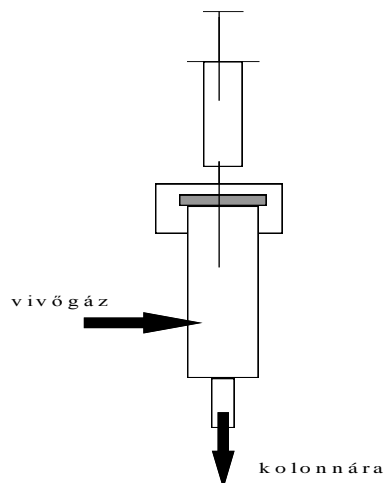
A hatágú gázbemérő csap

a: minta átvezetés (töltés, load), b: bemérés, (inject) a kolonnára

1: vivőgáz be, 2: vivőgáz ki, 3: minta be, 4: minta ki, 5: cserélhető bemérő hurok

#### *Folyadékok bemérése:*

A beadagoláshoz leggyakrabban fecskendővel alkalmazunk. Általános elemzési feladatokhoz 0,1-10  $\mu\text{l}$  mintát mérünk be. A folyadékminta bemérőfej közvetlenül az oszlopbelépés előtt helyezkedik el úgy, hogy a vivőgáz az elpárolgó folyadék gőzét közvetlenül és gyorsan a töltetre öblítse. A folyadékok gyors elpárolgotatása céljából a fejet külön fűtéssel látják el, amelyet a kolonna hőmérsékleténél 30-50  $^{\circ}\text{C}$ -kal magasabb hőmérsékletre célszerű állítani.



4. ábra

Folyadékok bemérése fecskendővel töltetes kolonnára

A kapilláris kolonnákhoz speciális bemérőrendszer szükséges, mert a kolonnába csak 0,01-0,001  $\mu\text{l}$  folyadékot kell bevinni. A mintát a szokásos módszerrel a



vivőgázba adagolják, majd a vivőgázt két részre ágaztatják és csak 1/100-1/1000 részét vezetik a kolonnába (inlet splitter= bemeneti áramláselosztó). Folyadék minták bemérésére leggyakrabban speciális fecskendőket (mikrofecskendő, Hamilton-fecskendő, SGE-fecskendő) alkalmazunk.

*Szilárd anyag bemérése:*

A folyadékmintához hasonlóan folyadék formában adagolhatunk be szilárd anyagokat is ha oldatot, vagy olvadékot készítünk belőlük. A gázkromatográfokat általános analitikai célokra általában folyadék minták bevitelére alkalmas mintabevivővel hozzák forgalomba, mert ennek segítségével kielégítő pontossággal adagolhatunk gázokat is valamint szilárd mintát is, oldatként, vagy olvadékként.

*SPE, SPME (Solid Phase Extraction, Solid Phase Micro-Extraction) és a HS (Head-Space) adagolási módszerek megismertetése csak a speciális gyakorlatokon történik.*

Az elválasztást végző kolonna

A kolonnák készülhetnek üvegsőből, melynek előnyei, hogy többé-kevésbé inert, átlátszó így a kolonna töltete ellenőrizhető (egyenletesen töltött-e), hátránya a törékenysége. Készülhetnek fémcsövekből is, például saválló acélból, nikkelből, rézből, alumíniumból. A fémcsövek katalitikus hatását magasabb hőmérsékleten figyelembe kell venni.

Általános elemzési célokra 2-5 mm belső átmérőjű saválló acél csőből készült, 0,3-2 m hosszúságú töltetes kolonnákat használunk. A kolonnák alakját a készülék szerkezeti kialakítása határozza meg. A kolonnák készülékbe szerelésekor a jó tömítettség mellett az is szempont, hogy adott esetben könnyen kiszerezhető, kicserélhető legyen, valamint a csatlakozók ne nagyon növeljék a holtterefogatot. Speciális esetekben több kolonnát is használhatunk, melyeket sorosan vagy párhuzamosan kapcsolhatunk.

*Kolonnatöltetek*

**Gáz-szilárd kromatográfia (GSC)**

Nagy fajlagos felületű adszorbensek pl. aktív szén, alumínium-oxid, szilikagél és molekulaszűrők jöhetnek számításba. A töltet leggyakrabban molekulaszita (Al-szilikát), vagy polisztirol di-vinil-benzollal térhálósítva. Ezekben az esetekben a pórusos szerkezetű töltetek belsejében van számottevő adszorpció, ami azt jelenti, hogy csak a pórusok belsejébe diffundálni képes kisméretű molekuláknak lesz használható mértékű retenciója. A pórusok méretét a jelenlévő kationok, illetve a térhálósítás mértéke befolyásolhatja. Általában permanens gázok mérésénél használjuk őket, de a magas hőmérsékleten végzett

egyébb elemzéseket is ezen típusú töltetek teszik lehetővé, ugyanis 300 °C hőmérséklet fölött bomlás nélkül csak néhány fagyadékfázist lehet használni. A polisztirol-divinil-benzol kopolimerek *Porapak* és *Chromosorb 101-104* néven kerülnek kereskedelmi forgalomba. A töltetek szemcsemérete 0,1-0,3 mm (140-50 mesh). A mesh egy szabványos szita szövetének egy inch-ére (2,54cm) eső lyukak számát adja meg. Ha a vizsgált töltet még éppen átesik egy szitán, akkor a szemcsék méretét a szita mesh száma jellemzi.

### Gáz-folyadék kromatográfia (GLC)

A kolonnátöltet szilárd hordozóra felvitt folyadék. A hordozó általában diatomaföld, teflon, vagy grafit alapanyagú. Ma egyre jobban terjednek a szilícium-dioxid és a polimer alapú hordozók is. Általános követelmény, hogy a hordozó nagy fajlagos felületű, egységes póruseloszlású legyen, kémiaailag aktív szennyezéseket ne tartalmazzon, megfelelő mechanikai szilárdsággal rendelkezzen és kis nyomásesést adjon. A hordozók előkezelése a csúcsok torzulását jelentősen csökkentheti.

A nedvesítő folyadék megválasztása az alábbi szempontok szerint történik:

1. Megfelelő szelektivitást biztosítson a minta komponenseinek szétválasztásához.
2. Ne legyen irreverzibilis kémiai reakció a minta komponensei és a nedvesítő folyadék között.
3. A nedvesítő folyadék gőznyomása nagyon kicsi legyen az elemzési hőmérsékleten, hogy a fagyadékfázis elpárolgását elkerüljük.
4. Az alkalmazott maximális hőmérsékleten hőálló legyen.

A szétválasztóképesség függ a folyadékfilm minőségétől és vastagságától is. Gyakorlati szabály, hogy a minta összetevőikhez hasonló tulajdonságú folyadékot kell választani (apoláros-apolároshoz, poláros-polároshoz).

Kapilláris kolonna alkalmazásánál a kapilláriscső falát nedvesítik nedvesítőfolyadékkal kb 1-4  $\mu\text{m}$  vastagságban. Csak készreszerelt gyári készítésűt lehet beszerezni. Méretei:  $d = 0,1; 0,2; 0,32; 0,5 \text{ mm}$ ,  $l = 5-50 \text{ m}$ . A kromatográfot illetve kromatográfias segédanyagokat gyártó cégek egyenletes minőségű, adott szemcseméretű, előre elkészített adszorbenseket, nedvesítőszeret, nedvesített hordozókat és meghatározott célokra gyártott kész kolonnákat is forgalmazznak. A töltetes kolonnákat legtöbbször maguk a felhasználók készítik el.

### Termosztát

A hőmérsékletet a feladattól és a minta forráspont határaitól függően úgy kell megválasztani, hogy az elemzés gyorsasága, a szétválasztó képesség optimális legyen. A kolonna termosztálása mellett fontos az injektor és az

érzékelő detektor állandó hőmérsékletének biztosítása is. (Ma minden GC minimálisan három egymástól függetlenül működő termosztátot tartalmaz.)

A termosztát feladata a kolonna, az injektor és a detektor időben állandó és térben egyenletes hőmérsékletének biztosítása. Jelenleg a készülékek túlnyomó többsége 400 °C-ig izoterm és meghatározott program szerinti változó fűtéssel is üzemeltethető.

Leggyakrabban légtermosztátokat alkalmaznak, melynek részei a fűtőtest, a hőmérséklet szabályzó, és a levegő keveredését biztosító ventillátor. A termosztát jó működésének feltétele a hatásos hőszigetelés.

A kolonnatér fűtése függetlenül van a betáplálófej (injektor) és a detektor hőmérséklet szabályozásától. A hőmérséklet szabályozása igen pontos, a fűtési sebesség pedig széles határok között (0,5-10,0 °C/perc) változtatható. Az elemzés befelyeztével a kolonnatér gyorsan lehűthető.

### Detektorok

#### *A detektorok feladata, osztályozása és működésük*

A detektor feladata a kolonnából kilépő vivőgáz áramban megjelenő komponensek gyors, folyamatos és érzékeny észlelése. A legtöbb detektor közvetlenül villamos jelet ad, vagy a detektor által adott jelet megfelelő elektronikus egység villamos jellé alakítja. Ez az elektromos jel kerül regisztrálásra, vagy adatfeldolgozásra. A modern gázkromatográfok felépítése olyan, hogy cserélhető módon, többféle detektorral üzemeltethetők. Az ideális detektor tulajdonságait az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. Nagy érzékenység.
2. A jel gyorsan követi a koncentráció változást.
3. Stabil működés (kis zajszint, időben állandó jel nagyság)
4. A koncentráció változással lineárisan arányos jel, széles tartományban.
5. Széles alkalmazhatósági határok (hőmérséklet, áramlási sebesség és koncentráció).
6. Kis érzékenység a műveleti körülmények ingadozásaira.
7. Biztonságos (robbanásveszély, sugárzás) legyen.
8. Egyszerű konstrukció a megbízható működés, olcsóság, könnyű javíthatóság és karbantarthatóság miatt.

A legáltalánosabban használt detektor típusok a *hővezetőképesség mérő cella* és a *lángionizációs detektor*.

#### *Hővezetőképesség mérő cella (TCD, Thermal Conductivity Detector)*

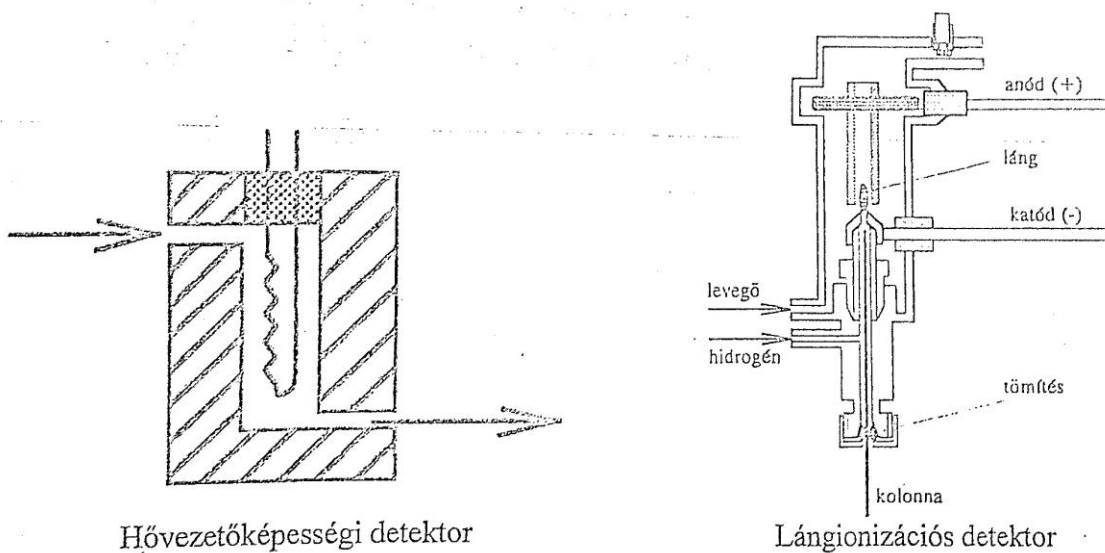
A mérés elve: a vivőgáz hővezető képességének változásait méri. Fémtömbből készült cella furatában külső fűtésű ellenálláshuzal van elhelyezve, amelynek ellenállása a hőmérséklettel erősen változik. A furaton keresztül

egyenletesen áramlik a vivőgáz. Ha a vivőgáz összetétele megváltozik, (megjelenik egy komponens frontja) akkor a hővezetőképessége is megváltozik, s a fűtött szál jobban, vagy éppen kevésbé hűti, minek hatására a szál hőmérséklete és egyben az ellenállása is megváltozik. Az ellenállás változást megfelelő kapcsolással (Wheatstone-híd) áramváltozássá alakítják és ezt regisztrálják. A kapott jel annál nagyobb, minél nagyobb a különbség a vivőgáz és a komponens hővezetőképessége között. Legmegfelelőbb vivőgáz a hélium és a hidrogén, mert ezek hővezetőképessége egy nagyságrenddel nagyobb más anyagokénál.

A hővezetőképesség mérő cellák újabb típusainál ellenálláshuzal helyett fémoxidokból készített félvezető hőérzékelőket (termisztor) alkalmaznak, melyek hőmérsékleti koefficiense sokkal nagyobb, mint a fémhuzaloké, így ezeknek a celláknak az érzékenysége egy nagyságrenddel nagyobb, mint a hagyományos celláké. Érzékenysége:  $10^{-8}$  g/ml vivőgáz.

#### Lángionizációs detektor (FID, Flame Ionization Detector)

A detektor egy légszigetelésű kondenzátorhoz hasonlít, melynek fegyverzetei (elektrodái) között hidrogénláng ég. A hidrogént, a hidrogén égéséhez szükséges levegőt vagy oxigént és a kolonnáról kilépő vivőgázt a detektor alján elegyítik. A hidrogénláng 2000-2200 °C hőmérsékletén ionok képződnek és az elektrodák közti több 100 V-os feszültség hatására állandó áramot kapunk. Ha szerves anyag jut a detektorba, ionizálódik és az ionáram jelentősen megnő. Az ionáram (pA nagyságrendű) változása erősítés után regisztrálható. Érzékenység:  $10^{-12}$  g/ml vivőgáz. (Szervetlen nem elégethető anyagokat, pl.: víz, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> és NO<sub>x</sub> ez a detektor nem jelez!)



5. ábra

A leggyakrabban alkalmazott gázkromatográfiai detektorok

Carlo Erba gyártmányú kromatográfra

### 1. Retenció index meghatározása izoterm körülmények között

#### *Ciklohexán retenció indexének meghatározása*

Mérjen össze n-hexánt, ciklohexánt és n-oktánt 1:1:1 térfogat arányban ( 200:200:200  $\mu$ l ).

A kromatogramok alapján azonosítsa a csúcsokat, számolja ki a retenció indexet.

Kolonna: 2 m x 1.8 mm saválló acél  
 Töltet: CHROMOSORB G 60/80 mesh, 10 % APIEZON L  
 zsírral nedvesítve  
 Vivőgáz: nitrogén, 30 ml/perc (2 atm.)  
 Hőmérsékletek: injektor: 150 °C  
 detektor: 150 °C  
 kolonna tér: 100 °C  
 Detektor: lángionizációs  
 Integrátor: + 5 13 11 222  
 Bemérés: 0.2  $\mu$ l

### 2. Ismeretlen összetételű gázminta metán tartalmának meghatározása

250 és 500 ml-es gázminta vevőkben készítsen standard mintákat, a metánkoncentráció levegőben 1 - 4 tf % tartományban legyen. A kalibrálást legalább 5 mérési ponton végézzze el.

Készítse el a kalibrációs görbét a csúcs alatti terület-koncentráció függvényében. Határozza meg a kiadott minta metán tartalmát.

Kolonna: 2 m x 1.8 mm saválló acél  
 Töltet: PORAPAK R 80/100 mesh - adszorbens  
 Vivőgáz: nitrogén, 30 ml/perc (2.5 atm.)  
 Hőmérsékletek: injektor: 150 °C  
 detektor: 150 °C  
 kolonna tér: 100 °C  
 Detektor: lángionizációs  
 Bemérés: 0.5 – 6 ml (a hatágú bemérőcsappal)