

ESERCIZI – GASCROMATOGRAFIA

A SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. Che cosa si intende per **sililazione** di un supporto a base di gel di silice e quali sono i vantaggi che derivano da tale trattamento?

.....
.....
.....

2. Spiegare per quale motivo il volume di ritenzione (semplice o corretto) non rappresenta, in GC, l'effettivo volume di *carrier* necessario per trasportare una sostanza all'uscita dalla colonna.

.....
.....
.....

3. Illustrare con esempi l'importanza della temperatura in GC e l'utilità della sua programmazione nel corso delle separazioni.

.....
.....
.....

4. Considerando che con l'aumento della temperatura aumenta anche la viscosità del gas di trasporto, quali possono essere le conseguenze nelle analisi condotte con programmazione della temperatura?

.....
.....
.....

5. Confrontare le colonne impaccate con le colonne capillari dal punto di vista delle prestazioni generali. Se si dovesse acquistare una colonna per effettuare una serie di separazioni di campioni abbastanza diversi fra loro, quale tipo sarebbe meglio scegliere?

.....
.....
.....

6. Qual è la differenza sostanziale fra l'equazione di Van Deemter per le colonne impaccate e quella di Golay per le colonne capillari?

.....
.....
.....

7. Prevedere quale influenza possono avere i seguenti fattori sulla forma dei picchi e sui tempi di ritenzione:

- a) aumento di flusso del gas di trasporto
- b) aumento di temperatura della colonna
- c) iniezione troppo lenta del campione
- d) quantità eccessiva di campione rispetto alla sensibilità del rivelatore
- e) uno dei componenti non raggiunge sufficienti condizioni di equilibrio durante la separazione

.....
.....
.....

8. Prevedere (se possibile) quale effetto avrà sulla risoluzione dei picchi:

- a) l'aumento di lunghezza della colonna
- b) la riduzione del flusso del *carrier*

.....
.....
.....

9. Esporre vantaggi e svantaggi dei diversi metodi di iniezione del campione in GC capillare.

.....
.....
.....

10. L'analisi antidoping di un campione di sangue di un atleta ha rivelato un picco il cui tempo di ritenzione è identico, usando le medesime condizioni operative, a quello di un determinato agente stimolante. Il difensore dell'atleta sostiene che migliaia di sostanze organiche possono presentare un tempo di ritenzione identico o comunque tanto simile da non poter essere discriminante, e quindi non esistono prove a carico del suo cliente. Progettare un metodo per confermare, o meno, l'accusa di doping.

.....
.....
.....

11. In molti processi industriali vengono usati solventi organici (come le benzine) per il lavaggio dei pezzi metallici. Eventuali versamenti nell'ambiente rischiano evidentemente di inquinare il terreno e, da qui, la falda acquifera. Progettare un metodo per rivelare tracce di tali solventi nel terreno.

.....
.....
.....

12. Un laboratorio che dispone di un gascromatografo, uno spettrofotometro UV/visibile, uno spettrofotometro per assorbimento atomico e un voltmetro deve analizzare il piombo presente in campioni di acque di scarico a concentrazioni nell'ordine dei mg/L. Quali tecniche sono da preferire, sotto il profilo dei tempi e dei costi?

.....
.....
.....

13. Allo scopo di determinare quali/quantitativamente i composti responsabili dell'aroma di menta, si deve definire una strategia per il trattamento dei campioni di pianta e la successiva analisi in GC. Formulare delle proposte e considerare anche se, per quantificare i risultati, si possono ragionevolmente usare le aree senza alcun fattore di correzione.

.....
.....
.....

14. La separazione in GC di 5 composti dà come risultato altrettanti picchi con t_R , rispettivamente, di: 1,35; 1,42; 3,45; 5,12 e 9,80 min. I picchi sono tutti abbastanza stretti, ma non tutti ben risolti (come si può desumere dai tempi di ritenzione). Proporre un possibile intervento per migliorare la qualità della separazione dal punto di vista della risoluzione e dei tempi di lavoro.

.....
.....
.....

15. Prevedere l'ordine di uscita, su colonna apolare, di una miscela formata da metanolo, *n*-eptano, toluene, butilammina.

.....
.....
.....

16. La reinstallazione di una colonna che ha sempre dato ottime prestazioni può causare un peggioramento della sensibilità e una eccessiva codatura del picco del solvente. Spiegare perché.

.....
.....
.....

B PROBLEMI NUMERICI

1. Un sistema cromatografico fornisce i seguenti coefficienti di Van Deemter: $A = 8 \cdot 10^{-4}$ cm; $B = 4,5$ cm²/s; $C = 5,8 \cdot 10^{-4}$ s. Calcolare il valore minimo di H e il corrispondente valore ottimale della velocità lineare del carrier.

.....
.....

2. Una colonna impaccata fornisce, per un dato picco avente un tempo di ritenzione di 4,50 mm, 1800 piatti teorici. Calcolare la larghezza del picco.

.....
.....

3. Calcolare la risoluzione fra due picchi i cui tempi di ritenzione sono, rispettivamente, di 4,82 e 5,43 mm, mentre le larghezze alla base sono di 0,37 e 0,35 mm.

.....
.....

4. Calcolare la risoluzione prevedibile per una coppia di picchi sapendo che il secondo picco ha $N = 2000$, $k = 58,6$ e che $\alpha = 1,38$. Il valore ottenuto può essere considerato soddisfacente?

.....
.....

5. Calcolare il numero di piatti richiesti per ottenere una risoluzione di 1,2 fra due picchi caratterizzati da un fattore di separazione 1,08 sapendo che per il secondo picco $k = 5,1$. Stabilire se si debba usare una colonna impaccata o capillare.

.....
.....

6. Calcolare il tempo di lavoro necessario per ottenere una separazione soddisfacente ($R_S = 1,4$), con $\alpha = 1,065$, $k = 8,4$ e H per il secondo picco di 0,54 mm, cui corrisponde una velocità lineare del carrier di 12 mm/s.

.....
.....

7. I tre componenti di una miscela di acetone, *n*-esano, cloroformio, sottoposti a separazione in GLC, hanno fornito, con un rivelatore ECD, le seguenti aree: 450, 228 e 312 mm². Poiché è sufficiente stabilire i rapporti fra le diverse sostanze, l'analista decide di fare riferimento all'acetone e ottiene, in base alle aree: acetone = 100; *n*-esano = ...; cloroformio = ... I valori ottenuti sono da ritenersi sufficientemente prossimi a quelli reali?

.....
.....



8. Una miscela composta da dietiletere, etanolo e *n*-propanolo (1:1,5:1,8), separata su Carbowax 20 M (colonna di 2 m × 2 mm ID , rivelatore FID), fornisce tre picchi, la cui area è, rispettivamente, di 360, 435 e 562 mm². Calcolare i fattori di risposta rispetto al dietiletere.

.....
.....

9. Calcolare il fattore di ritenzione di ogni composto del problema precedente sapendo che i rispettivi tempi di ritenzione sono di 41, 73 e 101 s, mentre il picco del metano (praticamente non trattenuto) è uscito dopo 5 s.

.....
.....

10. Calcolare l'efficienza (in termini di *H*) della colonna nei confronti dei composti del problema precedente sapendo che le rispettive basi a metà altezza sono di 2,5, 4,5 e 6 s.

.....
.....

11. Una separazione in GLC degli esteri metilici di alcuni acidi grassi su LAC 728 (colonna di 2 m) ha dato i seguenti risultati:

	<i>t_R</i> (min)	Area (conteggi · s)	Altezza (conteggi)
C ₁₂	3,275	352 794	37 605
C ₁₄	5,602	147 165	8932
C ₆	10,163	77 388	2631

Calcolare *N* e *H* per i tre composti usando i valori delle ipotetiche basi a metà altezza calcolati in base ai dati dell'esperimento, supponendo di assimilare i picchi a triangoli.

.....
.....

12. Calcolare gli indici di ritenzione di Kovats per due sostanze A e B, sapendo che in una separazione a temperatura costante hanno fornito un tempo di ritenzione, rispettivamente, di 15,08 e 18,21 mm. I tempi di ritenzione di *n*-eptano e *n*-ottano sono stati, rispettivamente, di 12,46 e 19,21 mm.

.....
.....

13. In una serie di esperimenti, gli indici di ritenzione di Kovats (vedi Box in digitale) per benzene e 1-butanolo su colonna Carbowax 20M e su squalano sono stati di 932 e 650 (per il benzene), 1106 e 587 (per l'1-butanolo), a 60 °C e 75 mL/min su colonne impaccate di 2 m. Calcolare la costante di Mc Reynolds nei due casi.

.....
.....

14. La concentrazione di salicilato di metile in un campione a base di isopropanolo commerciale (contenente circa l'1% del primo e il 70% del secondo, V/V), è stata determinata con il metodo delle aggiunte, su colonna impaccata Carbowax 20M (flusso del carrier, 60 mL/min) a 190 °C, in base alla sola altezza dei picchi.

Il procedimento consiste nel trasferire aliquote di 20 mL di campione in tre matracci da 25 mL, aggiungervi rispettivamente 0, 0,2 e 0,5 mL di salicilato e infine portare a volume con isopropanolo grado reagente. Si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:

Aggiunta (mL)	Altezza del picco (mm)
0	18,0
0,2	48,0
0,5	94,5

Stabilire la concentrazione di salicilato nel campione, sia per via grafica che matematica.

[Fonte: R.E. Van Atta, R. Lewis Van Atta, *J. Chem. Ed.*, **57**, 3 (mar. 1980)]

.....

15. A 5 mL di un campione contenente isopropanolo è stato aggiunto, come standard interno, 1 mL di butanolo (IS). Al gascromatografo il picco di Is-OH presenta un'area di 214 904 (unità arbitrarie) e il picco di IS un'area di 525 501. Usando i dati riportati nella tabella seguente, ottenuta iniettando 4 soluzioni standard, nei rapporti in volume Is-OH/IS indicati, calcolare la percentuale in volume di isopropanolo nel campione sottoposto ad analisi.

	Area Is-OH	Area IS	Is-OH (mL)	IS (mL)
1	328 319	593 812	0,500	1,00
2	153 610	139 652	1,00	1,00
3	730 960	689 187	1,50	1,00
4	288 022	126 882	2,00	1,00

.....

