

Faglig kontakt under eksamen:
Navn: 1.aman. Anne Fiksdahl
Tlf.: 73 92 25 07

EKSAMEN I FAG SIK 3038/MNK KJ 253

KROMATOGRAFI

Lørdag 12. mai 2001
Tid: kl. 9.00 - 14.00

Sensuren faller 1. juni.

Hjelpe midler: B1 - Typegodkjent kalkulator med tomt minne, i henhold til liste utarbeidet av NTNU tillatt. Ingen trykte eller håndskrevne hjelpe midler tillatt.

1. Angi den *teoretisk laveste og høyeste verdi* for:
(9p)

$$\underline{\quad} < k < \underline{\quad}$$

$$\underline{\quad} < t_R < \underline{\quad}$$

$$\underline{\quad} < R_f < \underline{\quad}$$

$$\underline{\quad} < \alpha < \underline{\quad}$$

$$\underline{\quad} < R_S < \underline{\quad}$$

$$\underline{\quad} < K_{\text{ads.}} < \underline{\quad} \text{ (adsorpsjonskrom.)}$$

$$\underline{\quad} < K_{\text{ekskl.}} < \underline{\quad} \text{ (eksklusjonskrom.)}$$

$$\underline{\quad} < N_{\text{eff}} < \underline{\quad}$$

$$\underline{\quad} < \text{CP-index} < \underline{\quad}$$

2. Hva slags grader benyttes ved følgende kromatografiske metoder?

(8p) Forklar kort prinsippene for effektene som oppnås.

- i) GLC
- ii) HPLC (NP og RP)
- iii) ionebytter
- iv) SFC

3. Forklar hvorfor Mosher's derivatiseringsreagens kan benyttes for
 (6p) i) chiral analyse i GLC, HPLC og i tillegg NMR (vis med strukturer)
 ii) kolonneorientert derivatisering i GLC og
 iii) detektororientert derivatisering i HPLC og GLC.
4. Beregn og angi korrekte verdier for antall teoretiske trinn (N), nødvendig trykk, p, og
 (9p) forventet retensjonstid for den samme forbindelsen på HPLC-kolonnene B, C og D
 forutsatt at den samme lineære mobilfase hastighet skal opprettholdes og at kolonnenes
 reduserte platehøyde er identisk. Kolonnene er pakket med samme type stasjonær fase,
 men har ulik partikkeldiameter (d_p) og kolonnelengde (L).
 Vis beregningene og hvilke sammenhenger disse er basert på.
 Kommentér kort effekten av endringene fra kolonne A (til B til C) til D.
- | Kolonne | d_p | L | N | Trykk, p | Ret. tid |
|---------|------------------|-------|------|----------|----------|
| A | 10 μm | 20 cm | 8000 | 500 psi | t_R |
| B | 5 μm | 20 cm | ? | ? | ? |
| C | 5 μm | 10 cm | ? | ? | ? |
| D | 3 μm | 10 cm | ? | ? | ? |
- 5.(6p) Hvordan endres retensjonen på RP-HPLC med hhv.:
 i) økende lengde på liganden (eks. fra C_8 til C_{18})?
 ii) økende grad av polar karakter for analyten?
 iii) økende andel organisk løsningsmiddel i en vannbasert mobil fase?
 iv) økende grad av umettethet for analyten?
 iv) økende temperatur?
 - Hva kalles teorien som forklarer disse observasjonene?
- 6.
- a)(2p) Forklar og vis hvordan alkoholen $C_8H_{17}-OH$ kan analyseres ved ECD.
- b)(6p) Nevn de fire vanligste GC-detektorene og klassifisér dem som hhv. selektive (spesifikke) eller universelle og masse- eller konsentrasjons-følsomme detektorer.
- c)(2p) Rangér de 3 vanligste HPLC detektorene etter følsomhet. Angi grovt hvor mye følsomheten øker fra detektor til detektor.
- d)(3p) Hvordan endres støybidraget ved å redusere tverrsnittet av flow-cellen i en UV-detektor? Forklar hvorfor.
- e)(5p) C_5 - og C_{15} -n-alkan skal separeres vha. HPLC med methanol ($n_D=1,326$) som eluent. Forbindelsene detekteres vha. en RI-detektor. Hva vil teoretisk sett forholdet mellom responsfaktorer for C_5 -n-alkan ($n_D=1,357$) og C_{15} -n-alkan ($n_D=1,432$) være i dette systemet?
 Dersom en integral (areal) utskrift for denne HPLC-separasjonen viser hhv. 30% (C_5 -alkan) og 70% (C_{15} -alkan); hva er den faktiske sammensetningen av C_5/C_{15} -n-alkan blandingen?

7.

- a)(3p) Hvilke ønskede egenskaper (nevnt 3) bør en stasjonær fase for GLC ha?
 b)(1p) Hvorfor egner ikke GSC seg for "vanlige" organisk kjemiske formål?
 c)(6p) Forklar hva følgende forkortelser står for:

PLOT

MAOT

SCOT

ECD

WCOT

TFA

- d)(2p) Hvorfor lages ikke pakkede GC kolonner like lange som kapillær GC kolonner?
 Hvorfor kan pakkede kolonner for SFC være lengre enn tilsvarende pakkede HPLC kolonner?
 e)(2p) Hva karakteriserer forbindelser som krever tykke filmer, stor d_f , for separasjon på kapillær GLC?

Forklar dette utfra ligningen:

$$V_N = \frac{273 R W_s}{\alpha p^0 M_s}$$

8.

- a)(2p) Siliconene utgjør den viktigste type stasjonær fase (SF) for GC. Det er kjent at en silicon-gummi og en tilsvarende silicon-olje gir ulik retardasjon av et stoff. Hvilken av disse vil gi lengst retensjonstider? Hvorfor?
 b)(3p) Hva slags separasjoner er "Pirkle-kolonnene" særlig egnet for? Forklar prinsippet.
 c)(5p) Hvilken sorbent vil du velge for fast fase ekstraksjon (SPE) av hydrokarboner fra råolje i sjøvann? Forklar hvorfor. Forklar kort hvordan fast fase ekstraksjonen utføres.

9. Basert på informasjonen gitt under, beregn:

- a)(2p) Hvor mange % av hhv. isopropylamin og diethylamin foreligger i mobil fase (MF)?
 b)(4p) To uttrykk kan benyttes for beregning av opplosningen, R_s , av forbindelse 3 og 4. Utfør beregningene på begge måter. (Svarene kan bli litt forskjellige)
 c)(1p) Hvordan er t_0 beregnet ut fra de oppgitte data?
 d)(4p) Forklar hvorfor elueringsrekkefølgen for forbindelse 1, 2 og 3 er som forventet.
 Hvorfor er disse topp-profilene bredere og mindre nålformet enn en vanligvis kan observere i GC kromatogram?
 e)(1p) Hva slags kromatografisk prinsipp er denne analysen et eksempel på?
 f)(2p) Hva er fordeler og ulemper med bruk av N_2 som bæregass?
 Hvilke andre bæregass alternativer har en?

Primary, secondary, tertiary amines C₃-C₆

Separation of underivatized volatile amines on a wide-bore fused silica CP-Sil 5 CB column

Technique : GC-capillary

Column : 10 m x 0.53 mm fused silica WCOT
CP-Sil 5 CB (5.0 μ m) (Cat.no. 7645)

Temperature : 50° C → 200° C, 5° C/min

Carrier gas : N₂, 10 kPa (0.1 bar), 52 cm/s

Injector : direct

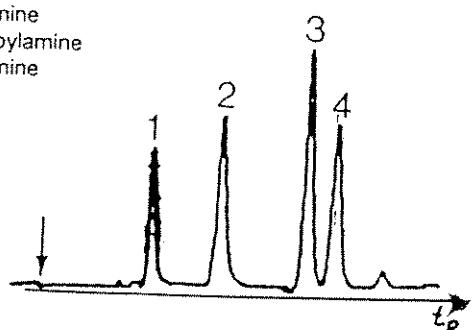
Detector : T = 300° C

Detector : FID, 100 × 10⁻¹² Afs
T = 275° CSample size : 0.2 μ l

Solvent sample : tetrachloroethene (perchloroethylene)

Peak identification:

1. isopropylamine
2. diethylamine
3. diisopropylamine
4. triethylamine

 $t_0 = 0,32$ min.

Topp	t_R	$t_{w,0.5}$
1	1,12 min	6,7 sek
2	1,98 min	8,0 sek.
3	2,97 min	8,2 sek.
4	3,23 min	9,3 sek.