



WYKŁAD nr 7

Pobór prób i identyfikacja związków chemicznych

Zakres merytoryczny:

- ❑ zasady poboru próbek gazowych, ciekłych i stałych, przyrządy do poboru prób
- ❑ wstępna identyfikacja właściwości fizykochemicznych substancji nieorganicznych i organicznych, w tym identyfikacja tworzyw sztucznych
- ❑ wykorzystanie metod instrumentalnych do identyfikacji związków chemicznych (metody spektralne np. UV/Vis, FTIR, MS, XRF oraz chromatograficzne np. GC, HPLC)
- ❑ ocena rodzaju zagrożenia na podstawie przeprowadzonych badań identyfikacyjnych i fizykochemicznych

Zasady poboru próbek - definicje

Próbka reprezentatywna – próbka, której właściwości fizykochemiczne są zgodne ze średnimi właściwościami całej objętości produktu, z którego pobrano próbkę

Próbka ogólna – próbka otrzymana przez połączenie próbek punktowych w określonych proporcjach w taki sposób, aby otrzymać próbkę reprezentatywną dla danej partii produktu

Próbka punktowa – próbka pobrana z określonego miejsca zbiornika lub rurociągu w trakcie tłoczenia produktu w określonym czasie

Próbka dwukierunkowa – próbka zgromadzona w próbopobieralniku przechodzącym przez całą warstwę cieczy w górę i w dół

Próbka powierzchniowa – próbka pobrana z powierzchni produktu znajdującego się w zbiorniku

Próbka dolna – próbka pobrana z poziomu 5/6 wysokości słupa cieczy poniżej górnej powierzchni

Próbka denna – próbka punktowa pobrana z warstwy przydennej powierzchni dna zbiornika lub pojemnika

Próbka środkowa – próbka pobrana z poziomu 1/2 wysokości słupa cieczy poniżej powierzchni

Próbka przekrojowa - próbka pobrana z zastosowaniem przyrządu, który napętnia się podczas przechodzenia w jednym kierunku przez wszystkie warstwy substancji wielowarstwowej

Próbka analityczna – porcja próbki wprowadzana do aparatury analitycznej

Zasady poboru próbek – wybrane regulacje normatywne

PN-EN 1911-1:2003 – Pobieranie próbek gazów. Manualna metoda oznaczania HCl

PN-EN ISO 16017-1:2006 – Powietrze wewnątrz, atmosferyczne i na stanowiskach pracy. Pobieranie próbek i analiza lotnych związków organicznych z wykorzystaniem rurki sorpcyjnej/desorpcji termicznej/kapilarnej chromatografii gazowej. Cz. 1 - Aspiracyjne pobieranie próbek

PN-EN ISO 3170:2006 – Ciekłe przetwory naftowe. Ręczne pobieranie próbek

PN-EN ISO 5667-6:2016 – Jakość wody. Pobieranie próbek. Cz. 6 – Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni

PN-ISO 10381-2:2007 – Jakość gleby. Pobieranie próbek – cz. 2 - Zasady dotyczące technik pobierania

PN-ISO 5667-10:2021 – Jakość wody. Pobieranie próbek – cz. 10 – Wytyczne dotyczące pobierania próbek ścieków

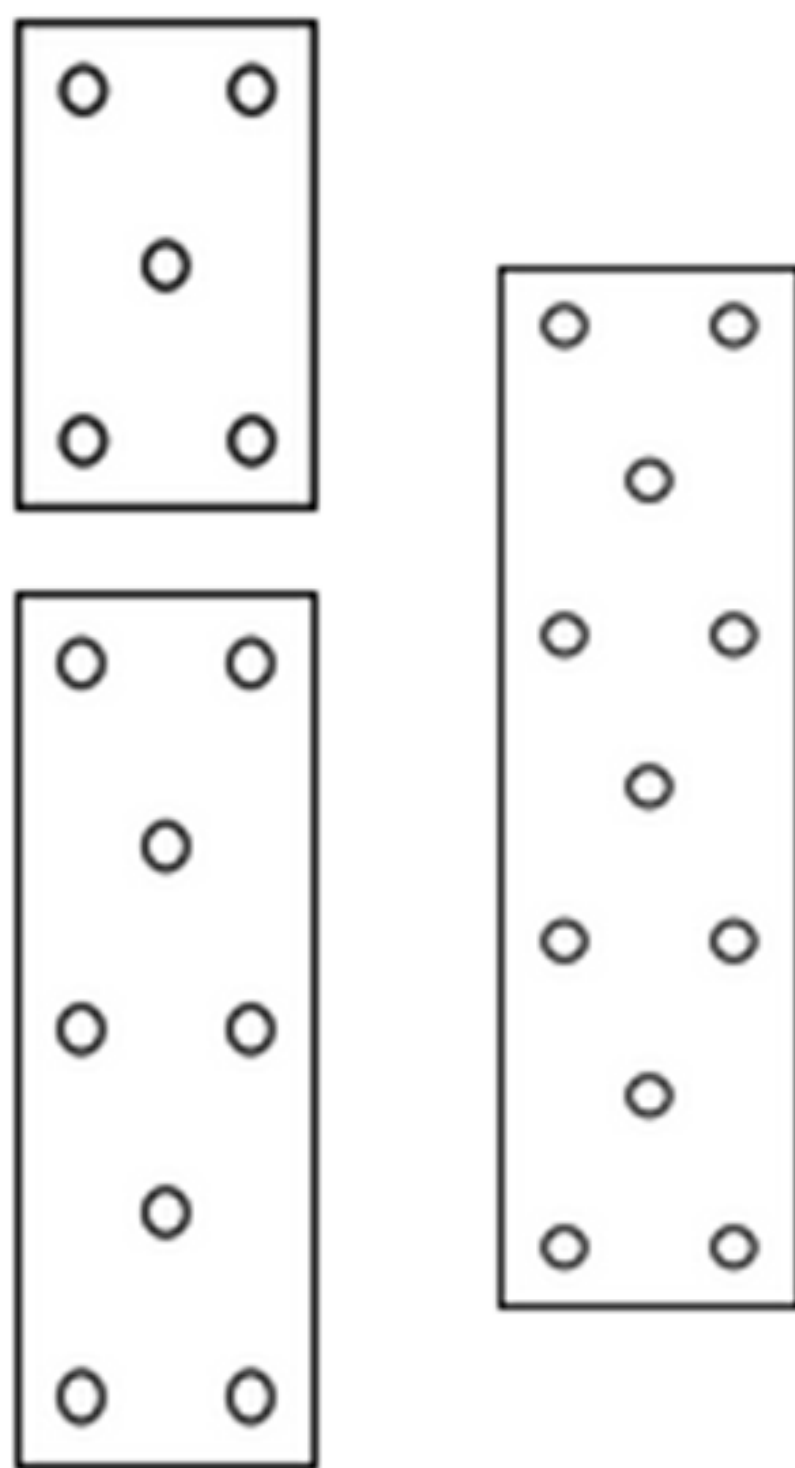
PN-EN 14899:2006 – Charakterystyka odpadów. Pobieranie próbek materiałów – struktura przygotowania i zastosowania planu pobierania próbek

PN-EN 15522-1:2023 – Identyfikacja wycieku oleju. Przetwory naftowe i produkty ropopochodne. Cz. 1 – Pobieranie próbek.

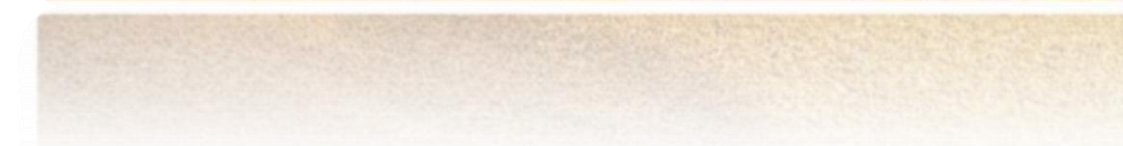
PN-C-04333:2016-07 – Produkty węglowodory. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

Zasady poboru próbek stałych

Pobór próbek z materiału sypkiego występującego luzem
(na przykładzie materiałów transportowanych w wagonach lub samochodach ciężarowych):



- wagony/samochody do 15 ton – 5 punktów pobierania próbki (ze środkowej części w odległości ok. 50 cm od ścian bocznych)
- Wagony/samochody od 15 do 30 ton – 8 punktów pobierania próbki
- Wagony/samochody od 30 do 5 ton – 11 punktów pobierania próbki



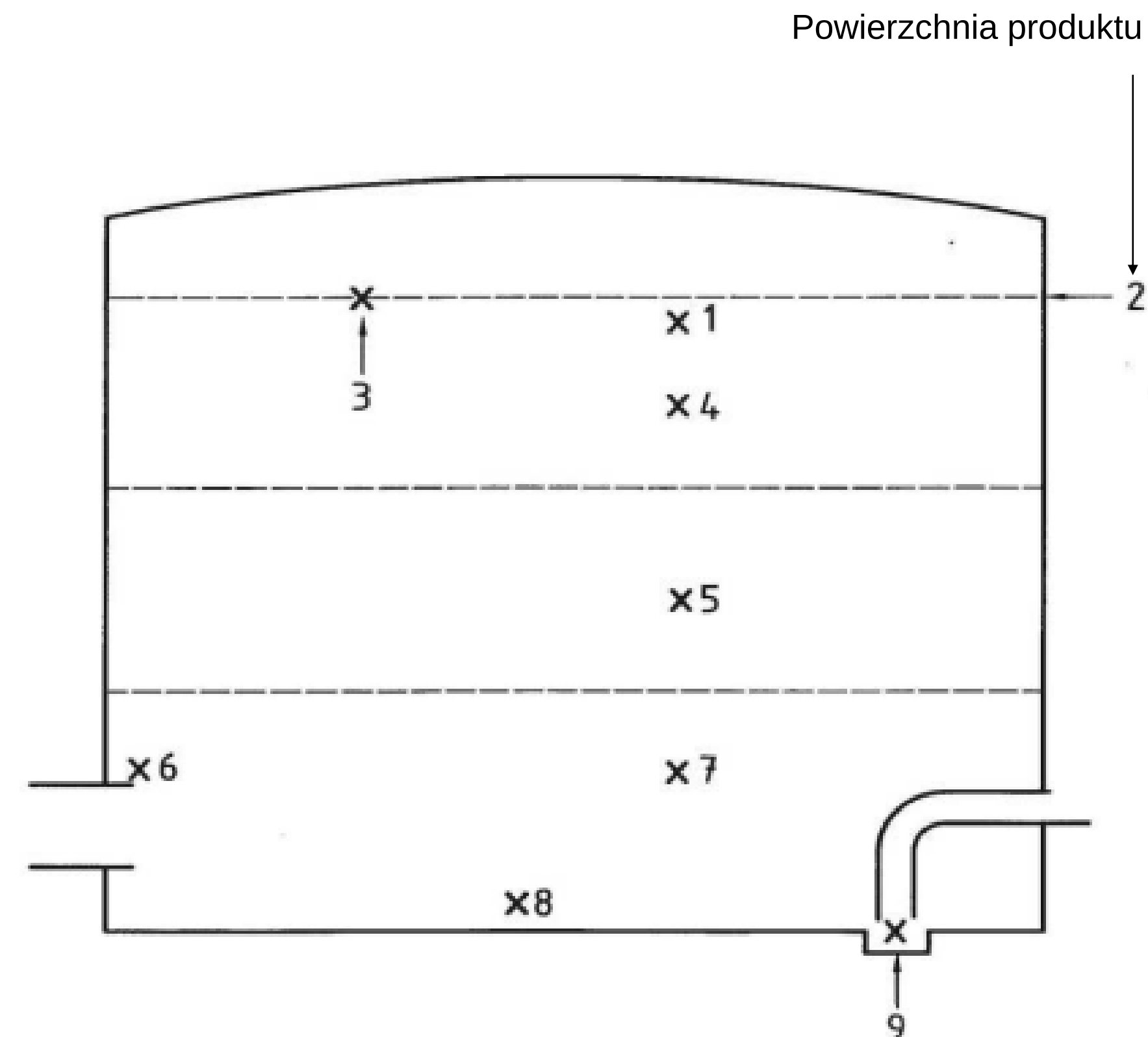
Zasady poboru próbek ciekłych

W przypadku produktów jednorodnych pobiera się próbki punktowe. Jeżeli nie ma pewności co do jednorodności materiału należy pobrać **próbki punktowe** z kilku poziomów (np. górną, środkową i dolną) i sprawdzić laboratoryjnie właściwości każdej z próbek.

W przypadku produktów niejednorodnych pobiera się **próbki przekrojowe** lub **dwukierunkowe**, a w przypadku braku odpowiedniego próbopobieraka pobiera się próbki punktowe, z których wykonuje się następnie próbkę ogólną.



- 1 – próbka szczytowa, 3 – próbka powierzchniowa,
- 4 – próbka górna, 5 – próbka środkowa,
- 6 – próbka z poziomu rury odpływowej lub wylotu,
- 7 – próbka dolna, 8 – próbka denna,
- 9 – próbka z odстойnika



Schemat lokalizacji miejsc poboru próbek punktowych ze zbiornika (próbki pochodzenia naftowego)

Zasady poboru próbek gazowych

Podział metod poboru próbek gazowych:

- **metody izolacyjne** (np. z wykorzystaniem worków typu Tedlar lub pipet gazowych)
- **metody aspiracyjne** (np. z wykorzystaniem filtrów, rurek sorpcyjnych lub płuczek)

Wymienione metody mogą być zrealizowane technikami pasywnymi (wykorzystującym nadciśnienie lub grawitację) lub technikami aktywnymi (wykorzystującymi zasysanie)

Przykładowe przyrządy do poboru próbek gazowych



Worki tedlarowe do poboru prób gazowych



Pipeta gazowa



Rurka sorpcyjna
do poboru gazów



Płuczka Zajcewa

Zasady poboru próbek gazowych

- **Metody aspiracyjne** są stosowane w przypadku próbek zawierających małe stężenia oznaczanych substancji (zanieczyszczeń, toksyn). Konieczne jest przepuszczenie przez substancje pochłaniające znanej objętości gazu zmierzonej za pomocą rotametu lub innego miernika przepływu objętościowego.
- **Metody izolacyjne** są stosowane w przypadku próbek zawierających duże stężenia oznaczanych substancji. W przypadku stosowania tych metod do próbника (naczynia) pobiera się określoną ilość gazu, a następnie poddaje analizie.
- Wybór materiału sorpcyjnego uzależniony jest od rodzaju pochłanianej substancji (substancja, która jest pochłaniana przez sorbent musi mieć do niego powinowactwo chemiczne – podobieństwo budowy). W przypadku stosowania rurek sorpcyjnych po zakończeniu poboru próbki obydwa końce muszą być niezwłocznie zamknięte.
- Przy pobieraniu próbek gazowych należy stosować wężyki odporne chemicznie np. teflonowe.

Materiały opakowań na próbki

Gaz	Materiał	Stal nierdzewna	Al	Ti	PTFE	Poliamid	Szkło
Ditlenek węgla		x	x	x	-	x	x
Tlenek węgla		x	x	x	-	x	x
Siarczek karbonylu		x	x	x	-	x	x
Hel		x	x	x	-	x	x
Węglowodory		x	x	x	-	x	x
Wodór		x	x	x	-	x	x
Siarkowodór		-	-	x	x	x	x
Rtęć		-	-	x	-	-	x
Metanol		x	x	x	-	-	x
Tlen		x	x	x	-	-	x
Tetrahydropyren		-	-	x	x	x	x
Tiole		-	-	x	x	x	x
Woda		-	-	x	-	-	x

Nr	Rodzaj towarów	Zalecenia dotyczące opakowania
1	Produkty naftowe – płynne paliwa, smary	Pojemniki metalowe Butelki ze szkła Butelki z polipropylenu (PP) Butelki z politereftalanu etylenu (PET)
2	Rozpuszczalniki organiczne	Pojemniki metalowe Butelki ze szkła Butelki z polipropylenu (PP) Butelki z politereftalanu etylenu (PET)
3	Ciekłe oleje i tłuszcze roślinne	Pojemniki metalowe Butelki ze szkła Glass jars Butelki z polipropylenu (PP) Butelki z politereftalanu etylenu (PET)
4	Różnego rodzaju substancje chemiczne	Pojemniki metalowe Butelki ze szkła Butelki z polipropylenu (PP) Butelki z politereftalanu etylenu (PET)
5	Produkty spożywcze	Torby papierowe Torby, butelki itp. z polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) Słoiki ze szkła
6	Spirytusy i alkohol etylowy	Butelki ze szkła Butelki z polipropylenu (PP) Butelki z politereftalanu etylenu (PET)

Najbardziej uniwersalnym opakowaniem na próbki jest opakowanie szklane

Muszą one być czyste, suche oraz posiadać szczelne zamknięcie. Opakowania z próbką muszą mieć odpowiedni opis, w szczególności zawierający nazwę próbki, typ próbki (np. próbka punktowa; próbk przekrojowa), miejsce i datę poboru, a także identyfikację osoby pobierającej.

Przyrządy do poboru próbek

Próbki gazowe	Próbki ciekłe	Próbki stałe
Pompki wyposażone w worki Tedlar	Próbopobieralniki np. typu butelka w koszu	Próbniki komorowe do przekłuwania
Rurki sorpcyjne	Pipety probiercze	Szufelki
Płuczki	Czerpaki	Próbniki spiralne, świdry
Pipety gazowe	Próbniki rurowo-tłokowe	



próbnik komorowy do poboru próbek stałych - sypkich



czerpaki do poboru próbek ciekłych



zestaw do poboru próbki gazowej

Pobór próbek i diagnostyka polowa

Zestawy do próbkowania i polowej identyfikacji obecności określonych substancji



Dräger CMS - system pomiarowy do wykrywania gazów
m.in. CO_2 , HCl , H_2S , NO_2 , Cl_2 , COCl_2 , NH_4 , SO_2
(metoda kolorymetryczna – wykorzystująca rurki
sorpcyjne z odpowiednim odczynnikiem)

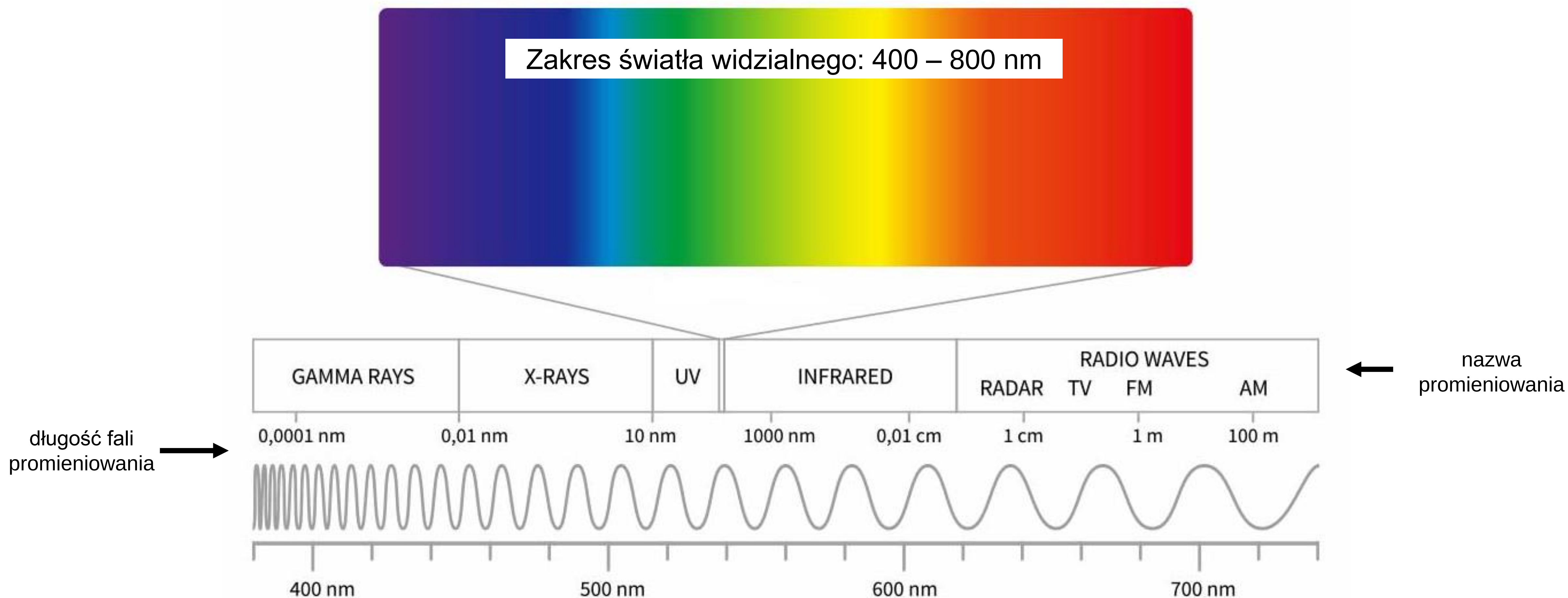


Zestaw sorpcyjny do poboru próbki
i separacji rtęci Chemizorb® Hg

Wstępna identyfikacja właściwości fizykochemicznych substancji

- **Stan skupienia:** stały, ciekły, gazowy
- **Zapach:** bezwonny, **drażniący** (amoniak, aceton), **duszący** (stężony kwas octowy, stężony kwas solny), **charakterystyczny** (np. siarkowodór – zapach zgniłych jaj, cyjanowodór – zapach migdałów, kwas butanowy – zapach zjełczanego masła, octan etylu – zapach kwiatowy, toluen – zapach kleju butaprenu) – należy zachować szczególną ostrożność przy organoleptycznej ocenie zapachu!
- **Rozpuszczalność w wodzie:** **rozpuszczalna** (mieszająca się fizycznie lub reagująca z wydzieleniem np. ciepła lub gazów), **nierozpuszczalna** w wodzie (po wymieszaniu rozdzielają się osobne warstwy)
- **Jednorodność:** **jednorodna** (klarowna ciecz – nie są widoczne różniące się między sobą składniki), **niejednorodna** (np. kilka warstw cieczy, widoczne wtrącenia, mieszaniny o wyraźnie rozróżnialnych składnikach, substancje mętne – emulsje, gazy zanieczyszczone substancjami stałymi – dymy)
- **Gęstość:** wartość określona np. za pomocą areometru lub dla substancji nierozpuszczalnych w wodzie można ocenić jako większą od wody (substancja opada na dno naczynia z wodą) lub mniejszą (substancja pływa po powierzchni wody) od gęstości wody (**gęstość wody wynosi 1 g/cm³**)
- **Odczyn:** **kwaśny**, **obojętny**, **zasadowy** (określony np. za pomocą uniwersalnego papierka lakmusowego)
- **Zachowanie w płomieniu** – **niepalna**, **trudnopalna**, **palna**, **samogasnąca**, **emitująca gazy** lub dym (np. polistyren – tworzywo palne, płomień pomarańczowy, z dużą ilością czarnego dymu)

Struktura widma elektromagnetycznego



Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR)

Istotą spektrofotometrii FTIR jest absorpcja promieniowania podczerwonego (w zakresie **liczb falowych 400-4000 cm⁻¹**, co odpowiada zakresowi **długości fali 25-2,5 μm**), które powoduje zmiany zarówno energii rotacyjnej, jak i oscylacyjnej cząsteczki. Grupy funkcyjne, a także inne charakterystyczne ugrupowania atomów, zwykle absorbują promieniowanie podczerwone w stosunkowo wąskim obszarze częstości, niezależnie od budowy reszty cząsteczki.

Spektrofotometria FTIR jest niezastąpioną metodą **identyfikacji struktury chemicznej związków organicznych**.

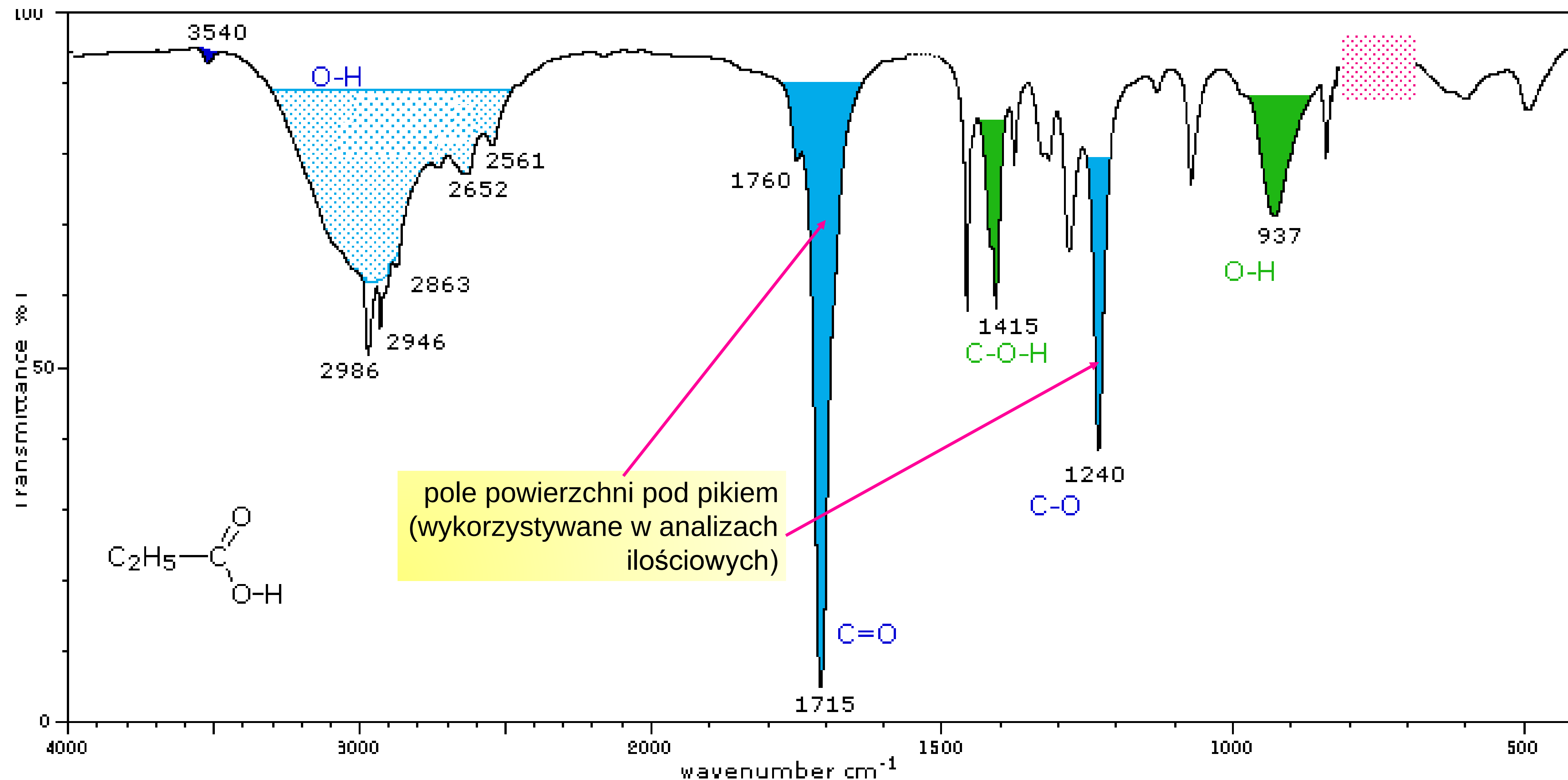


Spektrofotometr FTIR

Typy drgań w cząsteczce:

- symetryczne rozciągające
- asymetryczne rozciągające
- deformacyjne (zginające w płaszczyźnie i poza płaszczyznę)

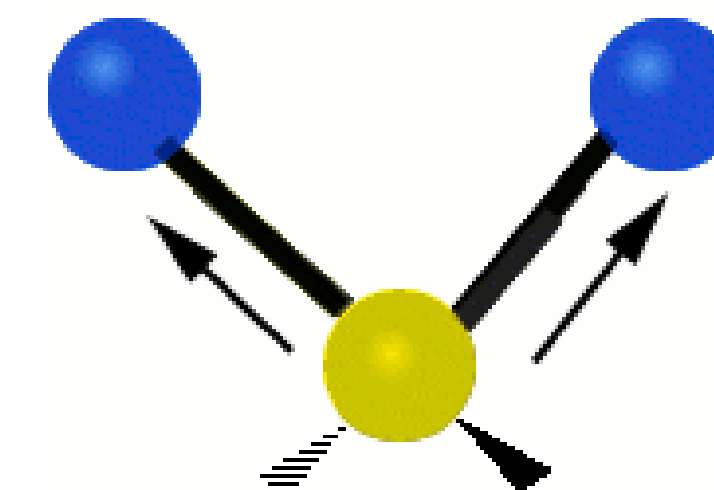
Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR)



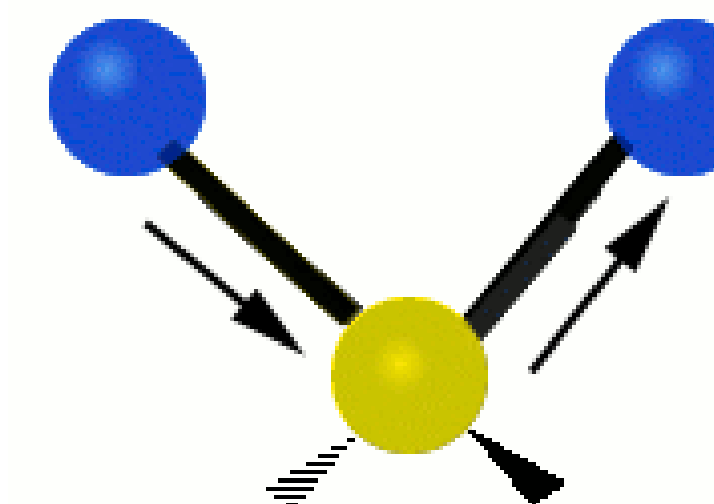
Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR)

Tabela korelacyjna - położenia pasm spektralnych w widmie FTIR, wybranych wiązań chemicznych

Wiązanie	Typ drgania	Położenie [cm^{-1}]
O-H <i>alkohole, fenole</i> (OH niezasocjowana)	rozciągające	3550-3700
O-H <i>alkoholi i fenoli</i> (OH tworząca wiązanie wodorowe)	rozciągające	3000-3500
O-H <i>kwasy karboksylowe</i> (OH niezasocjowana)	rozciągające	3500-3550
O-H <i>kwasy karboksylowe</i> (OH tworząca wiązanie wodorowe)	rozciągające	szerokie pasmo 3500-3550
N-H <i>aminy</i>	rozciągające	3200-3600
C-H <i>alkiny</i>	rozciągające	3300
C-H <i>aromat. i olefin.</i>	rozciągające	3010-3100
C-H <i>alifat.</i>	rozciągające	2970-2850
C $\equiv$ C <i>alkiny</i>	rozciągające	2100-2270
C=O <i>aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry</i>	rozciągające	1650-1780
C=C <i>alkeny</i>	rozciągające	1600-1680
C=C <i>aromat.</i>	rozciągające	1450-1610
N-H	deformacyjne	1500-1650



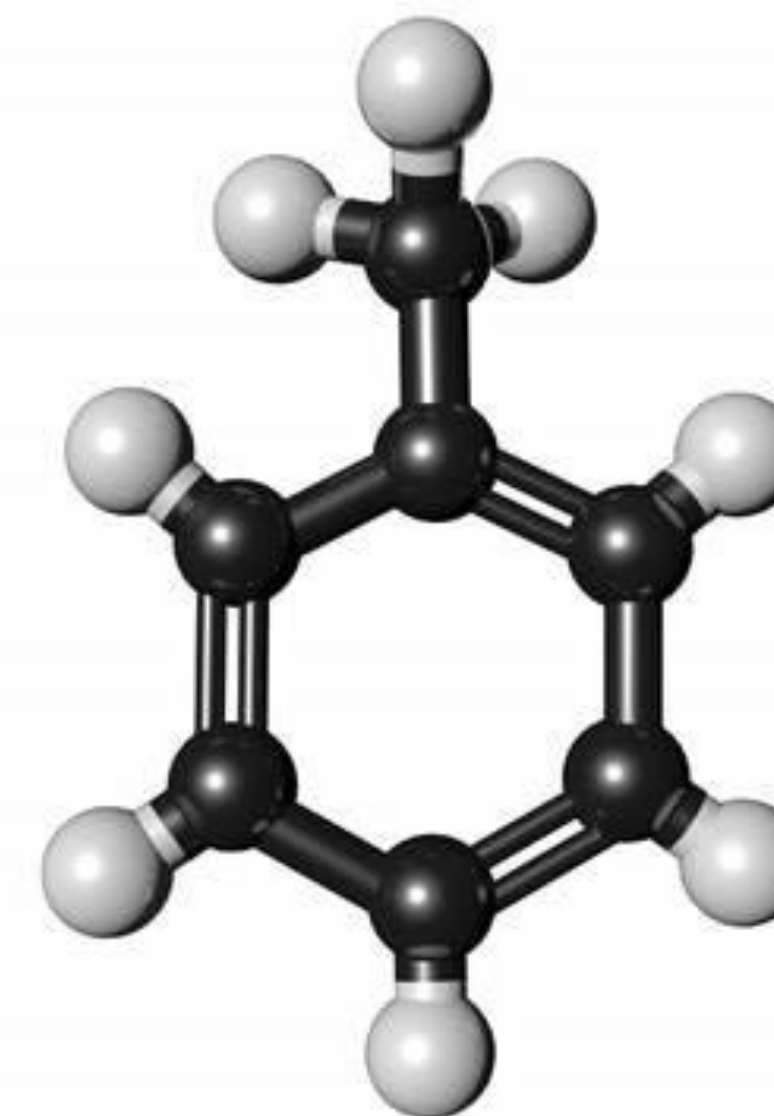
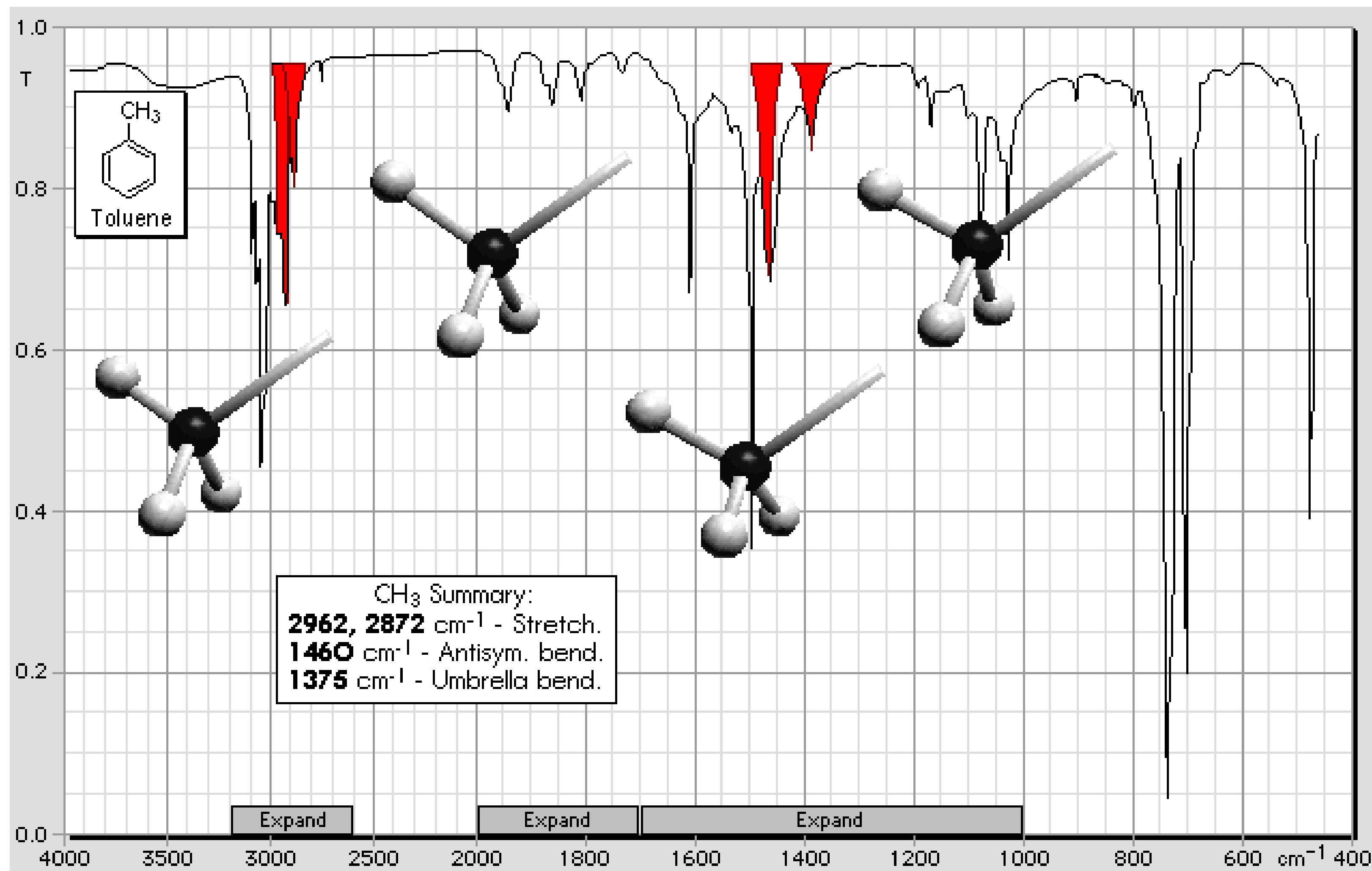
**drgania rozciągające
symetryczne**



**drgania rozciągające
asymetryczne**

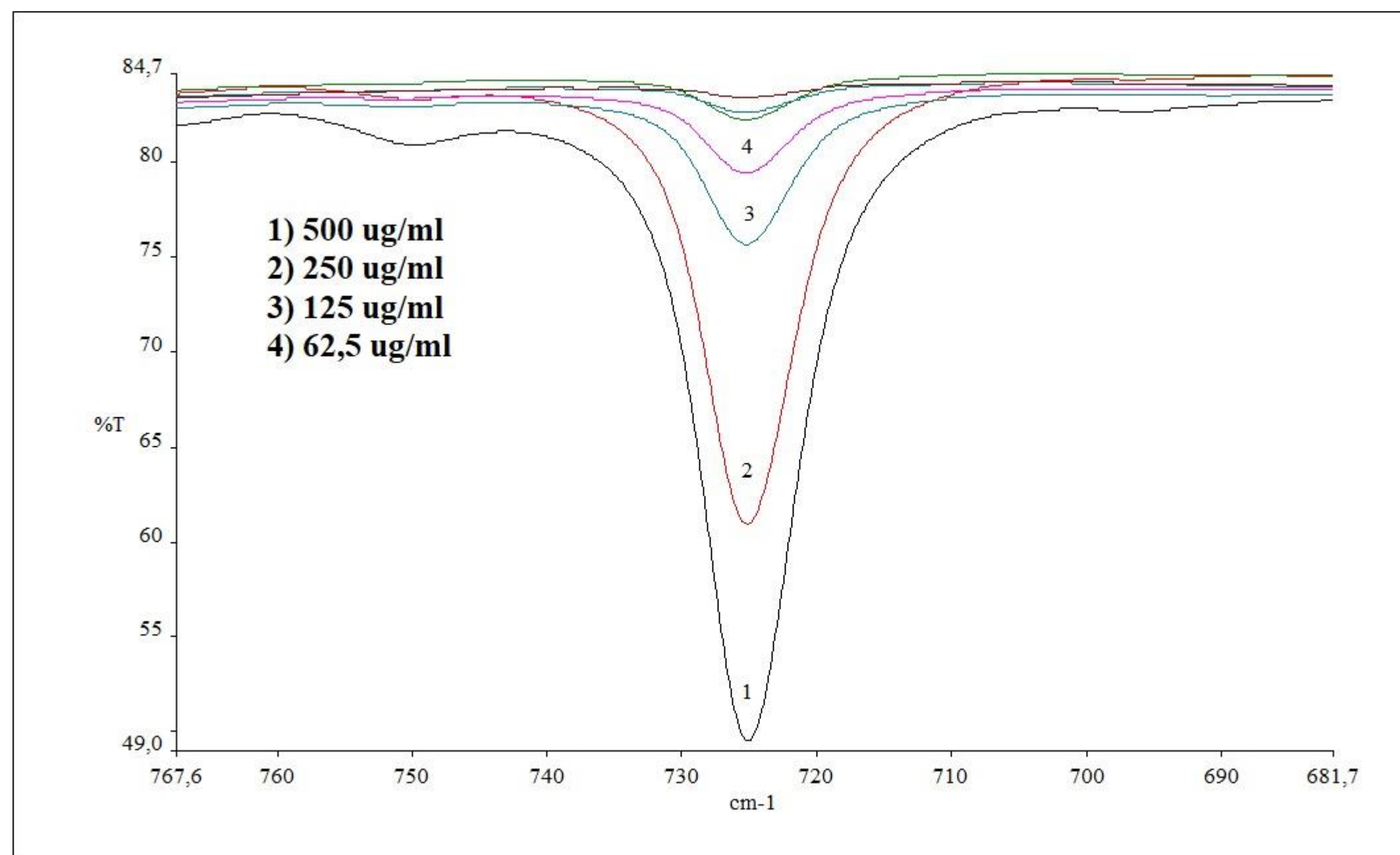
Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR)

Pasma drgań wiązania węgiel-wodór w grupie metylowej CH₃ toluenu



toluen

Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR)



Przykładowe widma IR

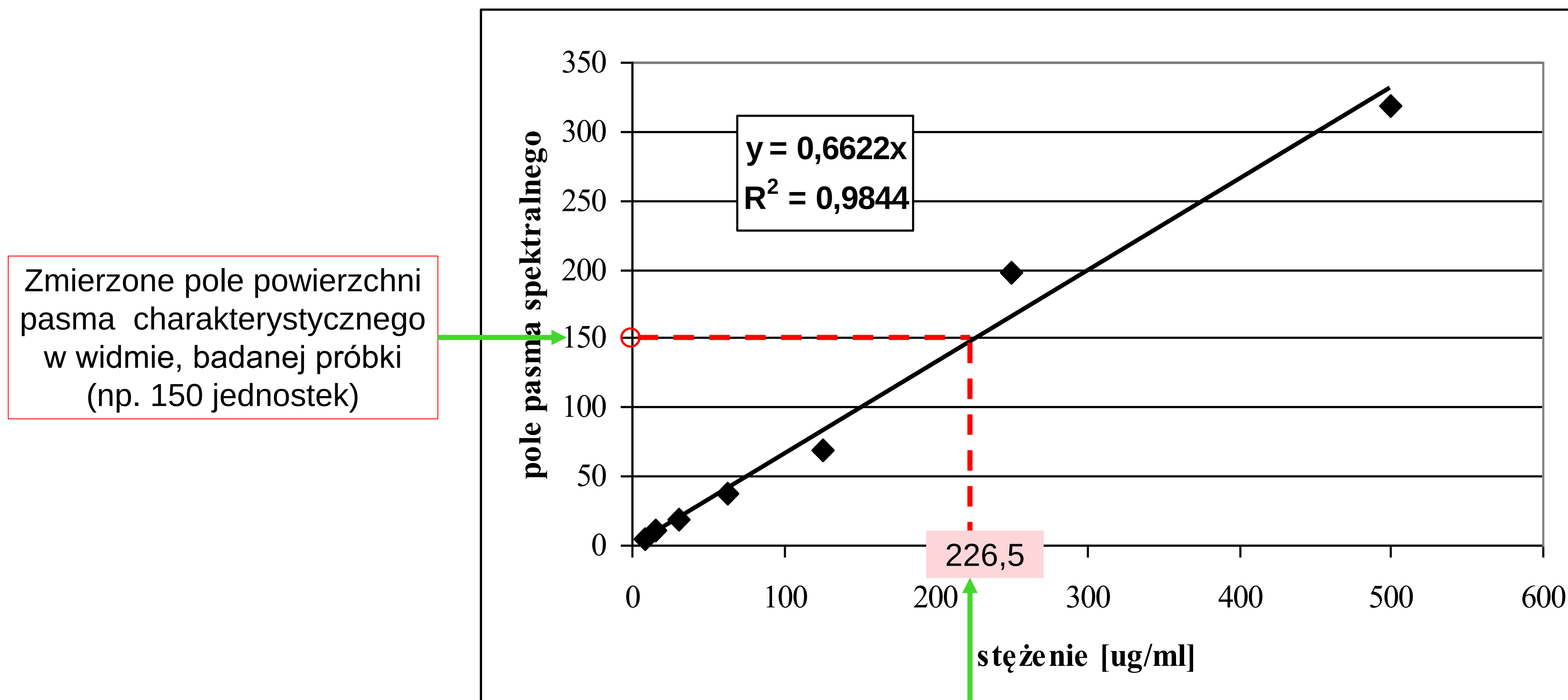
Wraz ze wzrostem zawartości badanej substancji w próbce, w stałych warunkach wykonania pomiaru, zwiększa się **pole powierzchni po pikiem** charakterystycznego pasma (prawo Lamberta-Beera)

Widma w podczerwieni można wykorzystać do oznaczeń ilościowych substancji.

W tym celu należy wyznaczyć **krzywą kalibracyjną**, która jest zależnością **pola powierzchni** pod pikiem pasma charakterystycznego **od stężenia substancji** we wzorcu. Następnie wyznaczoną wartość pola powierzchni w próbce badawczej odnosi się do krzywej kalibracyjnej i wyznacza stężenie.

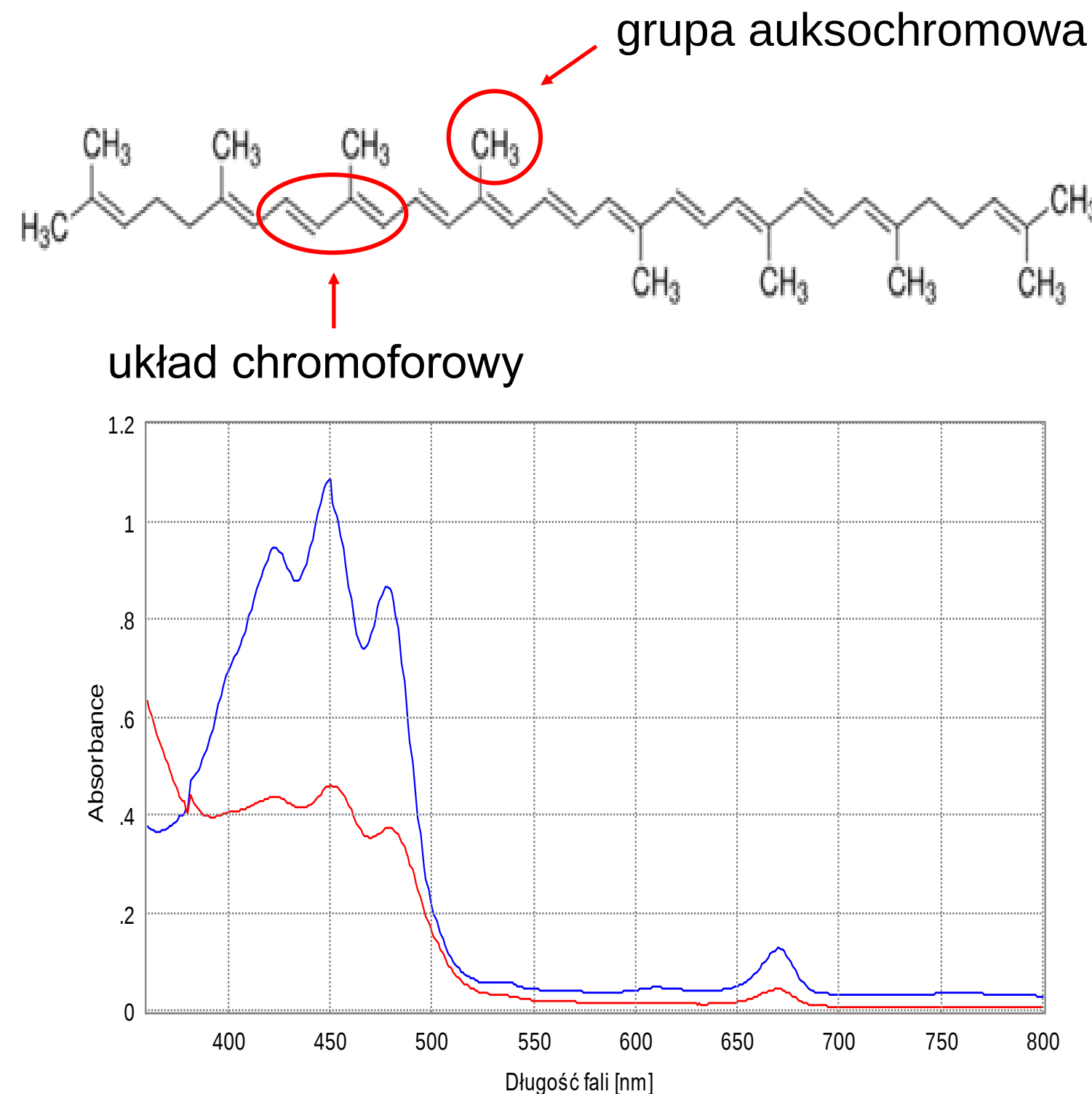
Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR)

Krzywa kalibracyjna



Odczytane na osi X
- **stężenie substancji w badanej próbce**
(wartość: 226,5 ug/ml)

Spektrofotometria w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis)



Przykładowe widmo UV-Vis

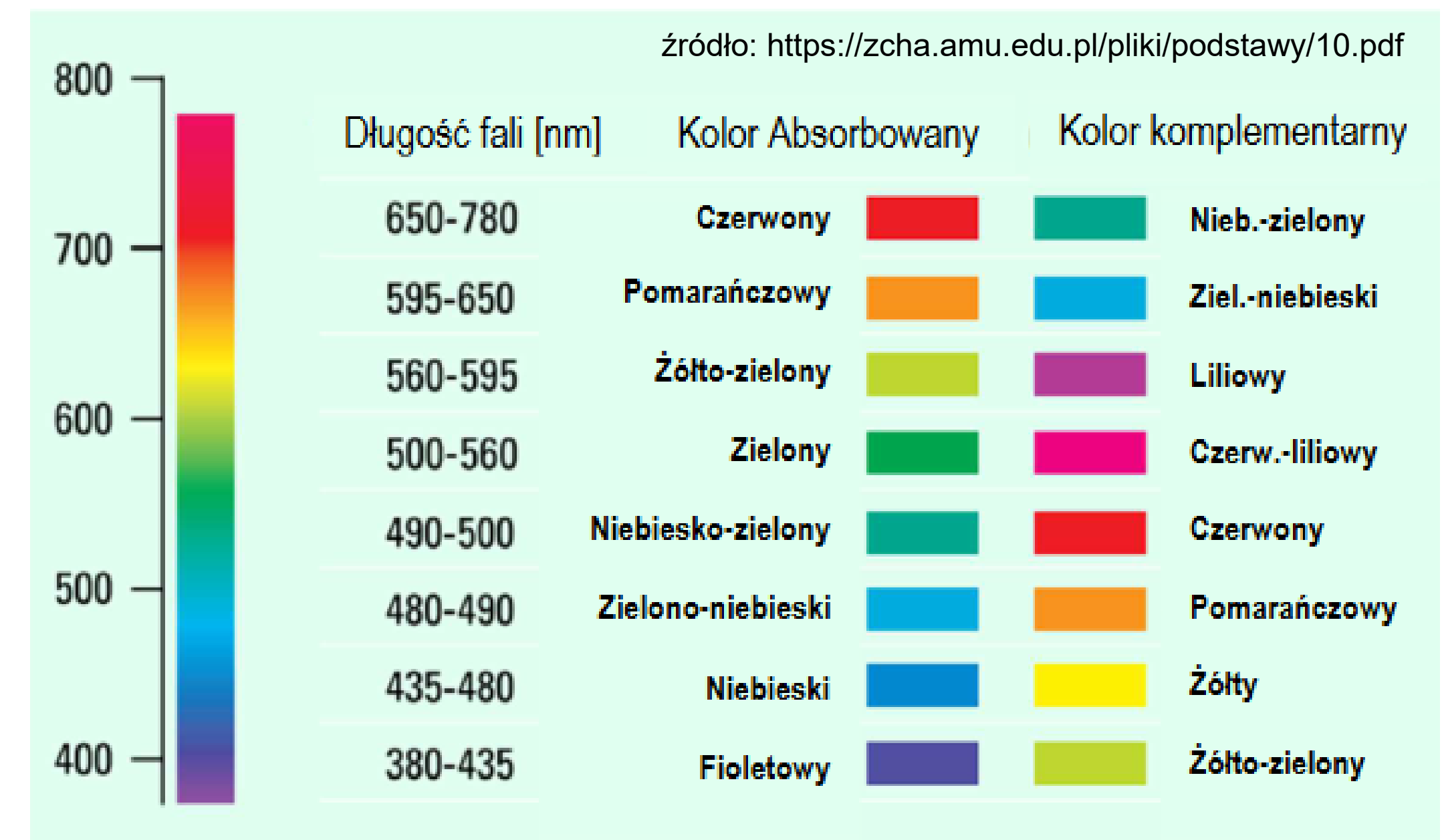
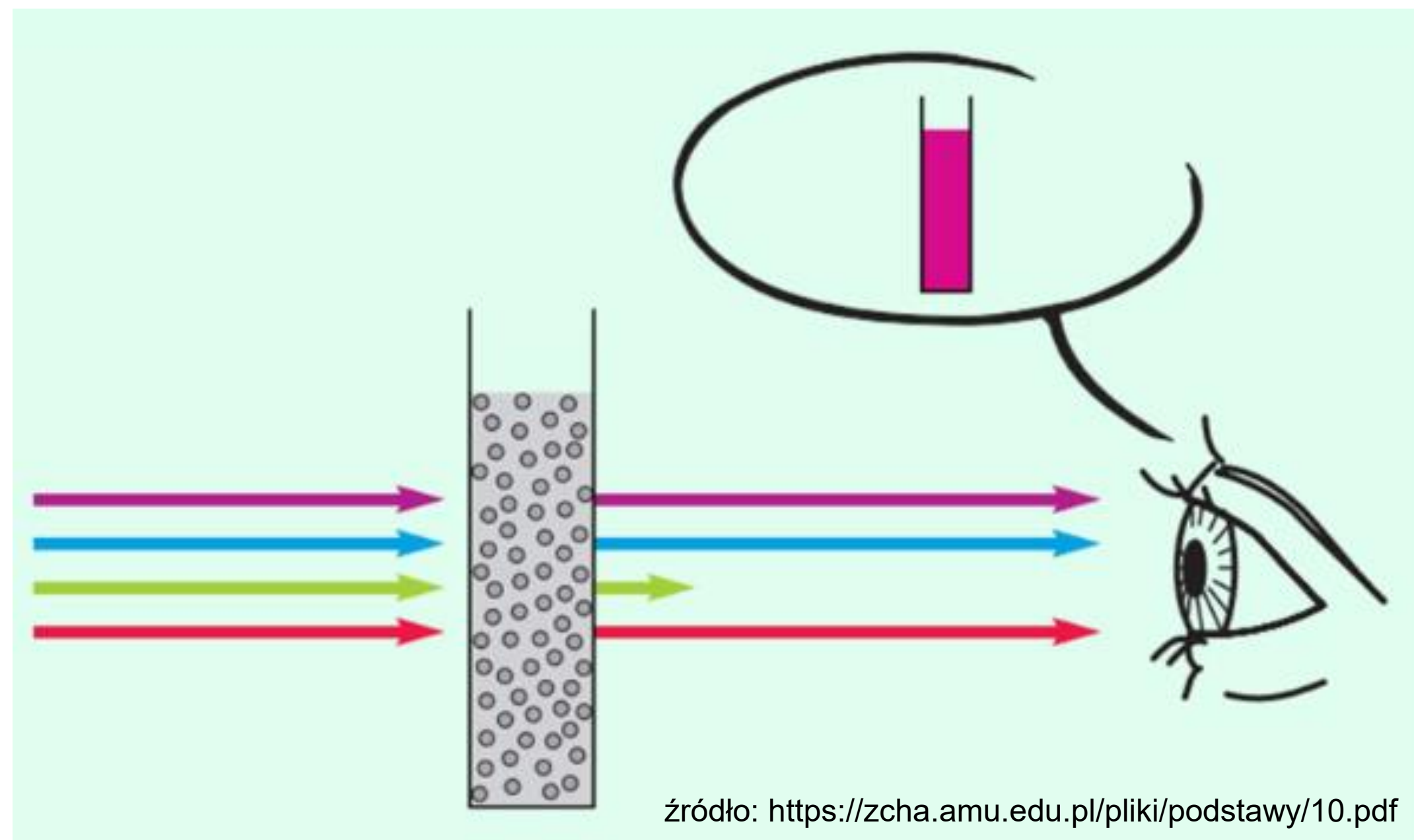


Spektrofotometria UV-Vis to technika, w której do celów analitycznych wykorzystuje się przejścia energetyczne, zachodzące w cząsteczkach, spowodowane absorpcją promieniowania elektromagnetycznego w zakresie **nadfioletu UV** (200-400 nm) i **światła widzialnego Vis** (400-800 nm). Absorpcja promieniowania UV jest możliwa przez **układy chromoforowe (wiązania wielokrotne)**, a obecność grup auksochromowych intensyfikuje efekt absorpcji promieniowania, a także wpływa na położenie pasma.

Metodą tą można oznaczać substancje organiczne (np. węglowodory aromatyczne, aldehydy, ketony, kwasy i aminy) i nieorganiczne (np. SO_2) wykazujące absorpcję w UV oraz związki absorbujące promieniowanie w zakresie Vis, w tym barwne związki organiczne i sole metali (np. KMnO_4 , CuSO_4) oraz substancje, których formy absorbujące promieniowanie uzyskuje się na drodze reakcji chemicznych.

Spektrofotometria w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis)

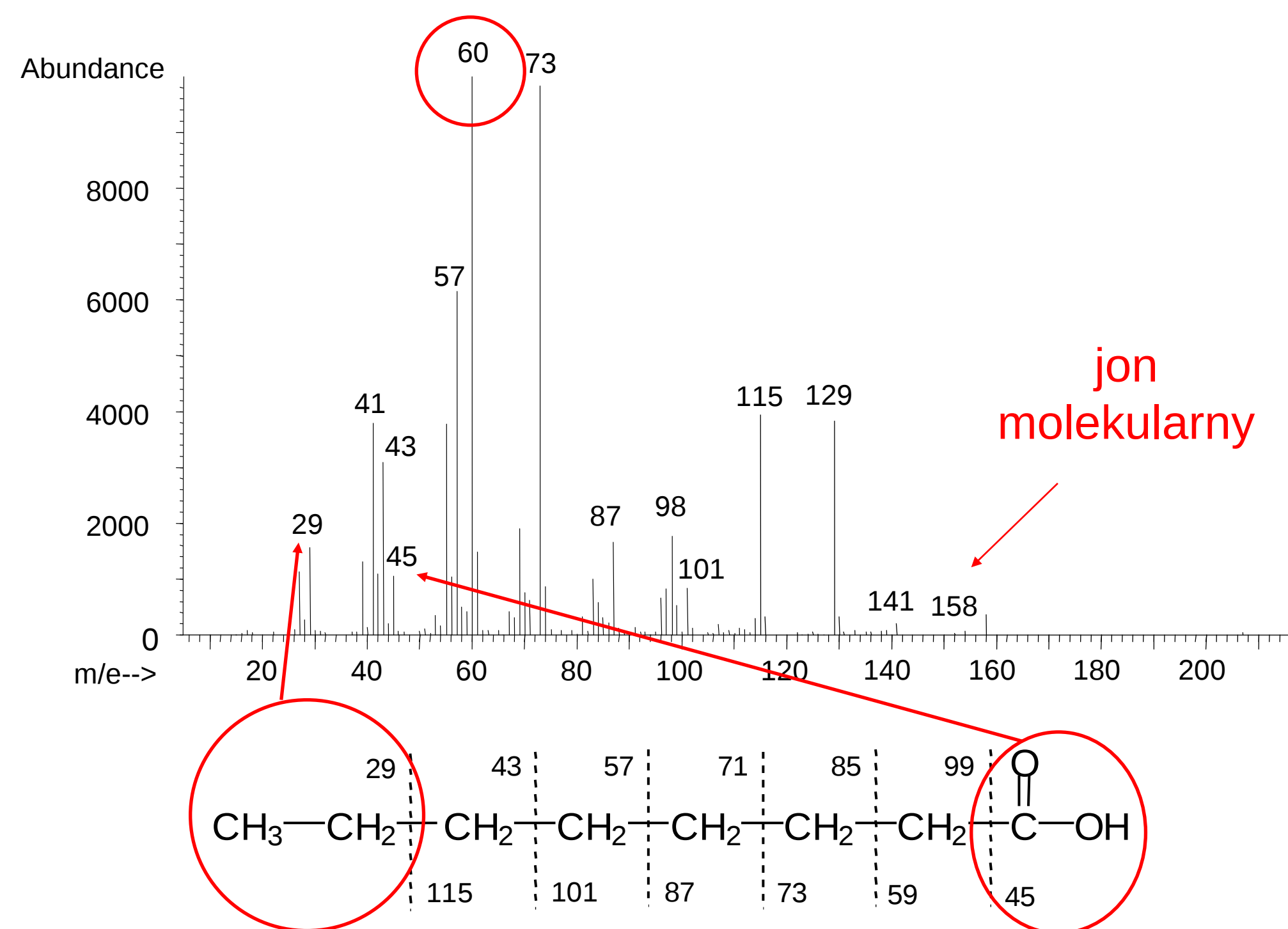
Kolorymetria – porównanie intensywności barwy z intensywnością barwy wzorca



Obserwowany kolor (barwa) substancji jest związany z pochłonięciem przez próbkę części promieniowania z zakresu **światła widzialnego** (długość fali charakterystyczna dla określonej barwy), co powoduje, że obserwuje się barwę dopełniającą (komplementarną). Przykładowo, jeżeli próbka pochłonie promieniowanie o długości charakterystycznej dla barwy żółto-zielonej to obserwator zarejestruje kolor liliowy próbki.

Spektrometria mas (MS)

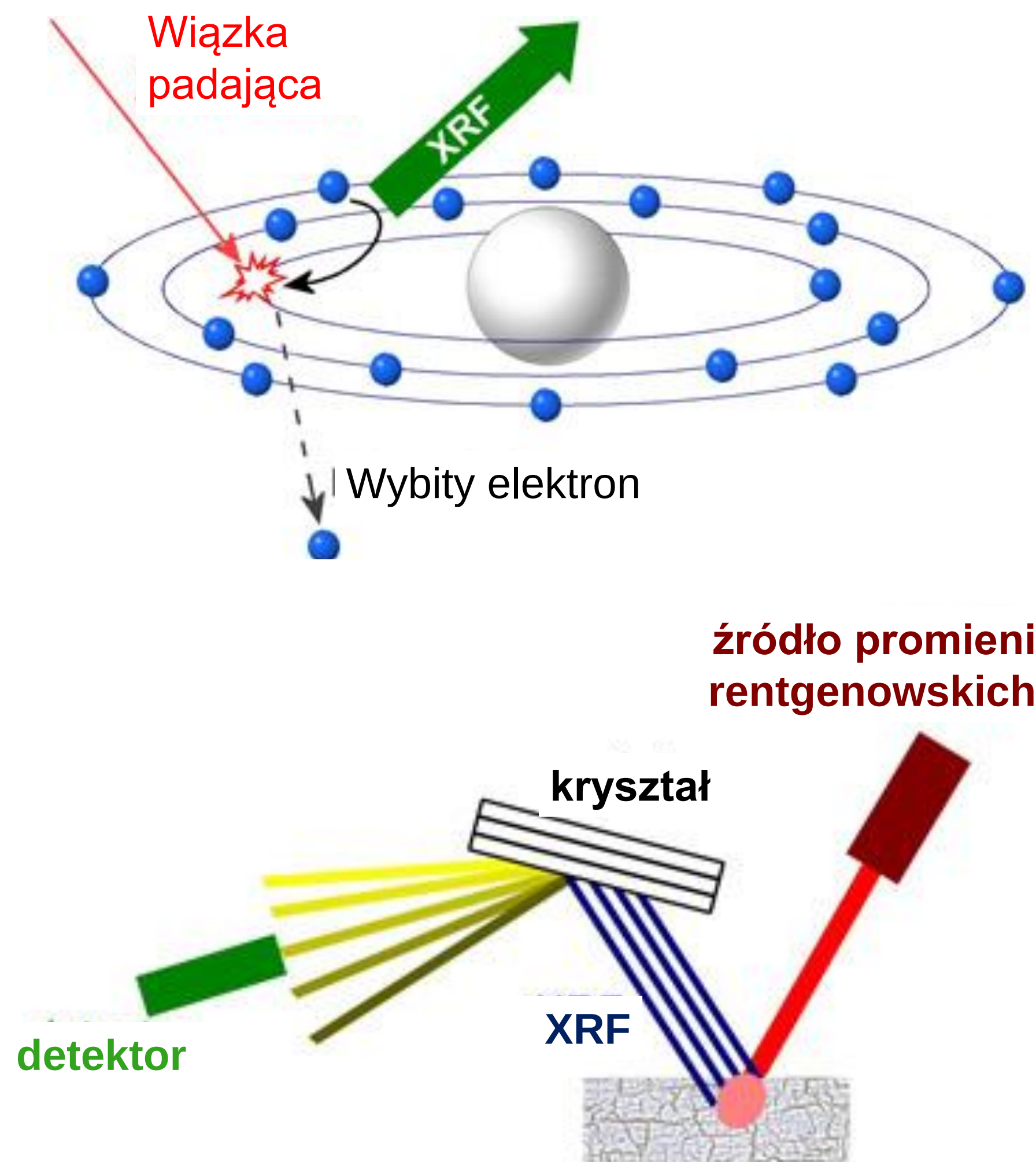
- technika analityczna zaliczana do metod spektroskopowych, której podstawą jest pomiar **stosunku masy do ładunku elektrycznego (m/e)** danego jonu



Spektrometria mas bazuje na odchyłaniu strumienia jonów w polu magnetycznym. Analizowane cząsteczki muszą mieć ładunek elektryczny. W pierwszym etapie analizy badane cząsteczki przeprowadza się w jony. Jonizację próbki można wywołać m.in.: strumieniem elektronów lub jonizacją chemiczną.

Związki organiczne poddane działaniu strumienia elektronów o odpowiedniej energii ulegają rozpadom, z których najprostszy polega na utracie przez cząsteczkę jednego elektronu i utworzeniu **jonu molekularnego**, pojawiającego się w widmie MS przy największych wartościach m/e. Może on ulegać dalszym rozpadom, dając obojętne cząsteczki, rodniki oraz dodatnio naładowane jony fragmentacyjne.

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF)



Spektroskopia fluorescencyjna – rodzaj spektroskopii promieniowania elektromagnetycznego, w której analizuje się fluorescencję próbki wywołaną zazwyczaj światłem ultrafioletowym lub promieniowaniem rentgenowskim.

W celu wyzwolenia promieniowania charakterystycznego dla zawartych w próbce pierwiastków należy stosować promieniowanie X o długości fali, umożliwiającej jonizację najcięższego z poszukiwanych pierwiastków. Zaletami tej techniki są: nieniszczący pomiar, łatwość przygotowania próbki, wysoka precyzja oraz możliwość badania próbek ciekłych i stałych (metale, stopy, proszki).

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF)

**Układ okresowy pierwiastków
identyfikowanych za pomocą XRF**

1																	18
1	2																2
H 1.01																	He 4.00
3	4																10
Li 6.94	Be 9.01																Ne 20.18
11	12																18
Na 22.99	Mg 24.31																Ar 39.95
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 51.99	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.63	As 74.92	Se 78.97	Br 79.90	Kr 83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc 98.91	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.90	Xe 131.29
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs 132.91	Ba 137.33		Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.09	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po [208.98]	At 209.99	Rn 222.02
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr 223.02	Ra 226.03		Rf [261]	Db [262]	Sg [266]	Bh [264]	Hs [269]	Mt [278]	Ds [281]	Rg [280]	Cn [285]	Nh [286]	Fl [289]	Mc [289]	Lv [293]	Ts [294]	Og [294]

Typowe granice wykrywalności:

>1%
Requires Vacuum

>0.1%
With Helium Purge

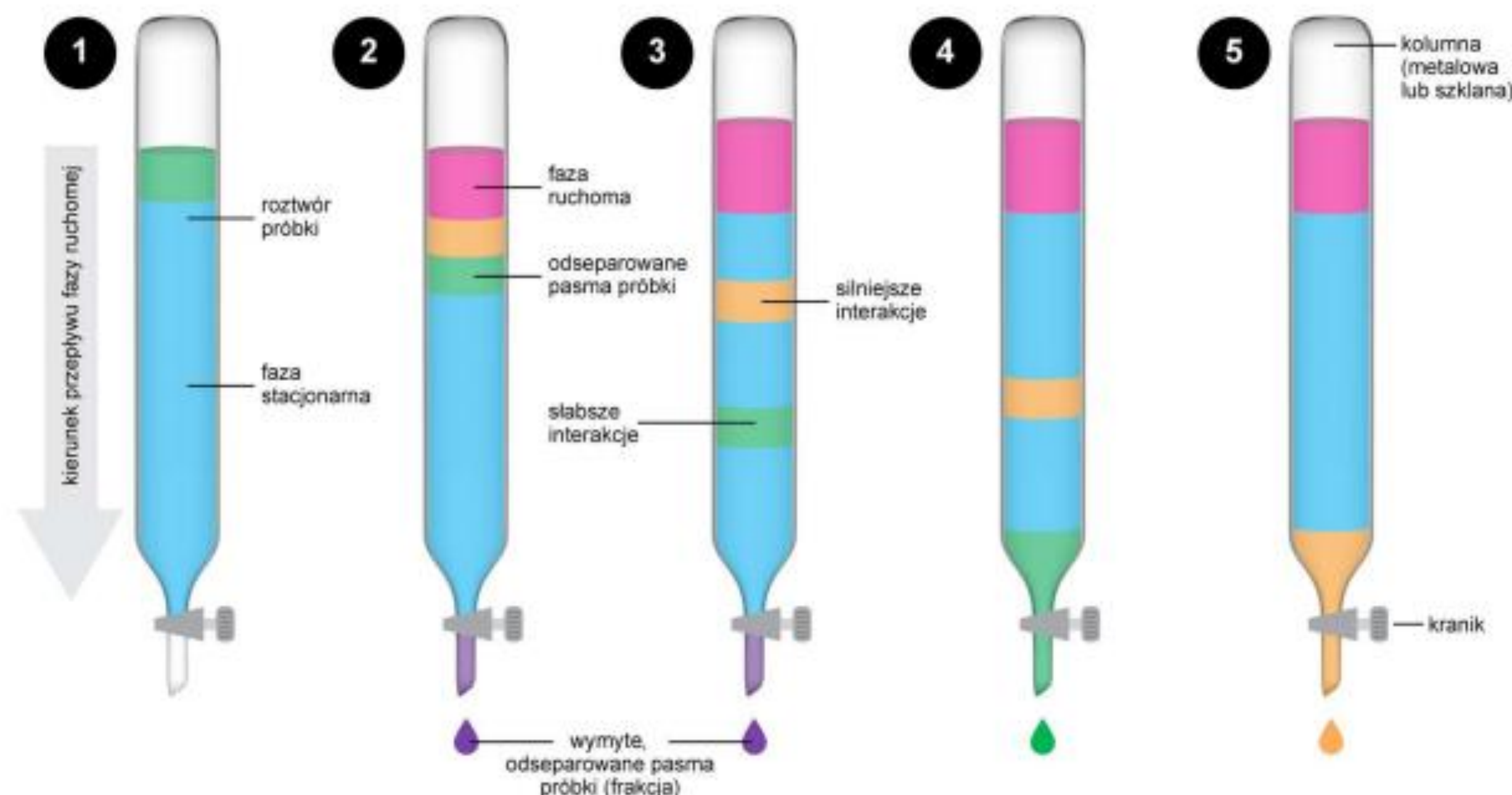
>0.01%
(100ppm)

>0.001%
(10ppm)

Najczęściej XRF wykorzystuje się **do identyfikacji metali**, w tym metali ciężkich oraz promieniotwórczych w badanych próbkach

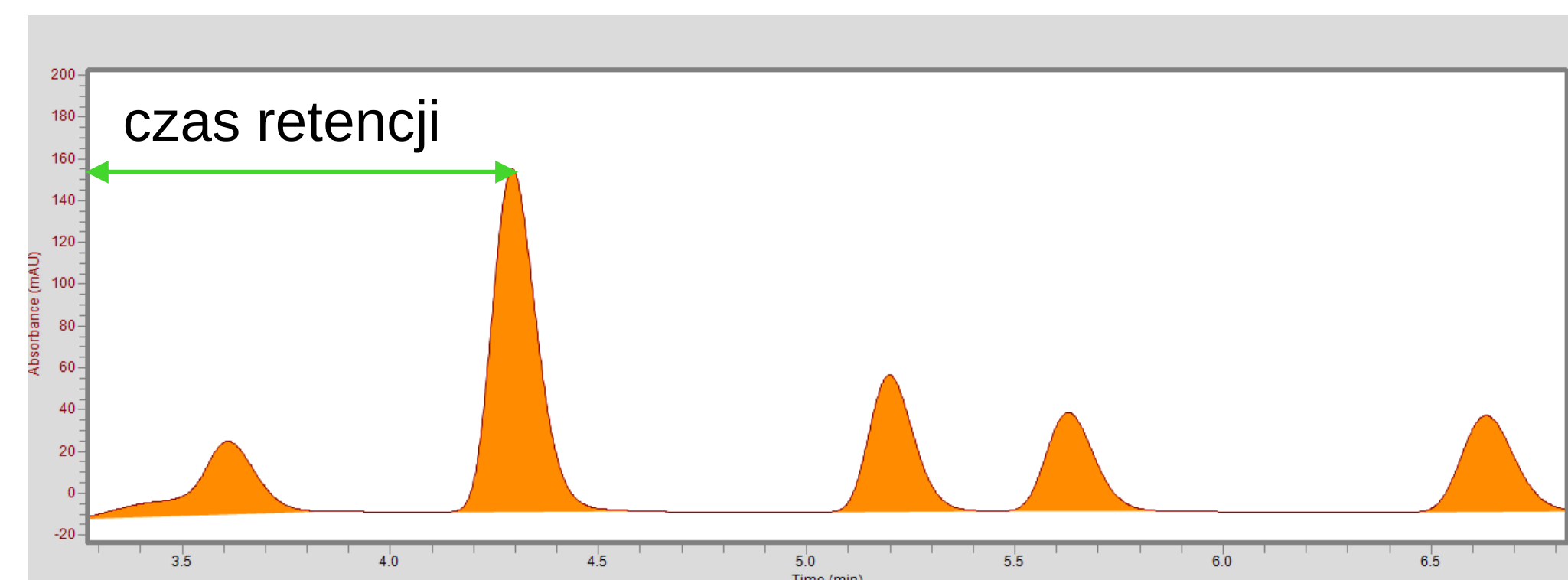
Metody chromatograficzne

Chromatografia jest techniką rozdzielania mieszaniny jednorodnej w wyniku różnego powinowactwa jej składników do **fazy stacjonarnej**. Identyfikowanie poszczególnych składników po ich rozdzieleniu jest realizowane za pomocą odpowiednio dobranych detektorów, których sygnały są przetwarzane na wykres nazywany **chromatogramem**.



Etapy przeprowadzania chromatografii kolumnowej

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.



Chromatogram

Im silniejsze jest oddziaływanie składnika z fazą stacjonarną tym później jest on wymywany przez fazę ruchomą. **Czas retencji** jest większy w przypadku składnika silniej związanego niż w przypadku składnika słabiej związanego z fazą stacjonarną.



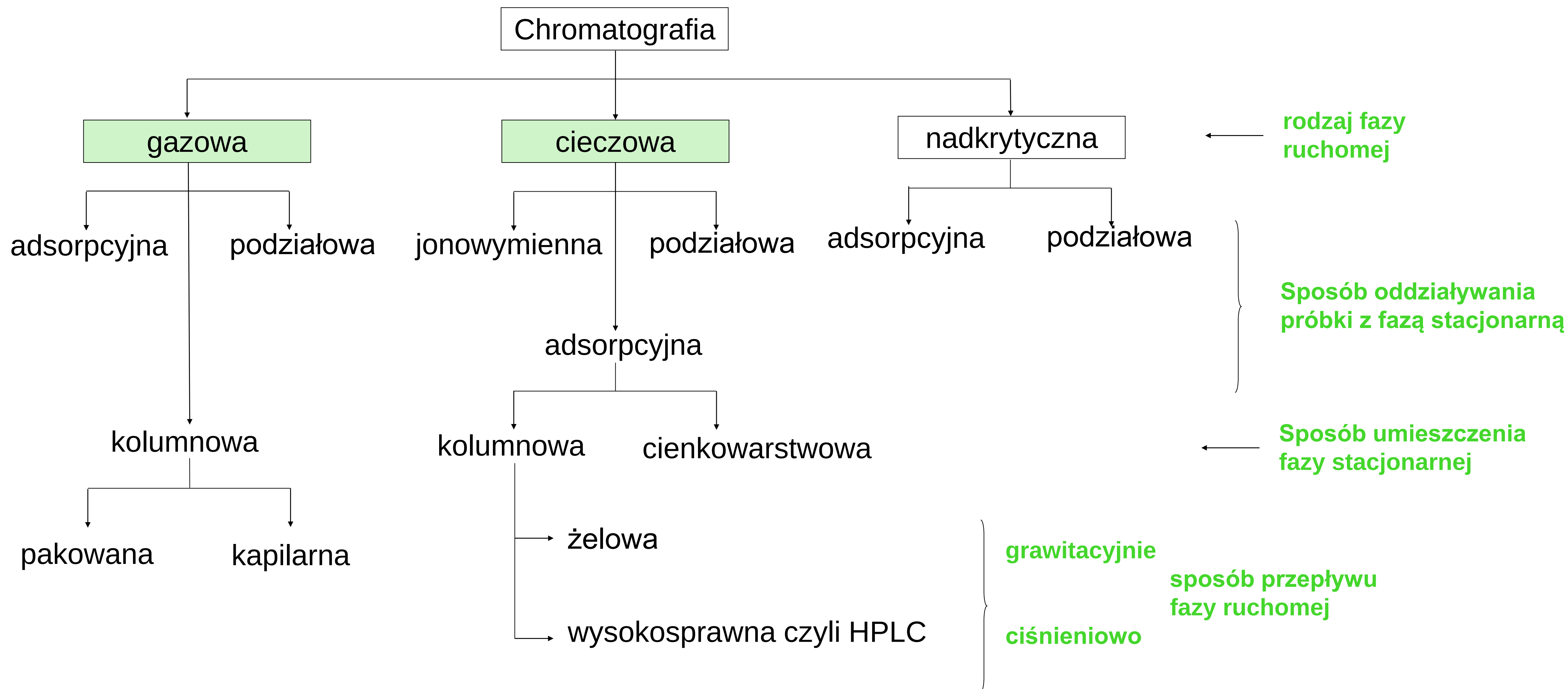
NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ

Łukasiewicz

Metody chromatograficzne – podstawowe pojęcia

- **Chromatogram** – wykres prezentujący zależność wskazań detektora od czasu przepływu fazy ruchomej
- **Czas retencji** – czas od momentu zadozowania próbki do pojawienia się maksimum pików na chromatogramie
- **Faza ruchoma (eluent)** – substancja przepływająca przez złożę fazy stacjonarnej (np. wypełnienie kolumny)
- **Faza stacjonarna** – substancja, najczęściej wypełniająca kolumnę lub naniesiona na ścianki kolumny, ewentualnie naniesiona na podłoże płytki chromatograficznej, z którą oddziałuje rozdzielana próbka
- **Eluat** – substancja wmywana, detektowana jako pik chromatograficzny

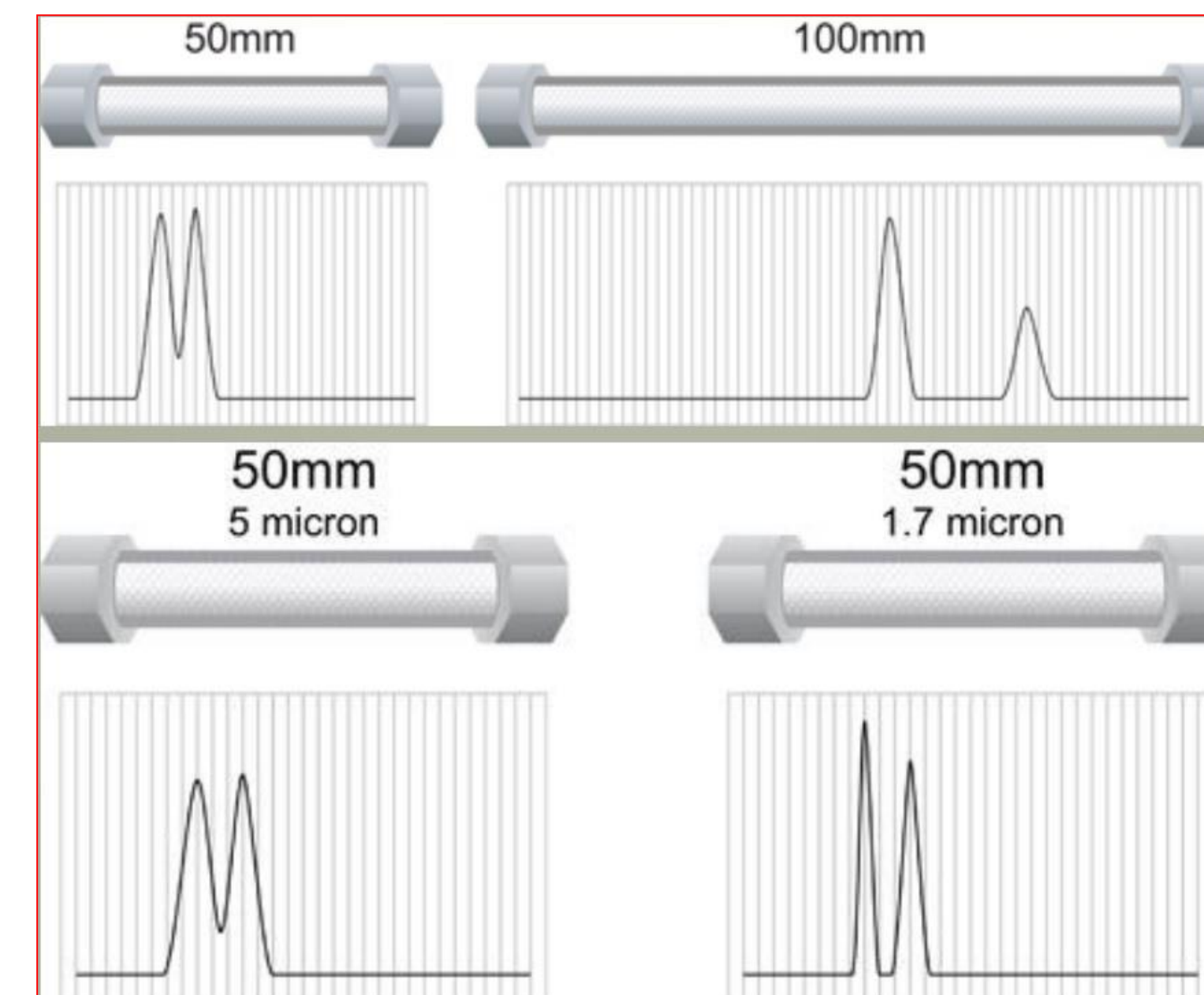
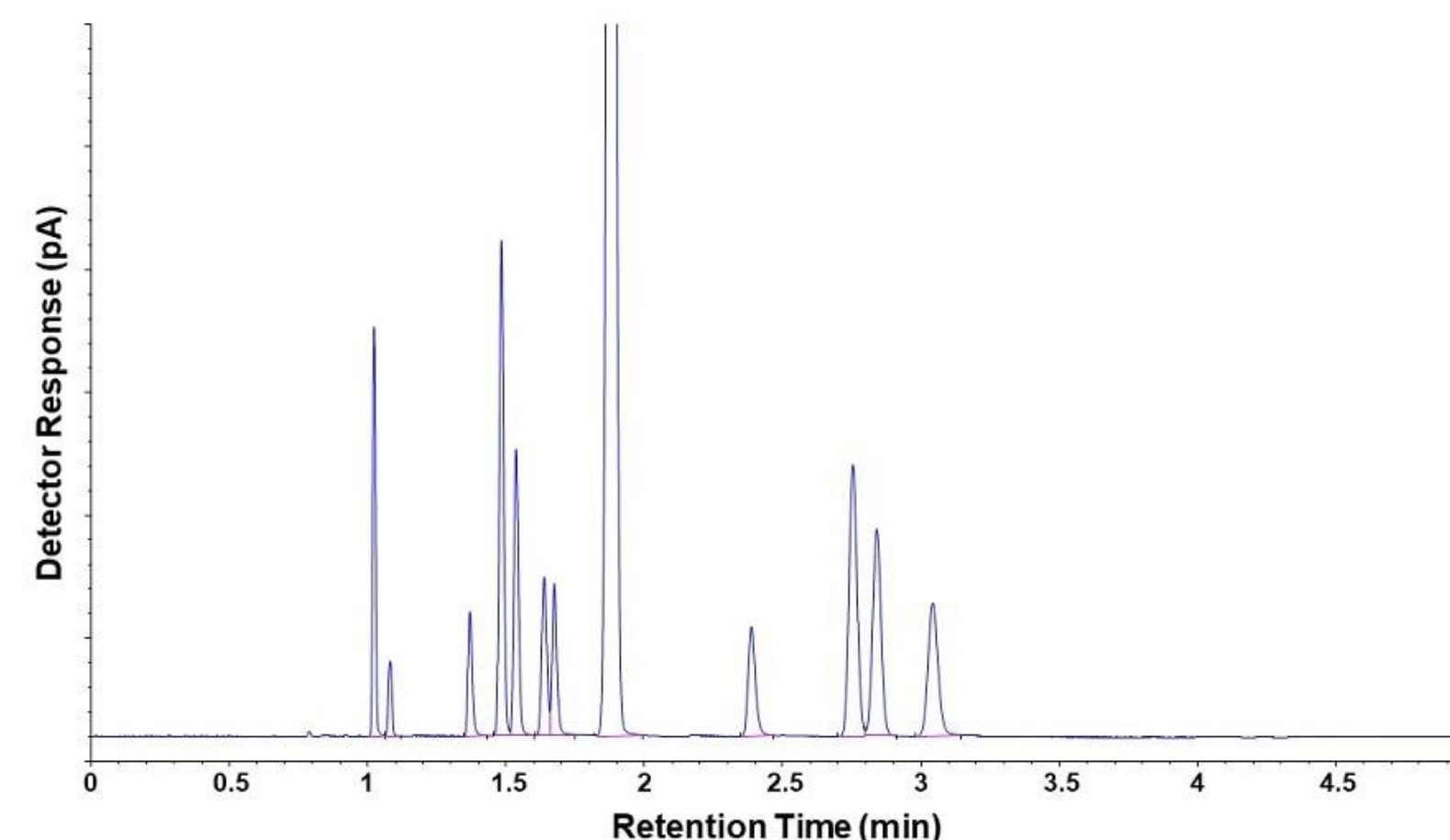
Metody chromatograficzne – klasyfikacja metod



Metody chromatograficzne

Czynniki wpływające na jakość rozdzału chromatograficznego:

- rodzaj fazy stacjonarnej
- długość kolumny
- średnica ziaren wypełnienia
- rodzaj fazy ruchomej
- temperatura pracy kolumny
- przepływ fazy ruchomej



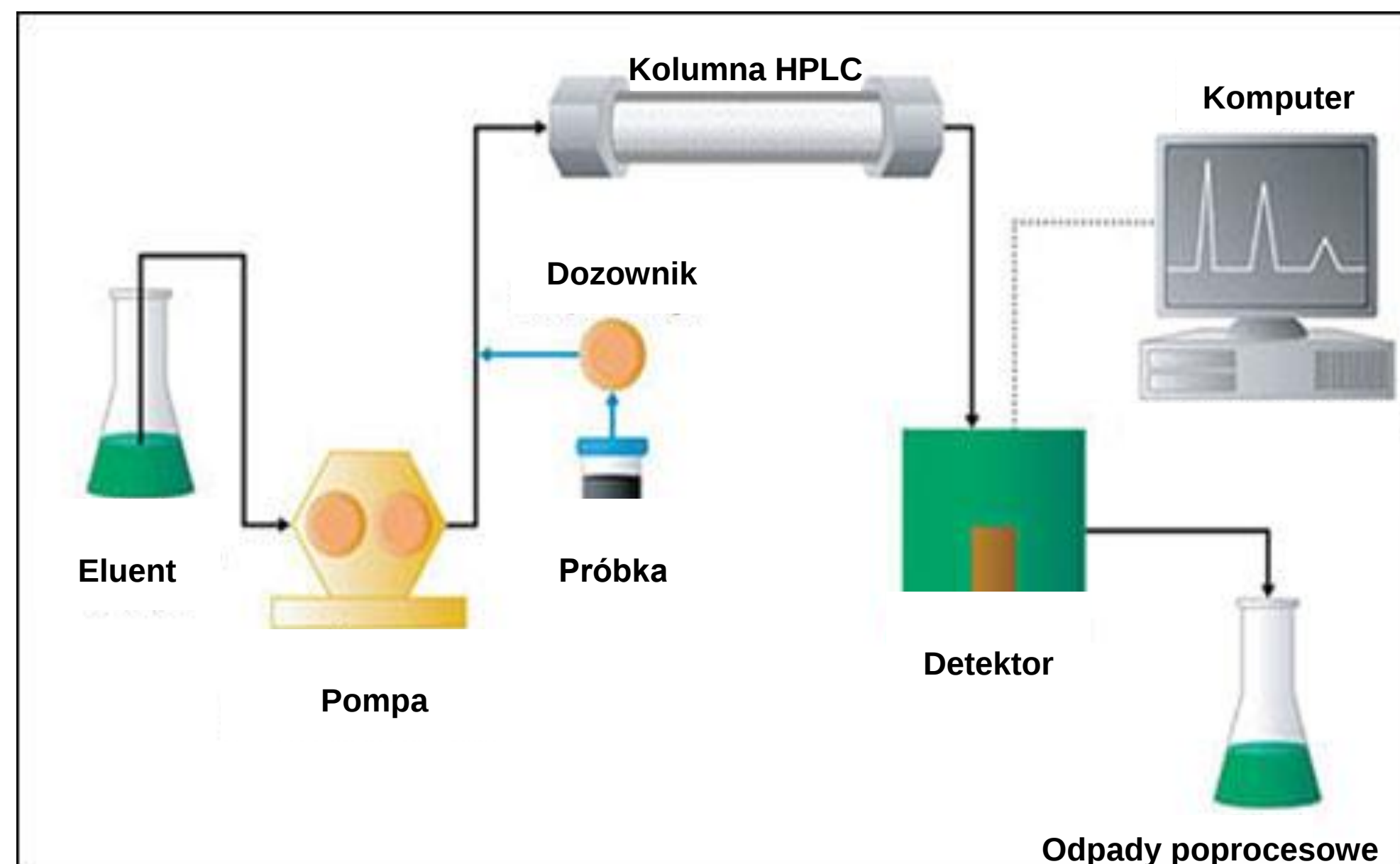
Wpływ długości kolumny oraz średnicy ziaren wypełnienia kolumny na jakość rozdzału chromatograficznego (wydłużenie kolumny poprawia rozdzał chromatograficzny, zmniejszenie średnicy ziaren wypełniających kolumnę prowadzi do poprawy rozdzału chromatograficznego)

Im wolniejszy przepływ fazy ruchomej, tym dłużej próbka przebywa w kolumnie i zazwyczaj poprawia się rozdzał

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)

Chromatografia cieczowa – metoda podziałowa, w której fazą ruchomą jest ciecz (np. woda, acetonitryl, heksan), a fazą stacjonarną sorbenty stałe (np. żel krzemionkowy). W zależności od polarności poszczególnych faz wyróżnia się dwa typy układu elucyjnego:

- **układ odwrócony** – faza ruchoma polarna, faza stacjonarna niepolarna
- **układ normalny** – faza ruchoma niepolarna, faza stacjonarna polarna



n-Heptan	MOC ELUCYJNA	normalny układ faz	↑ odwrócony układ faz
n-Heksan			
Cykloheksan			
Czterochlorek węgla			
Eter izopropylowy			
Chloroform			
Chlorek metylenu			
Eter metylo- <i>tert</i> -butylowy			
Tetrahydrofuran			
Octan etylu			
Trietyloamina			
Acetonitryl			
Dioksan			
<i>tert</i> -Butanol			
n-Butanol			
Izopropanol			
Etanol			
Metanol			
Woda			

Szereg eluotropowy – hierarchizuje rozpuszczalniki według wzrastającej **mocy elucyjnej**. Rozpuszczalnik o wyższej mocy elucyjnej szybciej wymywa poszczególne składniki próbki niż rozpuszczalnik o niższej. Nie zawsze wysoka moc elucyjna jest pożądana, gdyż kilka składników może być wymytych w bardzo podobnych czasach retencji – słaby rozdział.

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)



Sposoby prowadzenia elucji (wymywania):

- **elucja izokratyczna** – skład eluentu jest stały
- **elucja gradientowa** – skład eluentu jest zmienny: dzięki zmianie składu następuje wzrost siły elucyjnej (np. skład eluentu w trakcie rozdzielania zmienia się od 20% do 90% acetonitrylu w wodzie). Stosuje się ją, gdy mieszanina składa się z substancji znacznie różniących się od siebie właściwościami sorpcyjnymi. Zastosowanie elucji gradientowej pozwala na skrócenie czasu analizy przy zachowaniu akceptowalnego rozdziału poszczególnych składników.

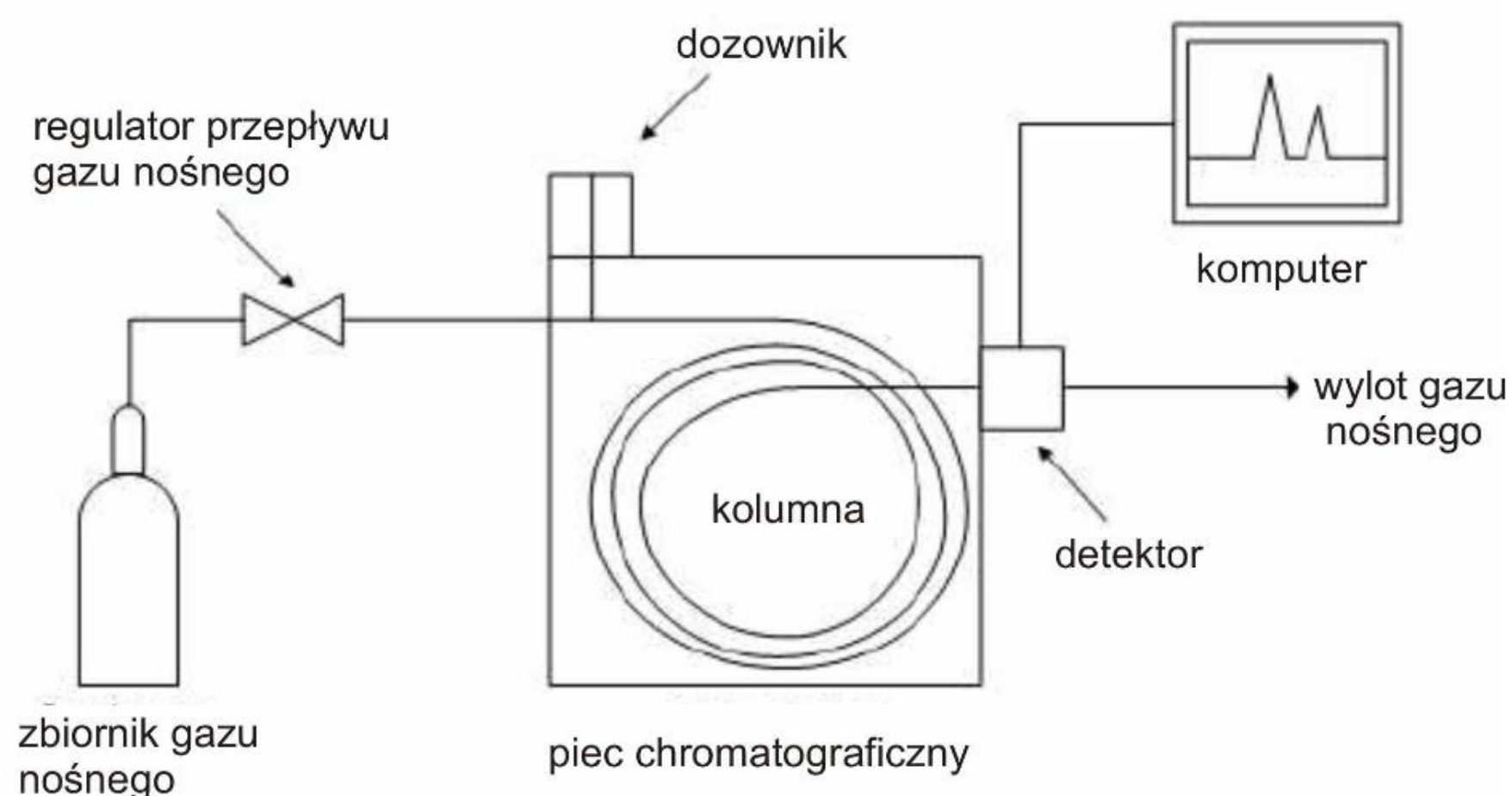
HPLC stosuje się głównie do analiz próbek ciekłych, szczególnie zawierających nielotne związki chemiczne. Skład i budowa chemiczna komponentów rozdzielanej mieszaniny wymaga odpowiedniego wyboru fazy stacjonarnej oraz fazy ruchomej, a także doboru odpowiedniego detektora, w celu identyfikacji rozdzielanych składników.

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)

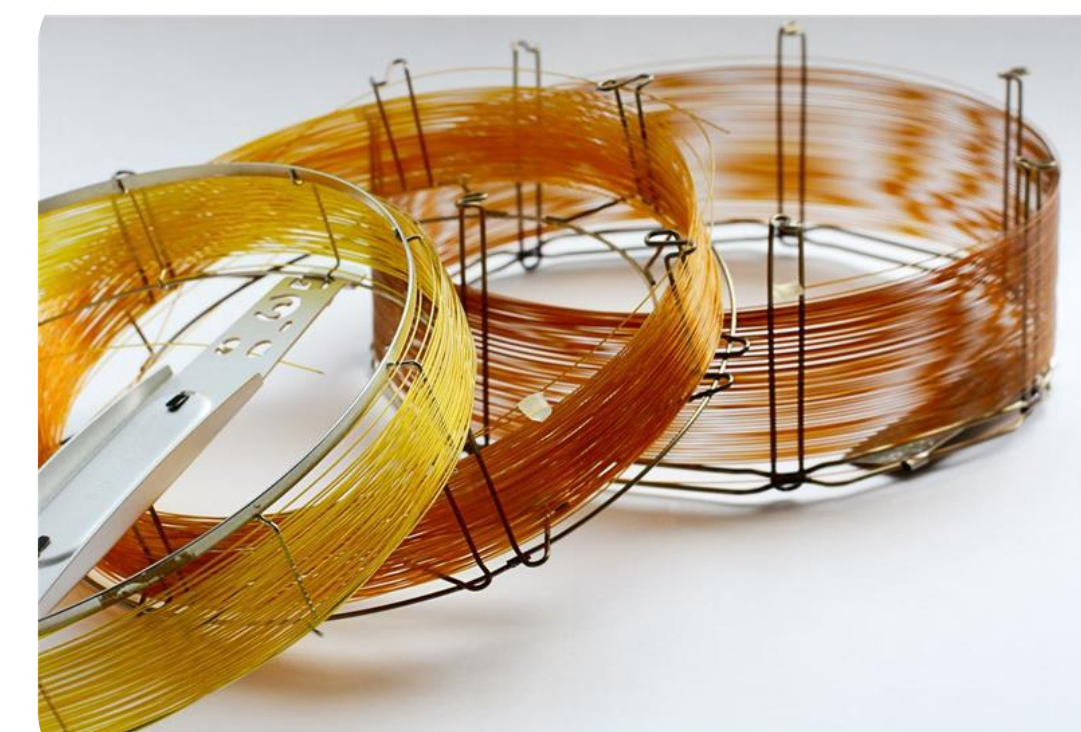
Rodzaj detektora w HPLC	Czułość	Selektywność	Zakres zastosowań	Elucja gradientowa
UV-VIS	Dobra	Dobra	Bardzo szeroki (tylko do próbek zawierających wiązania wielokrotne lub barwnych)	Tak
UV-VIS DAD	Dobra	Bardzo dobra	Bardzo szeroki (tylko do próbek zawierających wiązania wielokrotne lub barwnych)	Tak
Fluorescencyjny	Bardzo dobra	Bardzo dobra	Wąski (tylko do próbek wykazujących fluorescencję po naświetleniu UV)	Tak
Refraktometryczny	Słaba	Dobra	Szeroki (uniwersalny – do każdego rodzaju substancji)	Nie
Elektrochemiczny	Bardzo dobra	Bardzo dobra	Wąski (tylko do substancji, które można zredukować lub utlenić w komórce przepływowej przy udziale przyłożonego potencjału elektrycznego)	Nie
Spektroskopia mas	Dobra	Bardzo dobra	Wąski (próbki muszą ulegać jonizacji; identyfikacja szerokiej gamy substancji przy wykorzystaniu porównania z widmami wzorcowymi)	Tak

Chromatografia gazowa (GC)

Chromatografia gazowa – technika rozdzielania mieszanin substancji lotnych w kolumnie chromatograficznej, w której fazę ruchomą stanowi **gaz nośny** (najczęściej hel, azot, argon), a fazę stacjonarną **wypełnienie kolumny** (najczęściej kolumny kapilarnej). W trakcie procesu rozdzielania każdy ze składników można zidentyfikować (jakościowo) i oznaczyć (ilościowo), stosując odpowiednie wzorce lub techniki spektralne (np. technika MS lub FTIR) umożliwiające identyfikację struktury chemicznej wymywanego składnika



Chromatograf gazowy



Kolumny kapilarne do GC

Chromatografia gazowa (GC)

Możliwości oznaczania składników rozdzielanych mieszanin za pomocą GC jest zależna nie tylko do rodzaju kolumny i warunków termicznych, ale również od zastosowanego **detektora** (jego selektywności i czułości)

Typ detektora w GC	Zasada działania	Zakres zastosowań	Selektywność, czułość
Cieplno-przewodnościowy (TCD)	Zmiana przewodnictwa elektrycznego substancji na skutek pochłonięcia ciepła	Możliwość detekcji substancji organicznych i nieorganicznych (np. woda, tlen, azot)	Detektor uniwersalny, czułość zależy od zast. gazu nośnego
Płomieniowo-jonizacyjny (FID)	Zmiana przewodnictwa elektrycznego substancji na skutek jonizacji podczas spalania w płomieniu wodorowo-powietrznym	Zakres stosowania bardzo szeroki, możliwość wykrywania większości związków org. (oprócz formaldehydu i kwasu mrówkowego)	Detektor uniwersalny, bardzo duża czułość
Foto-jonizacyjny (PID)	Zmiana przewodności elektrycznej substancji na skutek jonizacji pod wpływem promieniowania UV	Zamiennik detektora FID, dodatkowo umożliwia oznaczanie formaldehydu	Detektor uniwersalny, czułość niższa niż FID
Wychwyty elektronów (ECD)	Zmiana przewodnictwa elektrycznego substancji na skutek jonizacji pod wpływem promieniowania emitowanego przez izotop ^{63}Ni	Detekcja śladowych ilości chlorowcopochodnych związków organicznych	Detektor specyficzny, bardzo duża czułość
Spektroskopia mas (MS)	Wyłapywanie przez filtr kwadropolowy cząstek obdarzonych ładunkiem o określonych masach, które powstały podczas fragmentacji cząsteczki pod wpływem bombardowania elektronami lub cząsteczkami gazu i kierowanie ich na fotonowielacz	Możliwość detekcji substancji organicznych ulegających fragmentacji, dostępne są obszerne bazy widm mas, które można wykorzystać podczas identyfikacji	Detektor uniwersalny, bardzo duża czułość

Ocena rodzaju zagrożenia na podstawie przeprowadzonych badań

- **Oznaczanie gęstości** (np. metodą areometryczną lub porównawczą w odniesieniu do wody) – substancje lżejsze od wody będą unosić się na jej powierzchni i mogą ograniczać dostęp tlenu do zbiorników wodnych (zagrożona flora i fauna zbiornika), w przypadku pożaru następuje szybkie rozprzestrzenianie się ognia, substancje o gęstości większej od wody będą opadały na dno zbiornika, co utrudnia ich zbieranie i pozwala na wymywanie szkodliwych substancji do wód.
- **Pomiar pH** (np. za pomocą pasków wskaźnikowych) – pozwala na ocenę zagrożenia np. oparzeniami chemicznymi, rozpuszczaniem substancji obecnych w środowisku, ograniczenie funkcji życiowych ze względu na zmianę pH środowiska dla organizmów żywych (stężone kwasy powodują poparzenia, są często silnie higroskopijne i żrące, mocne zasady powodują trudno gojące się oparzenia).
- **Określanie zapachu** (np. metodą organoleptyczną) – mogą być wyczuwalne charakterystyczne zapachy dla gazów szkodliwych lub toksycznych (amoniak, chlor, ditlenek siarki, siarkowodór, cyjanowodór) lub substancji organicznych (aceton, kwas masłowy, octan etylu, benzen, toluen).

Ocena rodzaju zagrożenia na podstawie przeprowadzonych badań

- **Identyfikacja pierwiastków** (np. metodą XRF) – określenie obecności **pierwiastków toksycznych** (metale ciężkie – ołów, arsen, kadm, rtęć, tal, chrom), **pierwiastków promieniotwórczych** (uran, tor, polon, rad, pluton), pierwiastków reagujących z wodą z wydzieleniem **palnego wodoru i dużych ilości ciepła** (sód, lit, potas, magnez).
- **Identyfikacja struktury chemicznej** (np. metodą FTIR lub MS, a w przypadku mieszanin również sprzężonymi technikami spektralnymi i chromatograficznymi) – uzyskane widma mogą zostać porównane z widmami z baz danych, co **pozwala na identyfikację substancji: toksycznych** (np. substancje ropopochodne - węglowodory alifatyczne; rozpuszczalniki organiczne – np. benzen, toluen, aceton; pestycydy – np. związki chlorowcopochodne takie jak: aldryna, heptachlor, metoksychlor; wycofane z użytku ciecze elektroizolacyjne – PCB czyli polichlorowane bifenyle); **palnych** (np. węglowodory alifatyczne i aromatyczne, alkohole, eter); **rakotwórczych** (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, benzen, azbest czyli krzemiany magnezu).

Szkolenie zostało dofinansowane ze środków NFOŚiGW
w ramach programu priorytetowego nr 7.2.1
„Edukacja ekologiczna Część 1. Edukacja ekologiczna na lata 2021-2025”



Niniejszy materiał został opublikowany dzięki dofinansowaniu
Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Za jego treść odpowiada wyłącznie
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji