

MÈTODES CROMATOGRÀFICS

LLICENCIATURA DE QUÍMICA

EXAMEN FINAL

1a convocatòria

2on semestre

Curs 2005-2006

Nom: COGNOMS:

1. Explica, breument, quines etapes són determinants en la cinètica d'un procés de separació d'un ió a altes concentracions (aproximadament 0.5 M), mitjançant una resina d'intercanvi iònic. Quins factors farien augmentar la velocitat d'aquest procés de separació? **[1 punt]**
2. En una cromatografia de gasos: **[1.5 punts]**
 - a) Quins tipus de columnes s'utilitzen? Compara-les.
 - b) Quin control de temperatura es realitza en la zona d'injecció de la mostra? I en la columna cromatogràfica?
 - c) Explica el funcionament del detector de captura d'electrons (ECD). Indica per quin tipus de mostra és més adient.
 - d) Actualment, existeixen en el mercat diversos espectròmetres de masses dissenyats específicament com a detectors de cromatografia de gasos. Aquests espectròmetres, ¿es poden considerar detectors universals o detectors selectius? Raona-ho.
3. Es volen separar compostos aromàtics apolars mitjançant HPLC, emprant una fase lligada que conté grups octadecil, $(-\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, units covalentment a partícules de sílice. **[1 punt]**
 - a) Inicialment l'eluent assajat és una barreja metanol:aigua, amb una concentració de metanol del 65% en volum; ¿com es veurien afectats els temps de retenció dels analits si utilitzéssim com eluent metanol:aigua, amb una concentració de metanol del 99% en volum? Raona-ho.
 - b) S'injecta una mostra que conté àcid octanoic i 1-aminooctà en la columna anterior, fent servir com a eluent metanol:aigua, amb una concentració de metanol del 20% en volum, i ajustant el pH de la fase mòbil a 3.0 amb HCl. Quin compost s'espera que elueixi primer? Raona-ho.
Dades: àcid octanoic $\text{pK}_a = 4.9$ 1-aminooctà $\text{pK}_b = 3.4$
4. Per a separar els ions Mg^{2+} , Ca^{2+} i Sr^{2+} d'una mostra aquosa s'utilitza un cromatògraf iònic, que conté una columna separadora i una columna supressora; com a fase mòbil es fa servir una dissolució aquosa d'àcid clorhídric. **[1 punt]**
 - a) Quina funció té la columna supressora?
 - b) Què hi ha dins de la columna supressora?
 - c) Què podríem fer, en aquest procés cromatogràfic, per a no tenir que utilitzar la columna supressora?
5. Una mescla d'hidrocarburs aromàtics policíclics es poden separar per cromatografia de fluids supercrítics (SFC), emprant una detecció per fluorimetria. **[1 punt]**
 - a) Què és un fluid supercrític?
 - b) Quina fase mòbil s'utilitza habitualment en SFC? Per què?
 - c) Quina utilitat té efectuar un gradient de pressió (a temperatura i cabal constants) en aquest tipus de cromatografia?

6. En una electroforesi capil·lar: **[0.5 punts]**
- a) Raona quin serà l'ordre d'elució dels ions bromur, clorur i fosfat en una electroforesi capil·lar de zona, emprant un capil·lar de sílice no tractat i un tampó de pH =9.0.
Dades. Àcid fosfòric $pK_{a1}=2.2$ $pK_{a2}=7.2$ $pK_{a3}=12.2$
Injecció: ànode Detecció: càtode
- b) Es poden separar dues molècules neutres mitjançant electroforesi capil·lar de zona?
Raona-ho.
7. Què s'entén per "límit d'exclusió" i "límit de penetració" en la cromatografia d'exclusió molecular?
[0.5 punts]
8. La concentració de residus de pesticides en productes agrícoles, com per exemple en les taronges, es pot determinar per cromatografia de gasos - espectrometria de masses (GC-MS). Els residus de pesticides s'extreuen de la mostra emprant clorur de metilè i les concentracions de pesticides extrets es concentren evaporant el clorur de metilè fins un volum més petit. Pel calibratge s'utilitza antracè-d₁₀ com a patró intern. Per a determinar la concentració del pesticida d'heptaclor epòxid en taronges, es tritura una mostra de 50.0 g de pell de taronja i es realitza l'extracció del pesticida amb 50.00 ml de clorur de metilè. Després d'eliminar les matèries insolubles per filtració, es redueix el volum de la dissolució per evaporació, s'addiciona una quantitat coneguda d'antracè-d₁₀ i es dilueix amb clorur de metilè fins a 10.00 ml en un matràs aforat. S'injecta una alíquota d'aquesta dissolució en el cromatògraf de gasos i es troben els següents valors: $Area_{\text{pesticida}} = 81$ i $Area_{\text{antracè-d}_{10}} = 750$. Un conjunt de dissolucions patró, tots ells contenen la mateixa quantitat d'antracè-d₁₀ que la mostra, s'injecten en el cromatògraf i s'obtenen els valors mostrats a la taula. Calcula la concentració d'heptaclor epòxid en les taronges, expressada en nanograms per gram (ppb). **[1 punt]**

CALIBRATGE		
Concentració d'heptaclor epòxid (µg/l)	$Area_{\text{pesticida}}$	$Area_{\text{antracè-d}_{10}}$
20	48	738
60	114	744
200	482	756
500	1167	751
1000	2408	753

9. Katz, Ogan i Scott varen publicar l'any 1983, a la revista *Journal of Chromatography A*, un estudi sobre la influència de la velocitat de la fase mòbil en l'eficàcia d'una columna empaquetada amb sílice, en una cromatografia líquid-sòlid. A la taula es mostren els resultats experimentals en injectar una mateixa quantitat d'acetat de benzil dissolt en hexà. **[0.75 punts]**
- a. Calcula la velocitat òptima de la fase mòbil, per aconseguir la màxima eficàcia del sistema cromatogràfic.
- b. En quina de les tres velocitats de fase mòbil assajades és més important la difusió longitudinal? Raona-ho.

RESULTATS EXPERIMENTALS	
Velocitat de la fase mòbil (cm/s)	Alçada de plat (cm)
0.03	0.0042

0.25	0.0023
0.60	0.0032

10. La constant de distribució (K) de l'àcid butanoic entre els dissolvents aigua i benzè val 3, a 25°C. Agafem 100.0 ml d'una dissolució aquosa 0.100 M d'àcid butanoic i s'efectua una extracció amb 25.0 ml de benzè. **[0.75 punts]**
- Quina quantitat (en grams) d'àcid butanoic s'ha extret, si el pH de la fase aquosa és de 4.00?
 - L'extracció aniria millor, igual o pitjor, si el pH de la fase aquosa fos 10.00? Raona-ho qualitativament.
 - Quina quantitat total d'àcid butanoic hauríem extret (en grams) si fem 3 extraccions a pH=4, emprant sempre 25.0 ml de benzè?

Dades: àcid butanoic $pK_a = 5.0$ massa molecular: 88

11. Par a separar una mescla de tres soluts A, B i C, s'utilitza un sistema cromatogràfic amb les següents característiques:

volum mort = 10 ml; cabal = 4ml/min; volum fase estacionària = 5 ml

Calcula:

- El temps de retenció ajustat de cada solut.
- La eficàcia que hauria de tenir la columna cromatogràfica (expressada com a nombre de plats), per aconseguir que transcorrin 24 s des de que acaba d'eluir el solut A i comença a eluir el solut B.
- La resolució aconseguida entre els soluts A i B i entre els soluts B i C. Comenta aquestes resolucions.
- Quina hauria de ser l'eficàcia de la columna per que no hi hagués cap solapament de bandes ?

Dades: Coeficients de distribució (D) $D_A=0.4$; $D_B=1.0$; $D_C=1.2$

[1 punt]