

Газовая хроматография

- **Высокая разделительная способность:** по своим возможностям анализа многокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет конкурентов. Ни один другой метод не позволяет анализировать фракции нефти, состоящие из сотен компонентов, в течение одного часа.

- **Универсальность:** разделение и анализ самых различных смесей – от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с температурой кипения до 500 С и выше. В нефтехимической и газовой промышленности 90–100 % всех анализов можно выполнять методом газовой хроматографии.

- **Высокая чувствительность:** высокая чувствительность метода обусловлена тем, что применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять концентрации 10^{-8} – 10^{-9} мг/мл. Используя методы концентрирования и селективные детекторы, можно определять

Газовая хроматография

- **Экспрессность** газовой хроматографии подчеркивается тем, что продолжительность разделения в большинстве случаев составляет 10–15 минут, иногда при разделении многокомпонентных смесей 1–1.5 часа. Однако за это время анализируется несколько десятков или сотен компонентов. В некоторых специальных случаях время разделения может быть меньше одной минуты.
- **Легкость** аппаратного оформления: газовые хроматографы относительно дешевы, достаточно надежны, имеется возможность полной автоматизации процесса анализа.
- **Малый размер пробы**: газовая хроматография по существу метод микроанализа, поскольку для анализа достаточно пробы в десятые

Газовая хроматография

Хроматографы



- Хроматограф “Кристалл2000М”
- Количество детекторов – с 2008 г. выпускаются сменные модули с одним или двумя детекторами
- Количество испарителей - до двух
- Достоинства: характеризуется высокой скоростью нагрева и охлаждения термостата колонок
- Программное обеспечение – “Хроматэк - Аналитик”

Газовая хроматография

Хроматографы



“Хроматэк Кристалл5000” (исп. 1 и 2)

Исп.1 Встроенная клавиатура, управление без персонального компьютера

Количество детекторов – до четырех

Количество испарителей - до трех

Особенности прибора:

- Электронное регулирование расхода и давления газов;
- Объемный термостат, достаточный для размещения любых колонок;
- Свободный доступ к устройствам при техническом обслуживании;
- Широкие возможности модернизации.



Газовая хроматография

Хроматографы



- Хроматограф “Кристаллюкс - 4000М”
- Количество детекторов – до трех
- Объем термостата позволяет разместить до 4-х насадочных или до двух капиллярных колонок
- Идентификация до 1000 соединений
- Программное обеспечение – “NetChrome 2.0”

Газовая хроматография

Хроматографы



- ▣ **Хроматограф “Цвет - 800”**
- ▣ Количество детекторов – до шести
- ▣ Программное обеспечение “Цвет – Аналитик”

Газовая хроматография

Хроматографы



- ▣ Хроматограф “Хромос ГХ - 1000”
- ▣ Количество детекторов – до трех
- ▣ Определение экотоксикантов в объектах окружающей среды (вода, почва, воздух), продуктах питания: пестицидов, непредельных и ароматических углеводородов, диоксинов, фенолов и др. веществ.
- ▣ Программное обеспечение “Хромос 2.3”

Газовая хроматография

Хроматографы



- Портативный газовый хроматограф “ФГХ - 1”
- Используется передвижными и стационарными лабораториями
- 69 анализируемых веществ: предельные и непредельные углеводороды, спирты, простые и сложные эфиры, ароматические углеводороды, сероуглерод и др.
- Детектор ФИД

Газовая хроматография

Хроматографы



- Clarus 600 GC
- ПеркинЭлмер
Швеция

- Acme 6100 Gas
- Young Lin Instrument
Корея

Газовая хроматография

Схема газового хроматографа



- ▣ 1 — источник газа-носителя (подвижной фазы);
- ▣ 2 — регулятор расхода газа носителя;
- 3 — устройство ввода пробы;
- 4 — хроматографическая колонка в термостате;
- ▣ 5 — детектор;
- 6 — электронный усилитель;
- 7 — регистрирующий прибор (самописец, компьютер);
- 8 — расходомер.

Газовая хроматография

Особенности газового хроматографа

- Поток газа обеспечивается избыточным давлением газового баллона;
- Для получения воспроизводимых результатов – поток газа-носителя должен поддерживаться постоянным;
- Давление устанавливается с помощью крана-редуктора; измеряется манометром;
- Для измерения скорости потока используется ротаметр (или мыльно-пузырьковый измеритель);
- Для набивных колонок скорость газа носителя: 25-150 мл/мин, для капиллярных: 1-25 мл/мин.

Газовая хроматография

Особенности газового хроматографа

- Пробы газообразных веществ вводятся в поток газа-носителя непосредственно (объем пробы до 20 мкл);
-
- Жидкие и твердые пробы предварительно испаряют в инжекторном испарителе;
- Медленный ввод пробы приводит к широким пикам;
-
- При использовании набивных колонок – объем пробы 0,5-20 мкл;
- для капиллярных колонок – до 0,001 мкл;
- Температура испарителя – на 50°С выше температуры кипения наименее летучего компонента анализируемой смеси.

Газовая хроматография

Влияние различных факторов на хроматографическое разделение веществ

- ▣ • Газ-носитель
- ▣ • Объем разделяемой смеси и условия ввода ее в колонку
- ▣ • Материал, размеры и форма колонки
- ▣ • Твердый носитель
- ▣ • Неподвижная жидкость
- ▣ • Адсорбент
- ▣ • Температура

Газовая хроматография

Газ-носитель

■ Требования :

1. Инертность к разделяемым веществам.

Например, не рекомендуется использовать водород для элюирования ненасыщенных соединений в условиях, допускающих возможность гидрирования.

■ 2. Малая вязкость газа для поддержания небольшого перепада давлений в колонке.

■ 3. Коэффициент диффузии компонента в газе-носителе должен иметь оптимальное значение, определяемое механизмом размытия полосы.

Последние два условия противоречат друг другу, и выбор элюента определяется конкретной задачей анализа.

Газовая хроматография

Газ-носитель

- ▣ **4. Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора.**
- ▣ **5. Доступность.**
- ▣ **6. Взрывобезопасность.**
- ▣ **7. Газ-носитель должен быть достаточно чистым.**

Особенно важно при анализе примесей.

Газовая хроматография

Газ-носитель

- Обычно используют азот, гелий, аргон, диоксид углерода, воздух, водород.

- | Газ | Окраска баллона | Цвет надписи с названием газа |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|
| <u>Азот</u> | Черный | Желтый |
| <u>Водород</u> | Темно-зеленый | Красный |
| <u>Гелий</u> | Коричневый | Белый |
| <u>Аргон</u> (техн.) | Чёрный | Синий |
| <u>Аргон</u> (чист.) | Серый | Зелёный |
| <u>Кислород</u> | Голубой | Чёрный |

Газовая хроматография

Газ-носитель

- Значения динамической вязкости ($\text{Па}\cdot\text{с}\cdot 10^{-7}$) различных газов при 298 К и $1,013\cdot 10^5$ Па:

Азот	177,5	Диоксид углерода	148,6
Аргон	225,0	кислород	205,9
Воздух	183,7	метан	111,0
Гелий	197,0		

Газовая хроматография

Газ-носитель

- ▣ **Азот** доступен, используют в хроматографах с различными детекторами.
- ▣ Коэффициент диффузии веществ в нем \approx в 4 раза меньше, чем в водороде, что позволяет получать более узкие пики, если лимитирующей стадией является продольная диффузия.
- ▣ Безопасен.
- ▣ **Недостатки:** значительная вязкость (по сравнению с водородом) и низкая теплопроводность (что не позволяет добиться высокой чувствительности катарометра).

Газовая хроматография

Газ-носитель

- ▣ **Гелий** – безопасен, теплопроводность немного меньше водорода.
- ▣ **Недостатки:** высокая стоимость.
- ▣ **Аргон.** Вредны примеси органических веществ, кислорода, азота и воды, при содержании которых $>0,1\%$ чувствительность ионизационного детектора существенно понижается.
- ▣ Вязкость аргона несколько выше вязкости остальных газов, но в приборах с ионизационными детекторами, как правило, установлены короткие насадочные колонки, и этот недостаток не сказывается на эффективности.

Газовая хроматография

Газ-носитель

- ▣ **Диоксид углерода** применяют при работе под давлением, в том числе в сверхкритической области.
- ▣ Рекомендуется применять диоксид углерода, получаемый из баллона, заполненного сухим льдом.
- ▣ **Воздух** удобно применять на технологических установках, где нет азотных линий.
- ▣ Необходим при работе на хроматографах с термохимическими и пламенными детекторами.
- ▣ *Недостатки* аналогичны недостаткам азота. Кроме того, кислород воздуха способен окислять как неподвижную фазу, так и компоненты анализируемой пробы.

Газовая хроматография

Газ-носитель

- ▣ **Водород** имеет малую вязкость, что позволяет использовать его с длинными колонками.
- ▣ Он предпочтительнее, когда размытие полосы определяется динамической диффузией или внешнедиффузионной массопередачей.
- ▣ Чувствительность катарометра повышается.
- ▣ *Недостатки:* взрывоопасен.

Газовая хроматография

- ▣ Очистка газа-носителя от примесей (воды, кислорода, органических примесей):
 - ▣ пропускание его через осушительную колонку, заполненную силикагелем, и колонки, заполненные молекулярными ситами и активированным углем.
 - ▣ Для очистки гелия используют молекулярные сепараторы, мембраны или низкотемпературную очистку.
 - ▣ Для удаления кислорода из газа-носителя чаще всего используют катализаторы, содержащие, например, медно-магниевый силикат. Активирование катализатора проводится в токе водорода в течение нескольких часов при температуре 100–200 °С.

Газовая хроматография

Дозирование пробы

Правильный ввод пробы предполагает обязательное выполнение трех основных требований:

▣ 1. *минимальное размывание пробы в системе ввода пробы;*

Существенное влияние на размывание пробы в системе ввода пробы оказывает конструкция дозатора.

Требования, предъявляемые к конструкции дозатора:

- минимальный внутренний объем дозатора;
- отсутствие непродуваемых газом-носителем полостей во внутреннем объеме дозатора;
- хорошо сформированный поток газа-носителя должен быстро переносить весь анализируемый образец непосредственно в колонку.

Газовая хроматография

Дозирование пробы

2. максимальная точность и воспроизводимость дозируемого количества образца.

Требование усугубляется стремлением к вводу минимального количества образца, что на современном уровне составляет примерно 1 мкл газовой пробы и 0.05 мкл жидкой пробы.

3. неизменность количественного и качественного состава смеси до и после дозирования.

Требование к вводу пробы предусматривает исключение изменения качественного состава пробы и количественного соотношения анализируемых компонентов в системе ввода, например, за счет разложения при контакте с нагретыми металлическими стенками испарителя, каталитических превращений, полимеризации, селективной сорбции.

Газовая хроматография

Дозирование пробы

В целях устранения этих помех следует:

использовать полностью стеклянные (еще лучше кварцевые)

системы ввода пробы;

ввод пробы целесообразно осуществлять непосредственно в

хроматографическую колонку;

температура зоны испарения обязательно должна быть выше

температуры кипения самого высококипящего компонента.

Газовая хроматография

Дозирование пробы

- В зависимости от агрегатного состояния анализируемой пробы используются различные способы их ввода.
- *Ввод газообразных проб* можно осуществить либо с помощью обычного медицинского шприца, либо используя специальные дозирующие устройства.
- Использование шприца приводит к существенным ошибкам вводимых объемов пробы ($\pm 10\%$) вследствие того, что конец иглы шприца открыт и давление в шприце равно атмосферному, в то время как давление в устройстве для ввода пробы выше атмосферного, и поэтому выше, чем во внутреннем объеме шприца (рис.).

Газовая хроматография

Дозирование пробы

- ▣ Специальные дозирующие устройства подразделяются: *газовый кран, газовый шток, газовая петля* (рис.).
- ▣ При использовании этих дозирующих устройств анализируемая проба становится частью объема газа-носителя и вместе с ним поступает в колонку.

Газовая хроматография

Дозирование пробы

Ввод жидких проб. В первых газохроматографических приборах жидкая проба вводилась в колонку с помощью микропипетки. При этом поток газа-носителя прерывался.

В 1954 году Рэй предложил метод ввода пробы в непрерывно движущийся поток газа-носителя с помощью шприца через самоуплотняющуюся резиновую мембрану.

Устройство для ввода жидких проб должно быть обязательно снабжено *испарителем*, в котором образец мгновенно испаряется, смешивается с газом-носителем и поступает в хроматографическую колонку.

К испарителям проб предъявляются следующие требования:
обеспечение равномерного обогрева в интервале температур 50–500 °С с точностью ± 5 °С;

- минимальный объем зоны испарения;
- отсутствие непродуваемых газом-носителем полостей;
- самоуплотняющаяся прокладка из специального материала должна поддерживаться при более низкой температуре, чем испаритель, за счет постоянного обдува;
- проба должна вводиться в горячую зону испарителя достаточно длинной иглой;
- поток газа-носителя должен формироваться таким образом, чтобы свести к минимуму обратную диффузию паров образца в холодную зону возле прокладки и в подводящие линии;
- газ-носитель до контакта с парами вещества должен нагреваться до температуры испарителя;
- внутренняя поверхность испарителя должна быть доступна для чистки;
- химические превращения разделяемых соединений в испарителе проб должны отсутствовать.

Газовая хроматография

Дозирование пробы

- ▣ *Ввод твердых образцов* проб осуществляется в тех случаях, когда нет возможности перевести анализируемый образец в растворенное состояние, но имеется возможность перевода твердого образца сразу в парообразное без его разрушения.
- ▣ Образец помещают в микрокапсулах из стекла или легкоплавкого металла или сплава (сплав Вуда, $T_{пл} = 60.5^{\circ}\text{C}$) в испаритель. В испарителе капсула разбивается или расплавляется, проба испаряется и переносится газом-носителем в колонку.
- ▣ В специальных шприцах для ввода твердых образцов проба помещается в тонко измельченном виде на язычок, которым заканчивается поршень. Затем язычок с пробой втягивается во внутренний объем иглы, иглой прокалывается мембрана пробоотборника, язычок выталкивается из иглы, и образец испаряется с язычка (рис.).

Ввод проб в капиллярные колонки. Так как объем анализируемых проб при использовании капиллярных хроматографических колонок должен составлять 0.01 – 0.001 мкл, обычными способами осуществить введение таких объемов непосредственно в испаритель невозможно.

Поэтому используют способы ввода пробы, которые предусматривают деление введенного количества пробы на две неравные части. При этом обычное количество пробы (0.1–1.0 мкл) вводится в испаритель, испаряется и гомогенная смесь паров пробы с газом-носителем в специальном устройстве, которое называется *делителем потока*, разделяется на два неравных по своему объему и скорости потока: меньший по объему поток поступает в хроматографическую колонку, а больший – сбрасывается в атмосферу.

Если гомогенизация введенной в испаритель пробы полная, то образец будет делиться в отношении, определяемом отношением скоростей двух указанных потоков.

Численное значение величины отношения этих потоков называется отношением деления. На практике используются делители потока с отношением деления от 1:10 до 1:1000 (рис.).

Газовая хроматография

Материал, размеры и форма колонки

Колонки: аналитические;

▣ препаративные;

▣ предколонки: концентрирование
компонентов пробы из достаточно больших
объемов для последующего их разделения или
извлечение из объема анализируемой пробы
мешающих разделению компонентов.

Газовая хроматография

Материал, размеры и форма колонки

Параметр	Насадочные	Капиллярные	Поликапиллярные
Длина колонки, м	1-6	10-100	0,4-1,2
Внутренний диаметр, мм	2-4	0,25-0,35	0,01-0,1 пакет из 1000 и более капилляров
Среднее число теоретических тарелок	5000	150000	10000
Толщина пленки, мкм	1-10	0,005-0,5	0,005-0,05

Наиболее распространены U-, W- образные и спиральные колонки

Газовая хроматография

Материал, размеры и форма колонки



- ▣ *Тонкопленочные* – закрепление НФ осуществляют в виде тонкой пленки непосредственно на стенках колонки
- ▣ *Тонкослойные* - закрепление НФ осуществляют в порах твердого материала, нанесенного на стенки колонки и выполняющего функцию носителя.

Газовая хроматография

Материал, размеры и форма колонки

- ▣ Из насадочных колонок наиболее удобны в изготовлении и эксплуатации металлические колонки из *нержавеющей стали, меди, алюминия*.
- ▣ Следует, однако, обязательно учитывать, что *медь* реагирует с ацетиленовыми углеводородами, катализирует разложение спиртов.
- ▣ *Алюминиевые колонки*, в свою очередь, непригодны для заполнения молекулярными ситами.
- ▣ Разделение хелатов металлов следует производить в основном на колонках из боросиликатного стекла.

Газовая хроматография

Материал, размеры и форма колонки

- При малых градиентах давления удерживаемый объем компонента $V_R \sim L$ ($V_N = L \cdot S \cdot \Gamma \cdot \chi_1$),
- $R \sim \sqrt{L}$.
- Для получения $R=1$ длина колонки должна быть:
- $$L = \frac{22.2H}{K_C^2}$$
- *Минимальная длина* определяется числом теоретических тарелок, необходимым для получения требуемой степени разделения.
- *Максимальная длина* зависит от объема термостата и максимально допустимого перепада давления, определяемого используемым оборудованием.

Газовая хроматография

Твердый носитель

- ▣ **Назначение твердого носителя** – обеспечить наиболее эффективное использование неподвижной жидкости.
- ▣ **Носитель должен обладать свойствами:**
- ▣ значительной удельной поверхностью;
- ▣ малой адсорбционной способностью по отношению к разделяемым веществам;
- ▣ химической инертностью;
- ▣ достаточной механической прочностью;
- ▣ способностью к равномерному заполнению колонки;
- ▣ стабильностью при повышенных температурах;
- ▣ смачиваемостью поверхности неподвижной жидкостью.

Газовая хроматография

Твердый носитель

- ▣ Высокая пористость носителя необходима, чтобы жидкость не стекала с зерен.
- ▣ Однако поры должны быть широкими, так как узкие поры создают дополнительное сопротивление массопередаче.
- ▣ Оптимальными для твердого носителя являются:
 - ▣ удельная поверхность $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$;
 - ▣ величина зерна $0,15-0,30 \text{ мм}$;
 - ▣ сферические частицы с d пор $0,5 \cdot 10^{-3} \div 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$.

Газовая хроматография

Твердый носитель

- ▣ **а). Силикатные носители** – чистые диатомитовые земли (кизельгур), иначе цеолит 545
- ▣ Путем плавления, кальцинирования, просеивания, промывке в кислоте или щелочи и силанизации получают Хромосорбы:
- ▣ **Хромосорб W белый** – наиболее инертный, используют для анализа полярных соединений.
- ▣ **Хромосорб P розовый** - более твердый и тяжелый материал, чем белый; его пористость выше.
- ▣ **Хромосорб G перламутровый**, используют для анализа полярных соединений.
- ▣ **Хромосорб A розовый** для препаративной хроматографии

Газовая хроматография

Твердый носитель

- б). Носители из графитированной сажи
- в). Полимерные:
 - Полихром- 1, -2 (Россия), продукт полимеризации тетрафторэтилена, используется при анализе полярных соединений;
 - Тефлон – 6 (США);
 - Полисорб- 1 (Россия), продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола, чаще используют в ГАХ;
 - Хромосорб – 100, 110 (США)

Газовая хроматография

Твердый носитель

- ▣ Чтобы устранить или уменьшить активность твердых носителей применяют методы:
- ▣ **1. Химическое модифицирование:**
- ▣ а). Промывка минеральными кислотами
- ▣ б). Промывка щелочами
- ▣ в). Обработка силанами или хлорсиланами позволяет дезактивировать гидроксильные группы на поверхности
- ▣ г). Введение алкильных групп
- ▣ д). Нанесение НЖФ с ее последующей полимеризацией на поверхности носителя

Газовая хроматография

Твердый носитель

- ▣ **2. Физическое модифицирование:**
- ▣ а). насыщение анализируемым веществом
- ▣ б). Нанесение других сильнополярных веществ на поверхность
- ▣ в). Нанесение слоя смолы
- ▣ г). Покрытие благородным металлом

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

1. Классификация НЖФ в зависимости от вида их функциональных групп:

I тип	II тип	III тип
Неполярные насыщенные (возможны только дисперсионные взаимодействия)	Полярные с локально концентрированными отрицательными зарядами, π -связями, свободными электронными парами при атомах N и O (доноры электронов)	Полярные с локально концентрированными положительными и отрицательными зарядами (акцепторы и доноры электронов)
Апиезоны (L, M, J, N, T, H) <i>n</i> -Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄) Парафиновое масло Сквалан (C ₃₀ H ₆₂) <i>n</i> -Тетракозан (C ₂₄ H ₅₀)	Адипинаты Нитрилы Нитрилоэфиры Полифенилы Себацинаты Сквалан Стеараты Сукцинаты Трикрезилфосфат Фталаты Эфиры полиэтиленгликоля	Гидроксиламины Гликоли Глицерин Диглицерин Инозит Пентаэритрит Сорбит Полиэтиленгликоли

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ **2. Классификация НЖФ по максимально допустимой рабочей температуре:**
- ▣ - органическая НЖФ до 200⁰С;
- ▣ - кремнийорганическая НЖФ до 350⁰ С.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

3. Метод классификации НЖФ по их условной хроматографической полярности, предложенный Роршнайдером:

- ▣ *неполярной неподвижной фазе*, например, сквалану, приписывается значение условной полярности, равное 0;
- ▣ *высокополярной неподвижной фазе* (обычно цианэтилированной) – 100%.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- Для других неподвижных фаз условная хроматографическая полярность рассчитывается путем сравнения $\lg V_{отн}$ или I на исследуемых и стандартных неподвижных фазах.
- Так, условная хроматографическая полярность НЖФ x на основе индексов удерживания определяется:

- $$P_x = 100 \frac{I_x - I_n}{I_p - I_n} \quad (1)$$

- где n и p относятся к неполярной ($P=0\%$) и полярной ($P=100\%$) стандартным НЖФ

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

Если R_x определяют на основании характеристик удерживания нескольких сорбатов (одного класса), то для каждого из них производят расчет по уравнению (1) аналитически или графически, а затем определяют среднее значение.

Значение условной хроматографической полярности характеризует возможность использования НЖФ для анализа веществ того класса, к которому принадлежат стандартные сорбаты.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ Метод классификации НЖФ на основе факторов полярности связан с уравнением:

- ▣
$$I = I_H + ax + by + cz + du + es, \quad (2)$$

- ▣
- ▣ где I – логарифмический индекс удерживания сорбата на исследуемой НФ;
- ▣ I_H – его логарифмический индекс удерживания на колонке со скваланом;
- ▣ x, y, z, u, s – факторы полярности НФ;
- ▣ a, b, c, d, e – факторы полярности сорбата.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ Принято для бензола $a=100$, а остальные факторы равны нулю;
- ▣ для этанола $b=100$, для метилэтилкетона $c=100$, для нитрометана $d=100$ и для пиридина $e=100$.
- ▣ Отсюда фактор x для любой НФ может быть определен как
$$x = \frac{I - I_H}{100} \quad (3)$$

- ▣ Аналогично определяются факторы y , z , u и s при использовании разностей индексов удерживания соответственно этанола (y), метилэтилкетона (z), нитрометана (u) и пиридина (s).

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ Логарифмический индекс удерживания сорбата, для которого известны факторы a , b и др., определяется по ур. (2) с использованием вычисленных факторов полярности НФ x , y и т.д.
- ▣ Величина x связана с удерживанием ароматических и непредельных углеводородов и считается наиболее универсальной характеристикой хроматографической полярности;

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- величина u в значительной степени определяется склонностью НФ к образованию водородной связи с сорбатами и характеризует “карбоксильную” селективность;
- фактор z определяется склонностью НФ к диполь-дипольному взаимодействию и характеризует “карбонильную селективность”;
- факторы i и s характеризуют НФ как акцептор и донор электронов.
- * Наряду с факторами полярности Роршнайдера широко используют факторы, предложенные Мак-Рейнольдсом.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

Для практического решения поставленной задачи обычно используют следующие способы:

1. применение составных колонок, заполненных различными по полярности сорбентами;
2. нанесение на носитель одновременно двух различных НЖФ в определенном соотношении;
3. заполнение колонки смесью двух сорбентов.

Характеристики некоторых распространенных жидких фаз

Полярность, %	Название	МДРТ, °С	Применение
Неполярные 0–20	Сквалан (C ₃₀)	120	Для разделения ароматических соединений, неполярных алифатических, смеси полярных и неполярных соединений
	Апиезон (C ₆₂)	300	
	Аполан (C ₈₇)	260	
	ПМС (Россия)	200	
	SE-30 (США)	350	
	OV-101 (США)	300	
Малополярные 20–40	Эфиры терефталевой кислоты (фталаты)	100–180	Для разделения слабополярных кислородсодержащих и ароматических соединений
	Полипропиленгликоли (ППГ)	100–200	
	ПФМС-4 (Россия)	280	
	XE-61	300	
	DC-550 (США)	225	
OV-17 (США)	300		
Среднеполярные 40–60	Кремний органические жидкости с привитыми CN-группами НСКТ, XE-1150, OV-225 (США)	до 250	Для разделения углеводородов с большим содержанием ароматических колец

Характеристики некоторых распространенных жидких фаз

Полярные 60–80	Полиэтиленгликоли		Для разделения кислородсодержа- щих соединений
	ПЭГ-20М (Россия)	225	
	Карбовакс-20М	250	
Сильнополярные, 80–100	Полиэтиленглюколь- адипинат (ПЭГА)	200	Для анализа силь- нополярных соеди- нений
	Реоплекс-400	200	
	1,2,3-Трис-(β -циан- этокси)пропан	180	
	Гексацианэтиловый эфир маннита (6С)	200	

При выборе НЖФ надо учитывать правило “подобное растворяет подобное, а противоположное разделяет”.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ Выбор НФ осложняется наличием многообразных видов взаимодействий между молекулами НФ и разделяемых веществ.
- ▣ **Основные типы взаимодействия:**
 - ▣ • неспецифические **дисперсионные** взаимодействия, характерные для неполярных молекул (алканы, бензол);
 - ▣ • **ориентационные** взаимодействия между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами (в частности, с образованием водородных связей);
 - ▣ • **индуцированные** взаимодействия между постоянным и наведенным диполями;
 - ▣ • **химические** взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда, например, между ароматическим кольцом и ионом металла.

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ В зависимости от объекта исследования селективность рассматривают в трех аспектах:
- ▣ *1. селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов (например, близкокипящих изомеров);*
- ▣ *2. селективность как способность к разделению компонентов одного гомологического ряда;*
- ▣ *3. селективность как способность к разделению компонентов двух или нескольких гомологических рядов.*

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- 1. селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов (например, близки кипящих изомеров)
- При разделении двухкомпонентной смеси селективность НФ оценивают с помощью σ_H :

$$\sigma_H = \lg \frac{V_{R1}}{V_{R2}} = \lg \frac{P_2^0}{P_1^0} + \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (4)$$

- где P^0 – давление насыщенного пара;
- γ – коэффициент активности сорбата в растворе неподвижной жидкости.
- Природа неподвижной жидкости влияет лишь на второе слагаемое, эта величина и определяется рассмотренными выше видами межмолекулярных взаимодействий.



Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- Возможность разделения компонентов определяется, с одной стороны, их относительными *летучестями* (природа сорбатов и температура опыта), а с другой - их относительным *сродством к неподвижной фазе* (отношение коэффициентов активности).

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

- ▣ **2. селективность как способность к разделению компонентов одного гомологического ряда**
- ▣ определяется с помощью коэффициента σ_{Γ} (отношение приведенных или относительных удерживаемых объемов соседних гомологов):

- ▣
(5)
$$\delta_{\Gamma} = \frac{V_{Z+1} - V_M}{V_Z - V_M}$$

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

3. селективность как способность к разделению компонентов двух или нескольких гомологических рядов оценивается:

- а). с помощью коэффициента Херингтона σ_H по ур. (4), где 1 и 2 относятся к удерживаемым объемам наиболее близкокипящих представителей разделяемых гомологических рядов;
- б). по разности соответствующих значений логарифмических индексов удерживания ΔI :

$$\Delta I = 100 \frac{\lg \sigma_H}{\lg \sigma_I} \quad (6)$$

Газовая хроматография

Неподвижная жидкая фаза

в). с помощью коэффициента Байера σ_B :

$$\sigma_B = \frac{P_2^0 \gamma_2}{P_1^0 \gamma_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (7)$$

обозначения 1 и 2 относятся к рассматриваемым гомологическим рядам.

Газовая хроматография

Адсорбент

1. Классификация по геометрической структуре (по Киселеву А.В.)



Газовая хроматография

Адсорбент

2. Классификация по природе:

- Неорганические;
- Полимерные (органические);
- Модифицированные.

Достоинства адсорбентов:

- 1. способность выдерживать высокие температуры;
- 2. отсутствие фонового сигнала при работе с ионизационными детекторами;
- 3. высокая селективность.

Таблица 3. Неорганические адсорбенты в газо-адсорбционной хроматографии

Адсорбент	Химический характер поверхности адсорбента	Геометрическая структура поверхности адсорбента	Величина удельной поверхности, м ² /г	Разделяемые классы соединений
Графитированная термическая сажа	Неспецифический инертный	Непористая	6-12	Предельные и непредельные углеводороды, ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, амины, меркаптаны
Активный уголь	Неспецифический	Развитая, пористая	800-1000	Постоянные газы, легкие углеводороды
Углеродные молекулярные сита	Неспецифический малополярный	Микропористый (исключительно чистая поверхность)	1000-1200	Низшие (C ₁ -C ₅) спирты и жирные кислоты, Определение микропримесей воды в органических растворителях и органических соединений в воде
Силикагель	Специфический	Пористый	2-500	Газы, средне- и высококипящие соединения, содержащие группы с высокой электронной плотностью
Цеолитовые молекулярные сита	Специфический, гидрофильный	Микропористый, Регулярная система пор: набор одинаковых «больших пустот» связанных однородными микропорами	≈ 200	Газовые смеси
Оксид алюминия	Специфический, гетерополярный	Пористый		Сложные смеси углеводородов Сорбент используется редко

Таблица 4. Полимерные адсорбенты для газо-адсорбционной хроматографии

Адсорбент	Матрица	Величина удельной поверхности, м ² /г	Полярность	Область применения
Хромосорб 101	Стирол-ДВБ	30-40	Неполярная	Разделение простых и сложных эфиров, спиртов, кетонов, альдегидов, гликолей
Хромосорб 102	«	300-400	«	Разделение постоянных газов, низкомолекулярных соединений и кислородсодержащих соединений, воды
Порапак Р	«	100-200	«	Разделение различных классов карбонильных соединений, гликолей, спиртов
Хромосорб 103	Полистирол	15-25	Неполярная основная	Разделение основных соединений, аминов, амидов, гидразинов, спиртов, кетонов
Хромосорб 104	Акрилонитрил-ДВБ	100-200	Сильнополярная	Разделение нитрилов, нитропарафинов, винилхлорида, ксиленолов, NH ₃ , SO ₂ , CO ₂ , микроколичеств воды
Хромосорб 107	Полиакрилат с сетчатой структурой	400-500	Среднеполярная	Определение формальдегида, разделение серусодержащих газов
Хромосорб 108	«	100-200	Слабополярная	Разделение газов и полярных соединений (воды, спиртов, альдегидов, кетонов, гликолей)
Порапак N	Стирол-ДВБ с винилпиридиноном	250-350	Среднеполярная	Определение формальдегида, разделение NH ₃ , CO ₂ и воды, определение C ₂ H ₂ в углеводородах
Порапак R	«	450-600	Слабополярная	Разделение простых и сложных эфиров, нитрилов, нитросоединений, HCl, Cl ₂ , H ₂ O

Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография (РГХ) – сочетание хроматографического разделения с идентификацией компонентов на основе химических реакций.

В РГХ используются направленные химические превращения нелетучих соединений в летучие, а также неустойчивых в устойчивые.

Варианты РГХ:

- Химическое образование производных;
- Пиролитическая РГХ (исследуемые вещества разлагаются при высоких температурах и затем хроматографически

Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

- **Достоинства:**
- расширение области применения ГХ;
- улучшение разделения соединений, т.к. индивидуальные свойства более заметно проявляются в производных;
- улучшение количественных характеристик;
- увеличение чувствительности детектирования;
- лучшая сохранность колонки.

Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

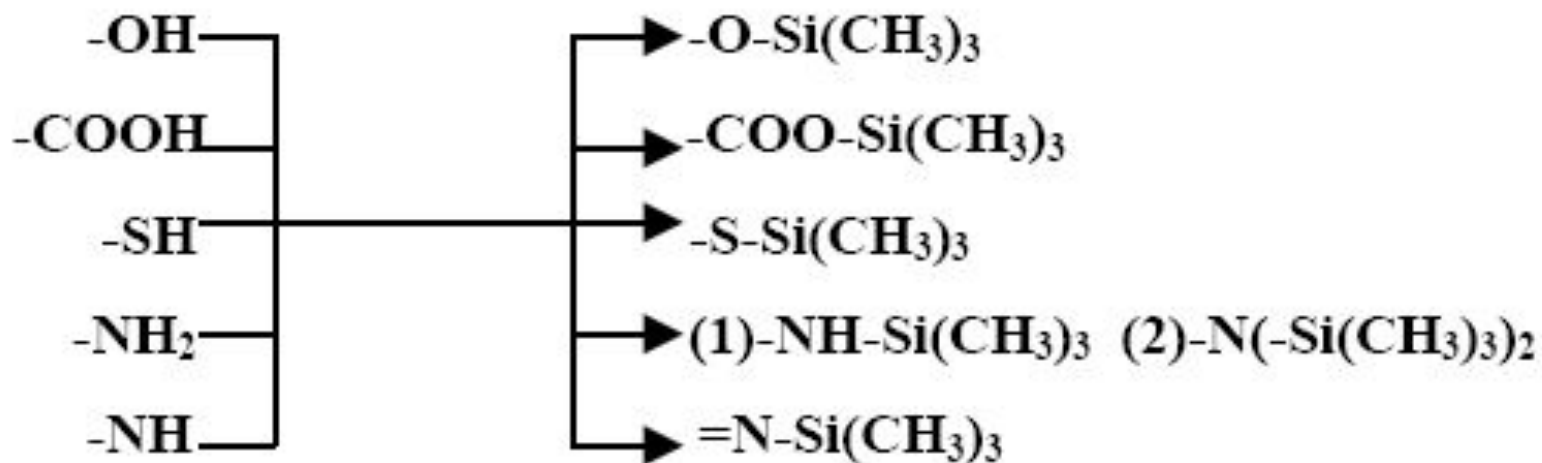
- ▣ **Недостатки:**
- ▣ усложнение анализа;
- ▣ ухудшение эффективности разделения;
- ▣ увеличение времени анализа.

Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

- Химическое образование производных.
- Основные способы:

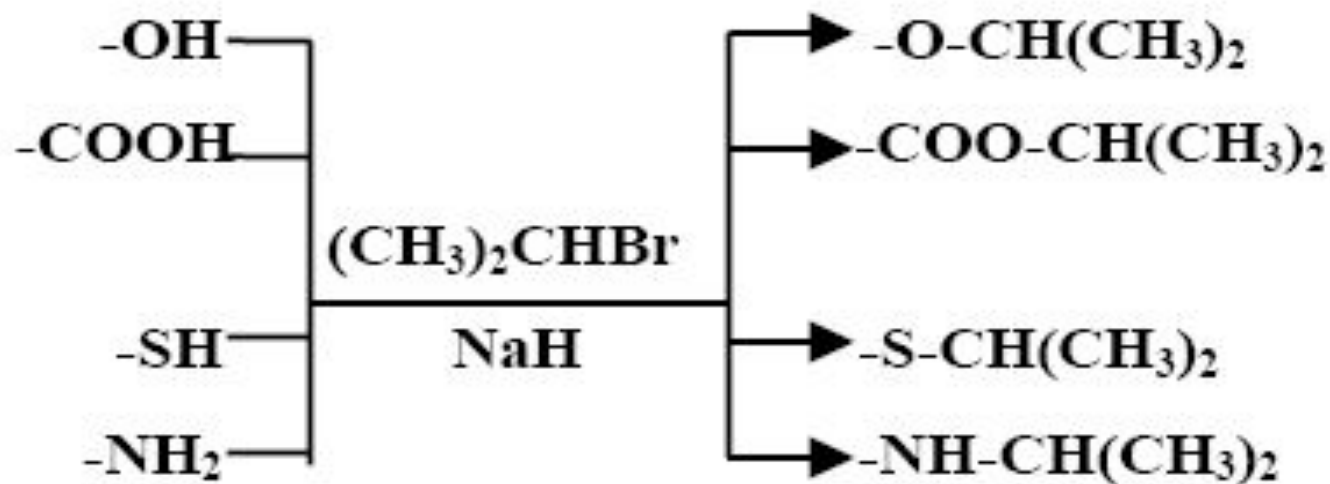
1. Получение силильных производных.



Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

2. Алкилирование



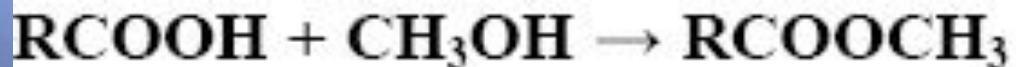
Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

- 3. Получение сложных эфиров.
- а). Дазометановый метод



- б). Метанольный метод



- в). Пиролитический метод



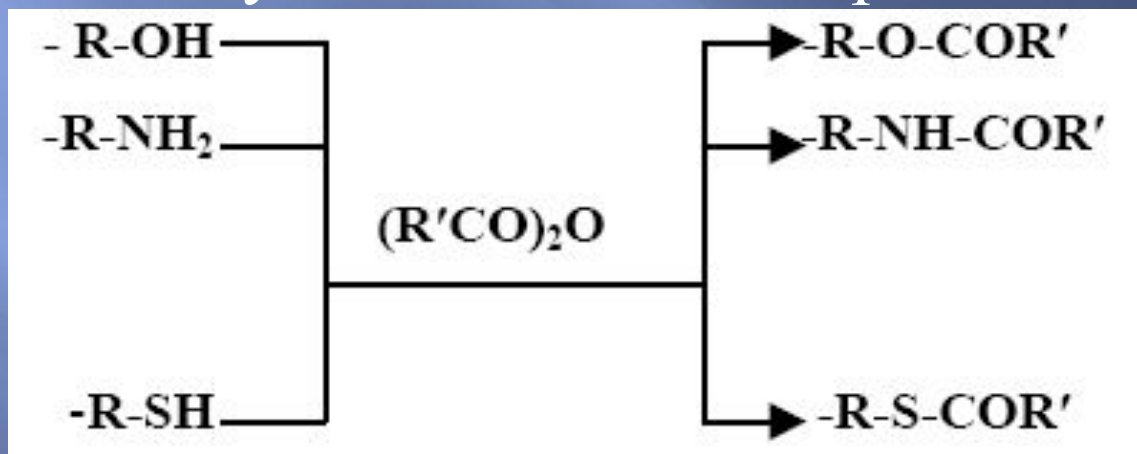
Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

- 4. Получение простых эфиров.



- 5. Получение ацильных производных.



- 6. Образование производных неорганических соединений (алкилпроизводных ртути, гидридов, хлоридов)

Газовая хроматография

Способы хроматографической идентификации

Способ идентификации	Достоинства	Ограничение метода	Информативность
<p>Величины удерживания</p>	<p>Не требует специальной аппаратуры</p>	<p>Совпадение индексов для соединений различных классов</p>	<p>50-60</p>
<p>Логарифмические зависимости типа $\lg V_R - nC$, $\lg t_R - nC$, $\lg t_R - T_k$</p>	<p>Более высокая надежность результатов</p>	<p>Необходимость множества эталонных соединений. Проблема выбора эталонов</p>	<p>60-70</p>

Газовая хроматография

Способы хроматографической идентификации

Использование различных НЖФ	Высокая надежность информации	Трудности отождествления хроматографических спектров	60-70
Селективные детекторы	Высокая надежность информации	Ограниченная информация о сигнале детекторов на соединения различных классов	70-90
Реакционная газовая хроматография	Высокая информативность	Побочные реакции, мало информации об используемых реакциях	70-90
Гибридные методы (ГХ/МС, ГХ и ИК)	Очень высокая информативность	Необходимость квалифицированного обслуживания, высокая стоимость аппаратуры	90-100

Температура

- Определяет:
- коэффициенты распределения и коэффициенты диффузии;
- селективность сорбента и колонки;
- продолжительность разделения;
- размытие хроматографических зон.
- Удерживаемый объем зависит от давления насыщенного пара вещества, изменяющегося с изменением температуры в соответствии с законом Клаузиуса-Клапейрона:

□

$$\lg p = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + const$$

Температура

▣ Изотермическая хроматография

▣ Применяется для разделения веществ, температуры кипения которых, находятся в достаточно узком интервале ($<100^{\circ}\text{C}$).

▣ Линейная программа задается уравнением:

$$\square T_R = T_0 + R_T t,$$

▣ где R_T – скорость нагрева, градусов/ед. времени.

▣ Зависимость удерживания сорбатов от температуры:

$$\square \lg r = A_T + B_T / T,$$

▣ где A_T и B_T – компоненты, определяемые соответственно энтропией и энтальпией сорбции.

Температура

- ▣ Зависимость логарифмического и линейного индексов удерживания от температуры:

- ▣
$$I = A_T'' + B_T'' T$$

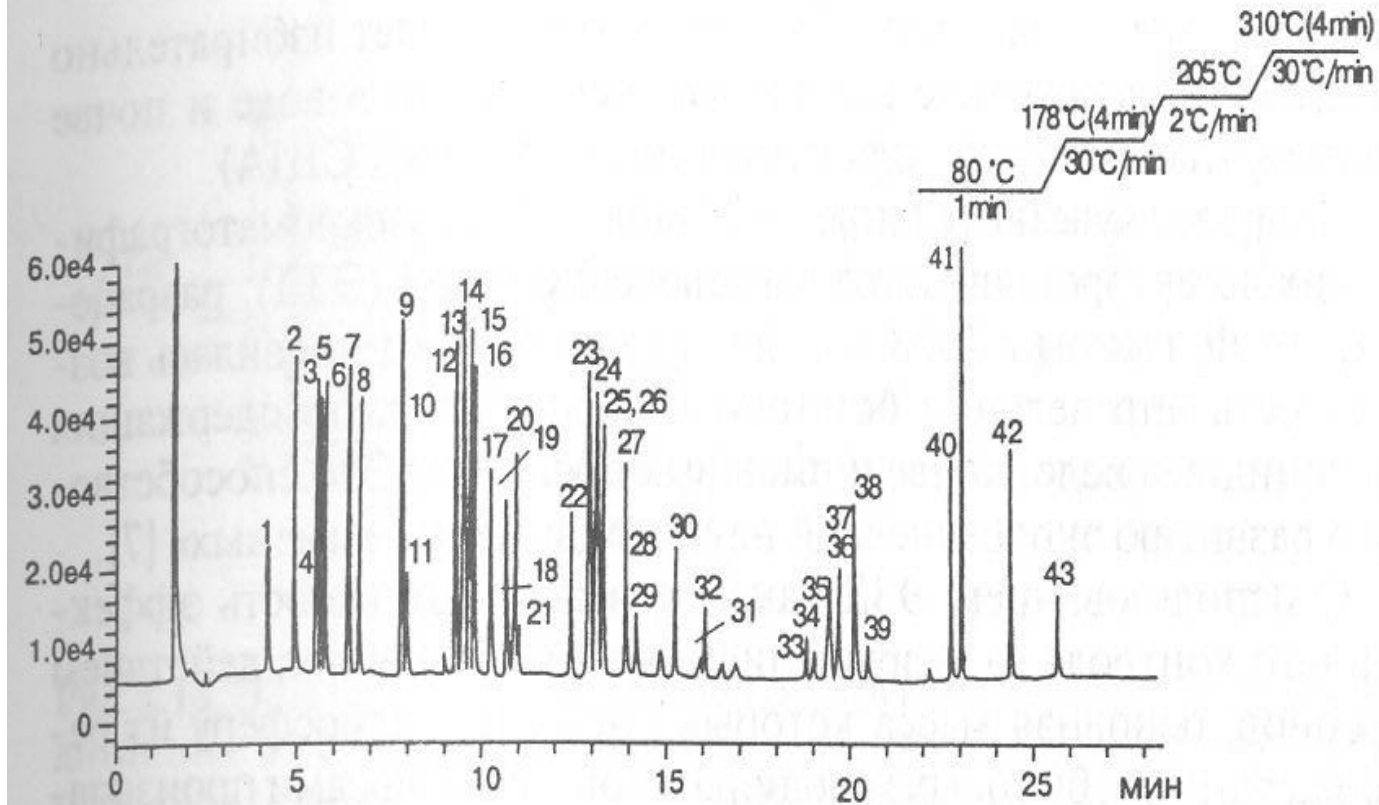
$$J = A_T''' + B_T''' T$$

Температура

▣ Газовая хроматография с программированием температуры

- ▣ **Заключается в ступенчатом или линейном увеличении температуры колонки.**
- ▣ **С повышением температуры вещества с более высокими температурами кипения из начальной части колонки перемещаются в конечную согласно заданной программе.**

Температура



Хроматограмма извлеченных из почвы остаточных количеств пестицидов