

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 Р розовый** - более твердый и тяжелый материал, чем белый; его пористость выше.
- ▣ **Хромосорб G перламутровый**, используют для анализа полярных соединений.
- ▣ **Хромосорб А 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 μ 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

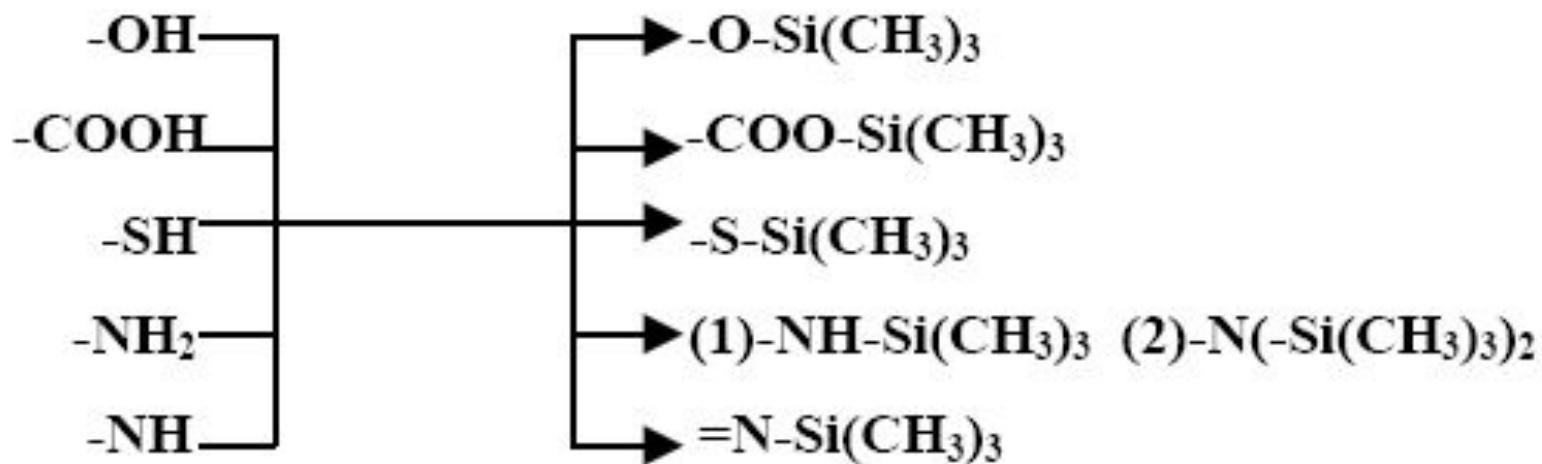
- ▣ **Недостатки:**
- ▣ усложнение анализа;
- ▣ ухудшение эффективности разделения;
- ▣ увеличение времени анализа.

Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

- Химическое образование производных.
- Основные способы:

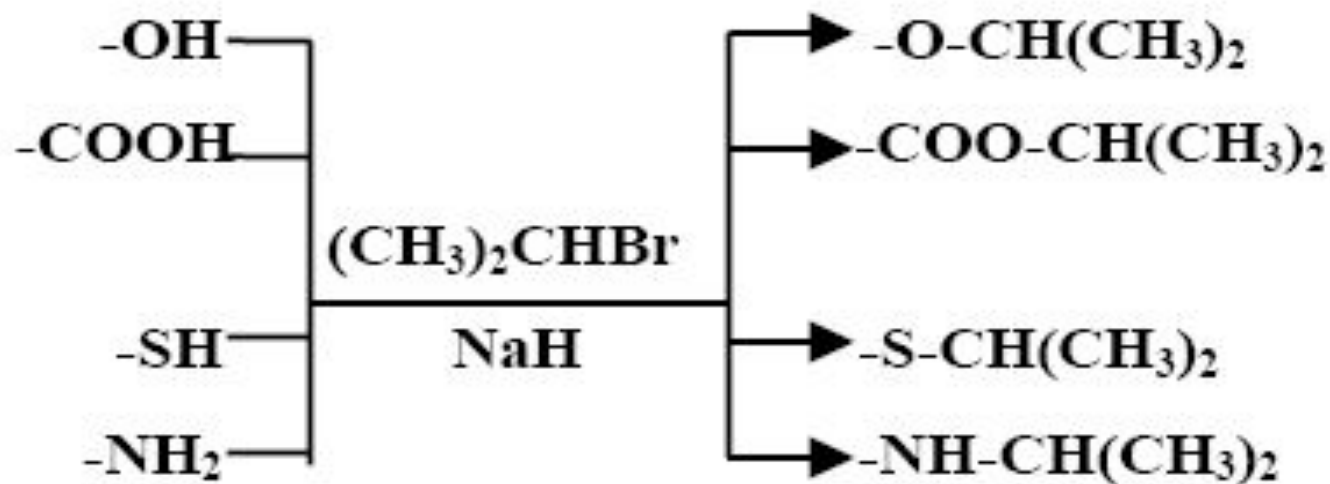
1. Получение силильных производных.



Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

2. Алкилирование



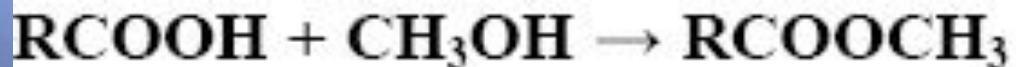
Газовая хроматография

Реакционная газовая хроматография

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



- б). Метанольный метод



- в). Пиролитический метод



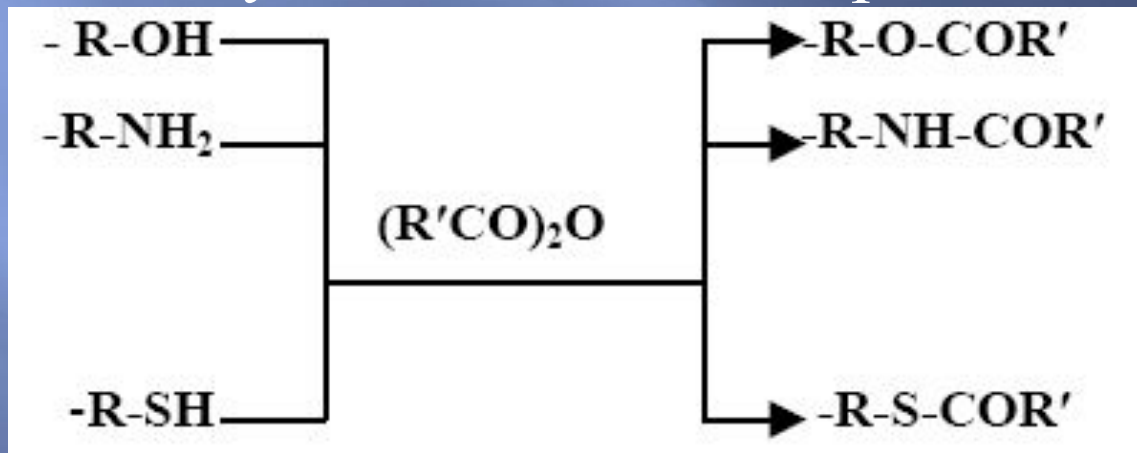
Газовая хроматография

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
Величины удерживания	Не требует специальной аппаратуры	Совпадение индексов для соединений различных классов	50-60
Логарифмические зависимости типа $\lg V_R - nC$, $\lg t_R - nC$, $\lg t_R - T_k$	Более высокая надежность результатов	Необходимость множества эталонных соединений. Проблема выбора эталонов	60-70

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:

- ▣
$$I = A_T'' + B_T'' T$$

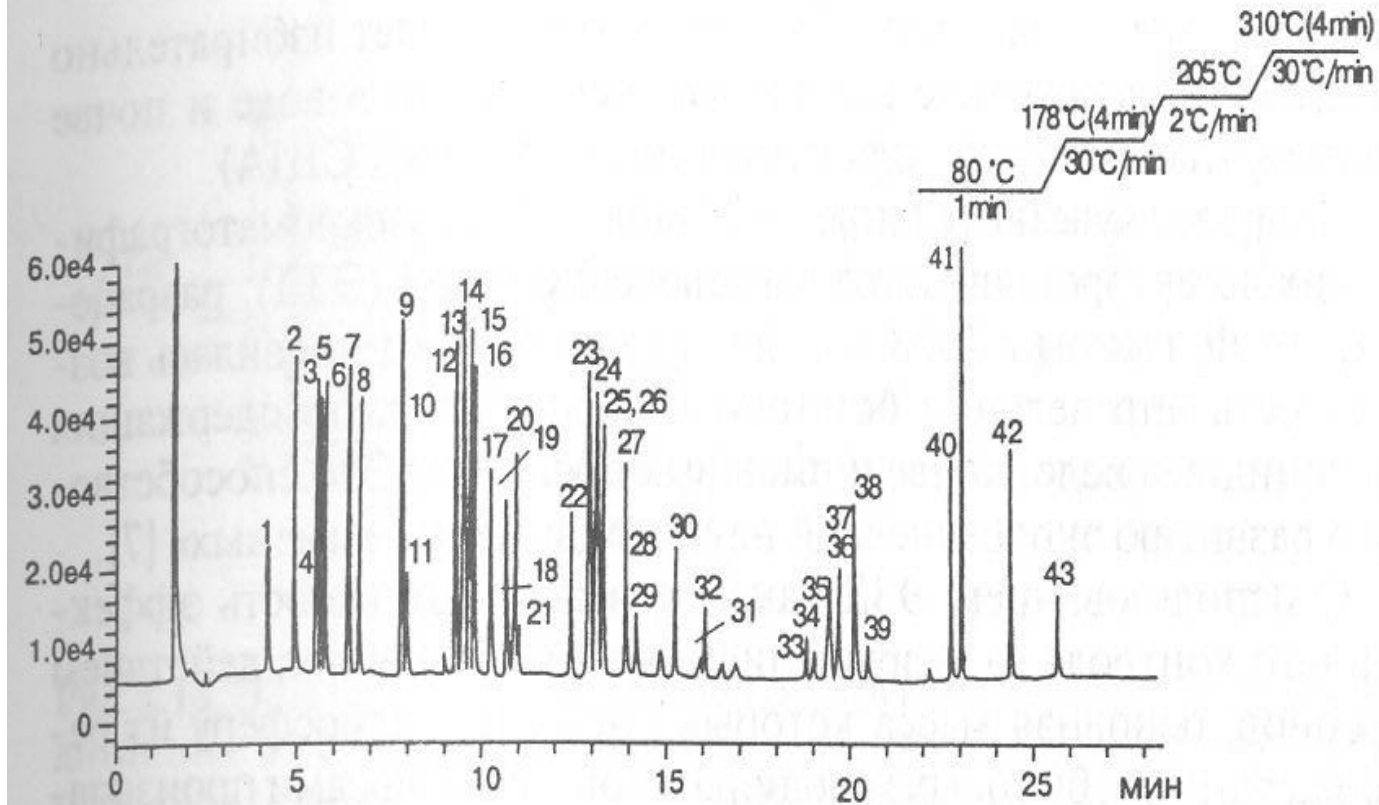
$$J = A_T''' + B_T''' T$$

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