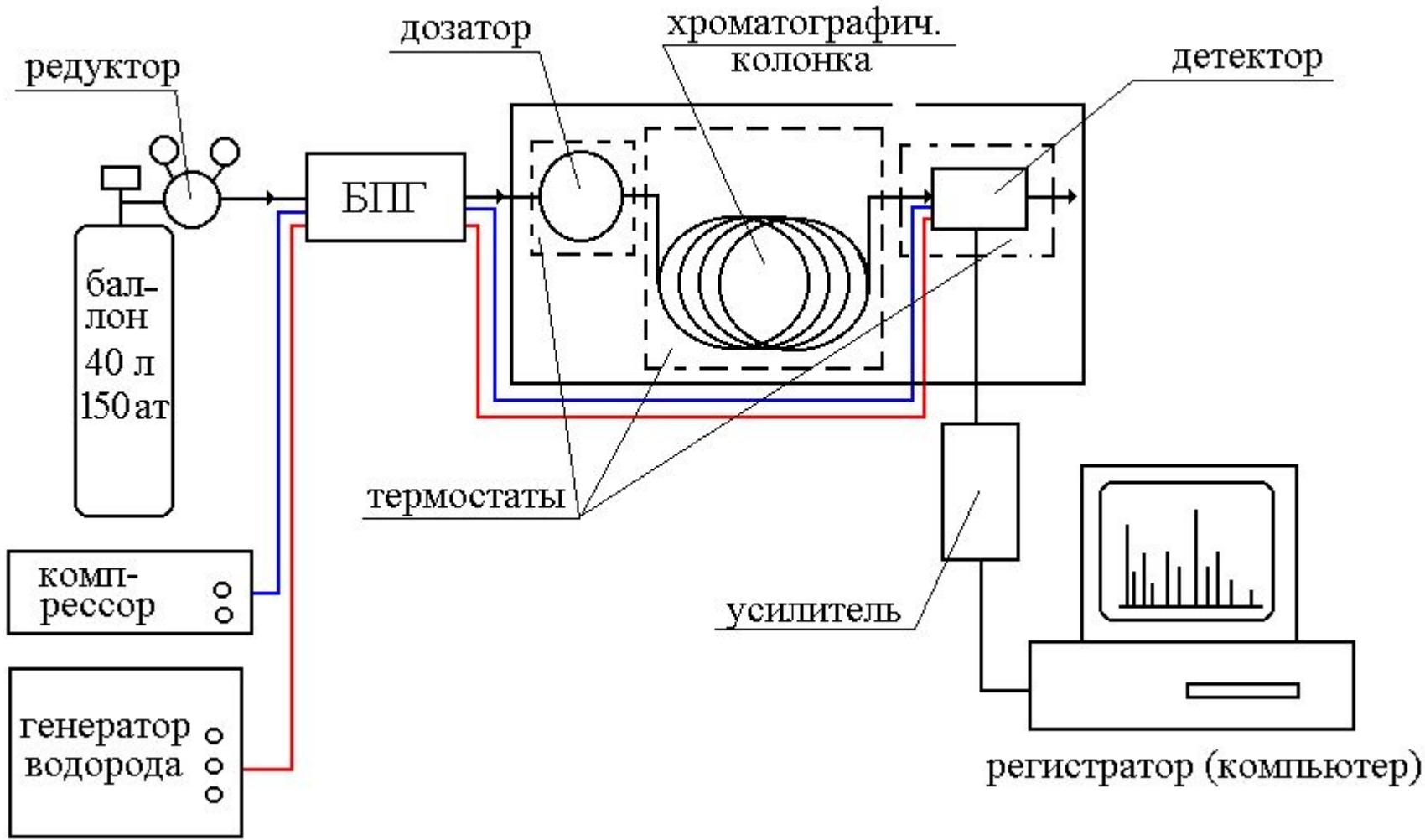


СХЕМА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

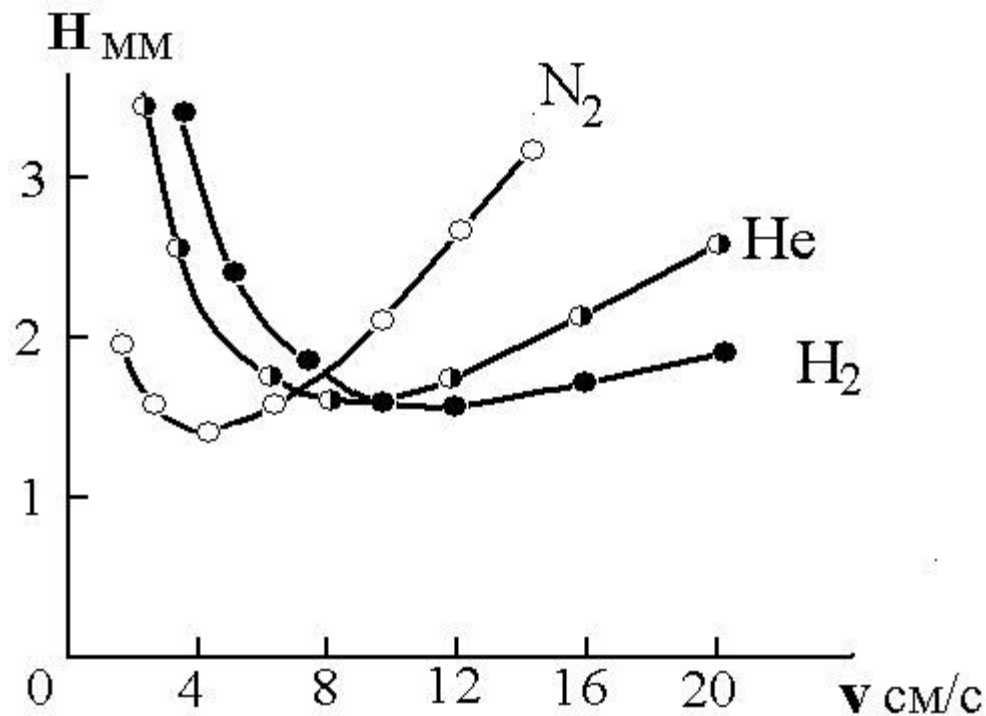


ТРЕБОВАНИЯ К ГАЗУ-НОСИТЕЛЮ

2

- 1) Химическая инертность
- 2) Подходящие для детектирования физ.-химические свойства
- 3) Доступность

Зависимость ВЭТГ от газа-носителя для насадочных колонок



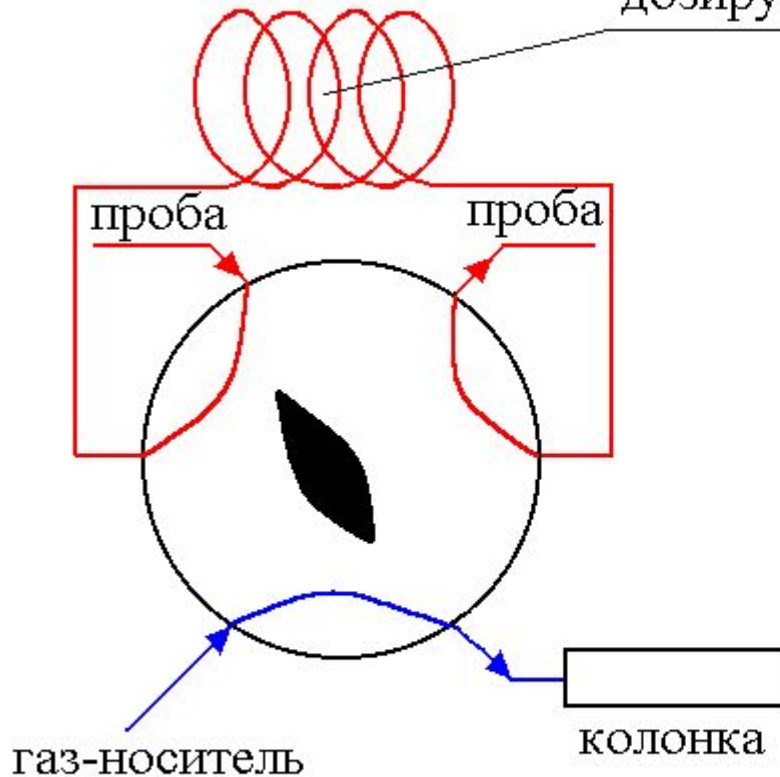
ТРЕБОВАНИЯ К СИСТЕМАМ ДОЗИРОВАНИЯ

1. Максимальная воспроизводимость дозирования.
2. Минимальный вклад в размывание пиков
3. Постоянство состава пробы до и после дозирования

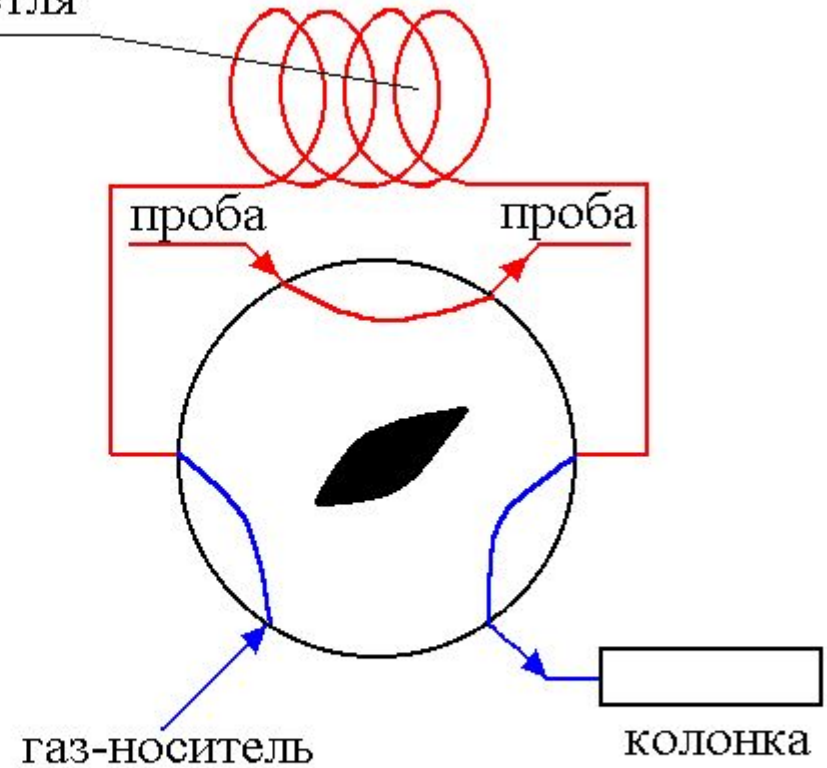
ШЕСТИХОДОВОЙ ДВУХПОЗИЦИОННЫЙ ПОВОРОТНЫЙ КРАН-ДОЗАТОР

4

дозирующая петля



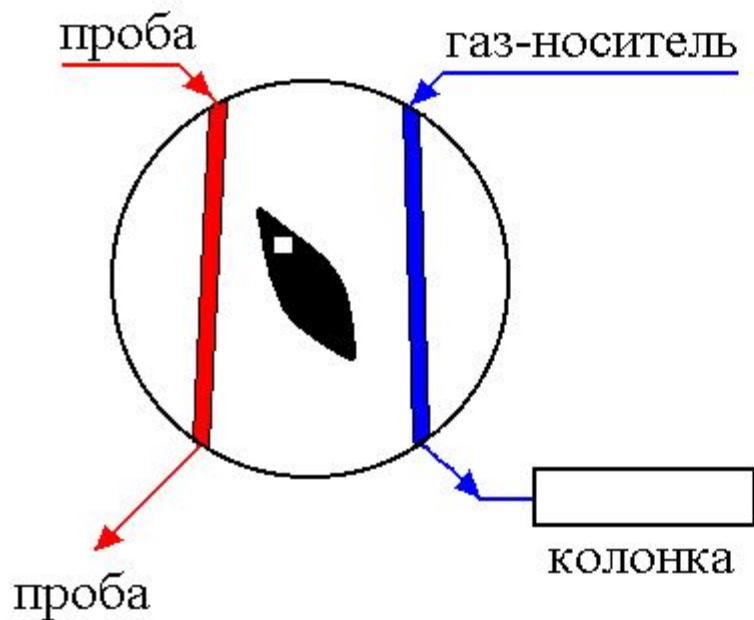
положение "отбор пробы"



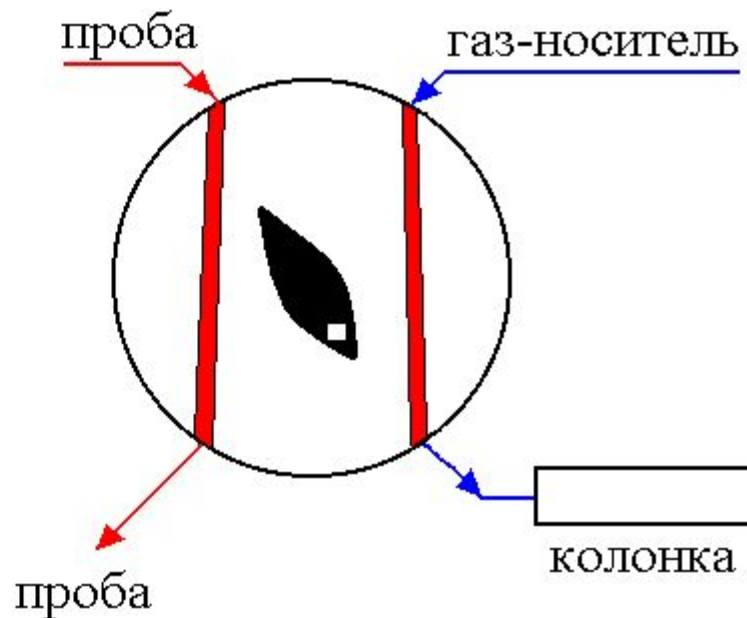
положение "анализ"

Дозирование проб объемом более 0,1 мл

ЧЕТЫРЕХХОДОВОЙ ДВУХПОЗИЦИОННЫЙ ПОВОРОТНЫЙ КРАН-ДОЗАТОР



положение "отбор пробы"

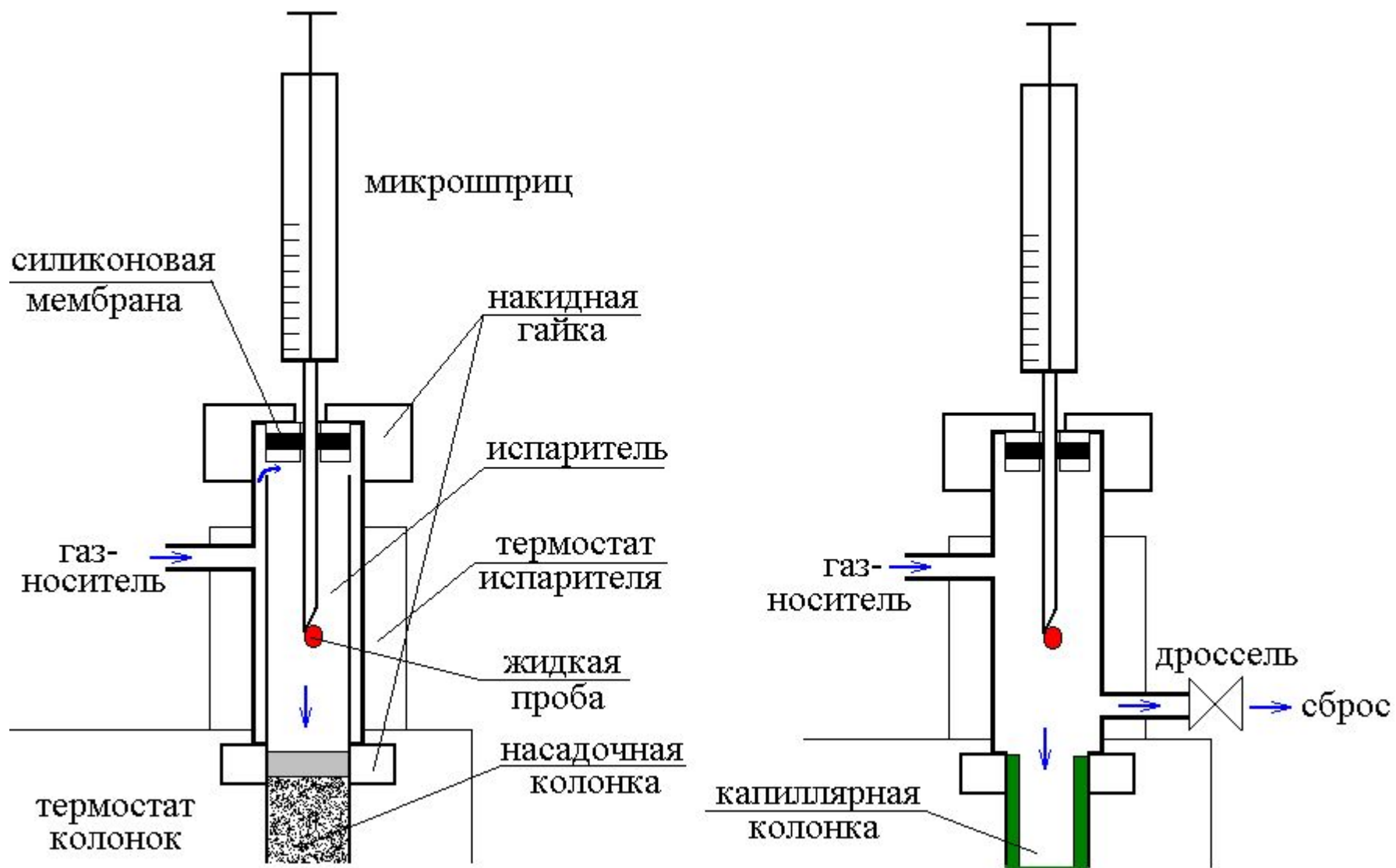


положение "анализ"

Дозирование проб объемом менее 0,1 мл

ДОЗИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОБ

6



КРИТЕРИИ ВЫБОРА СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Достаточно высокая селективность фазы
2. Обратимость процесса и линейность изотермы межфазного распределения
3. Величина шума детектора
4. Стабильность параметров удерживания и долговечность фазы

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2} \quad K = e^{\left(\frac{Q}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)} \approx e^{\frac{Q}{RT}}$$

$$\alpha = e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}} \quad Q \approx E$$

α - коэффициент селективности стационарной фазы;

K – коэффициент межфазного распределения компонента;

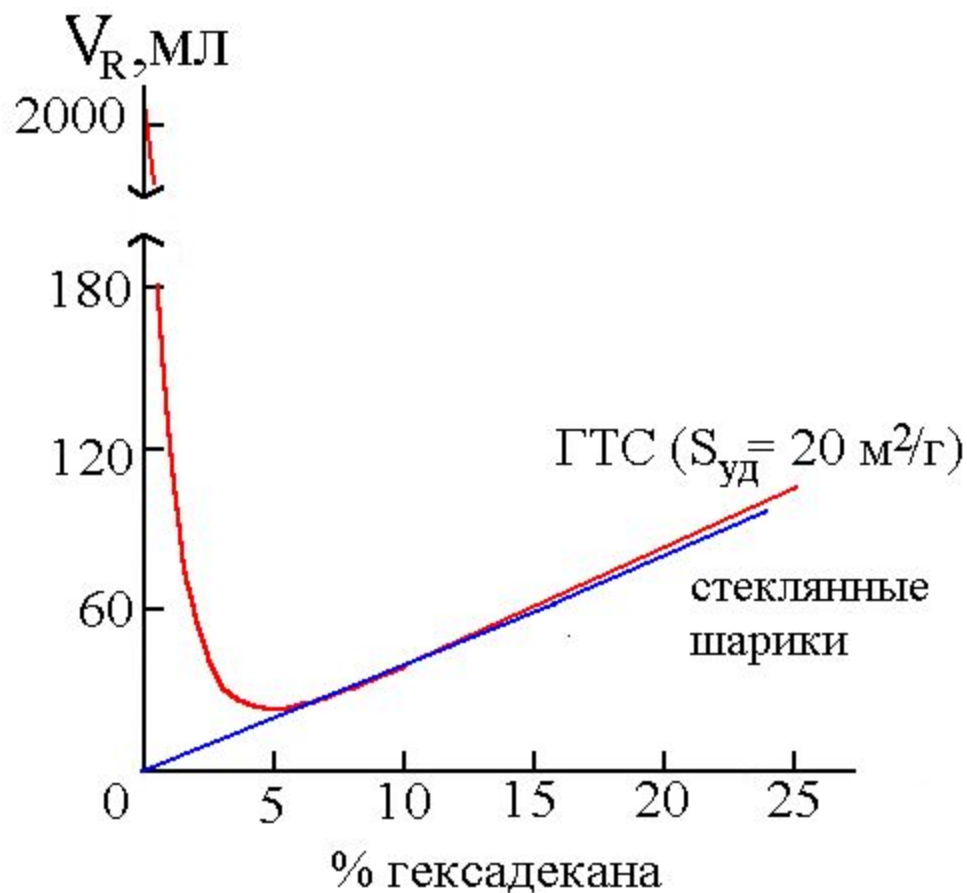
Q – молярная теплота межфазного перехода компонента (адсорбции или растворения);

T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная;

ΔS – изменение энтропии в результате межфазного перехода;

E – энергия межмолекулярного взаимодействия между компонентом и стационарной фазой.

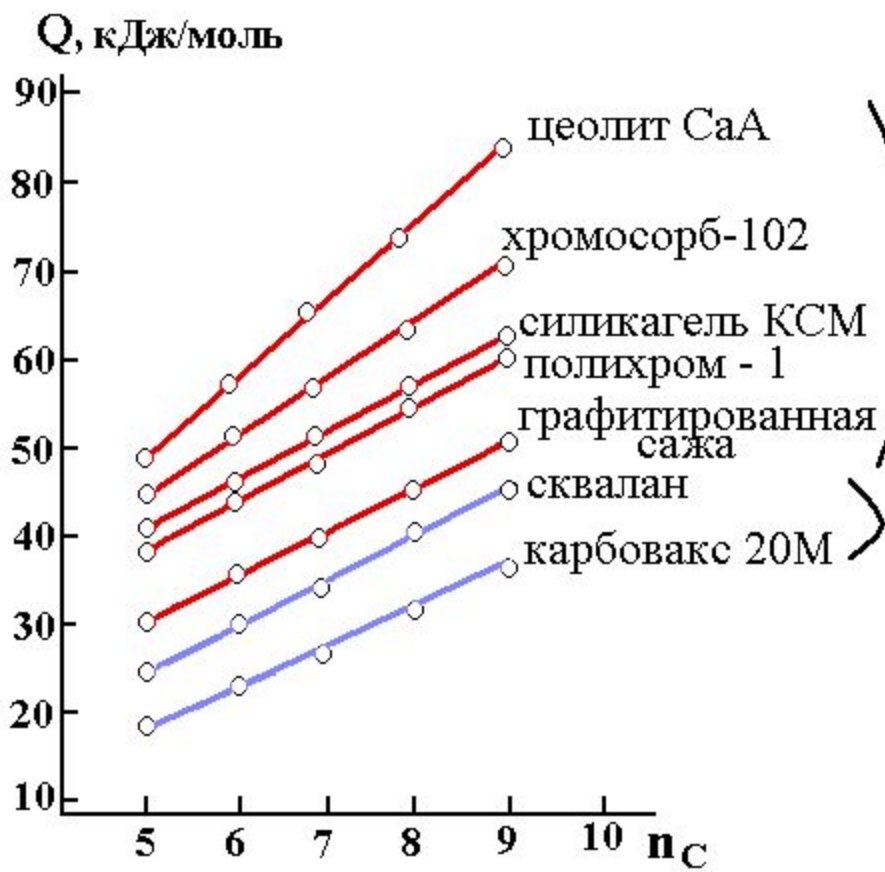
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ НА ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ ГЕКСАНА



ТИПЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ

1. Селективность по отношению к разделению гомологов; $\alpha_{\text{ГОМ}}$
2. Селективность по отношению к разделению изомеров; $\alpha_{\text{ИЗОМ}}$
3. Селективность по отношению к разделению компонентов с одинаковой температурой кипения. $\alpha_{\text{ПОЛ}}$

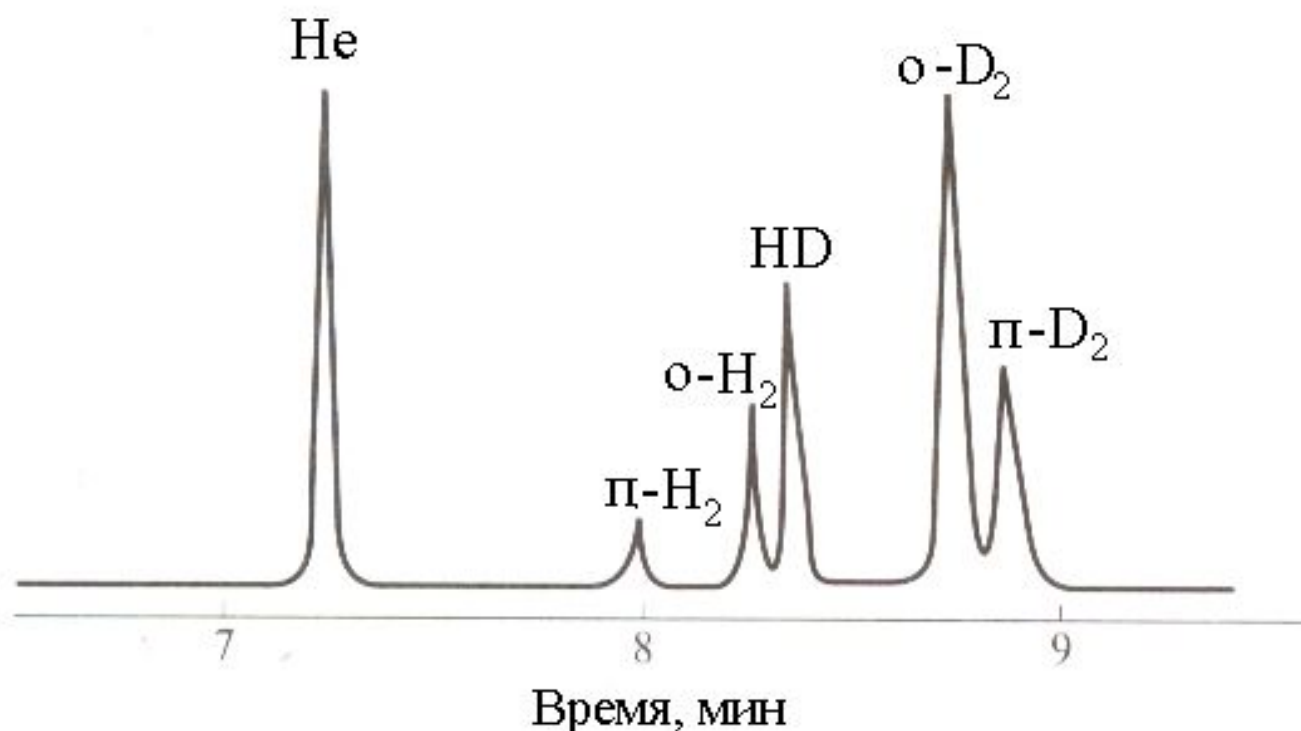
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ ОТ ЧИСЛА АТОМОВ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЕ АЛКАНОВ (СЕЛЕКТИВНОСТЬ К ГОМОЛОГАМ)



$$\frac{\Delta Q}{\Delta n} (\Gamma_{AX}) > \frac{\Delta Q}{\Delta n} (\Gamma_{JX})$$

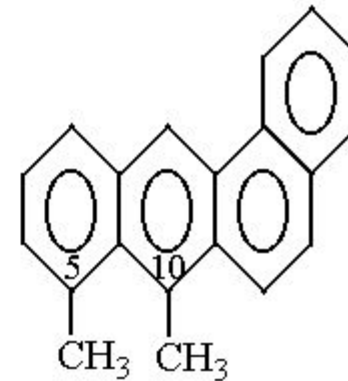
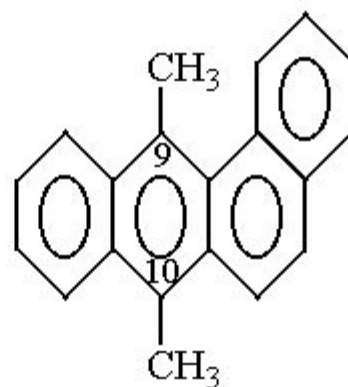
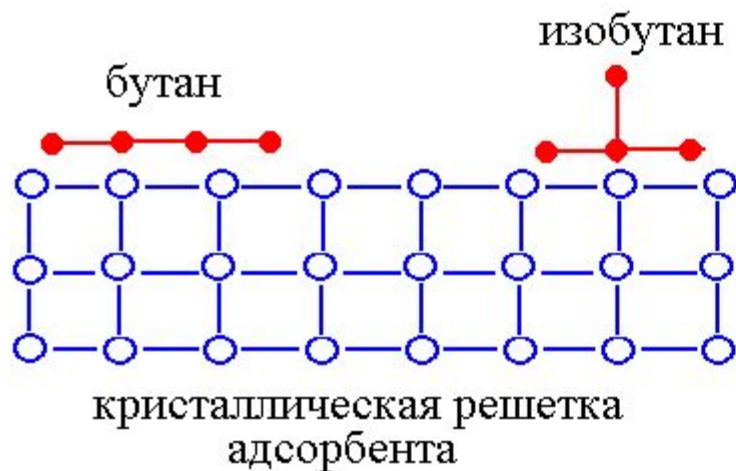
$$\Rightarrow \Gamma_{AX} \quad \alpha_{\text{ГОМ}}(\Gamma_{AX}) \approx 3 - 4$$

$$\Rightarrow \Gamma_{JX} \quad \alpha_{\text{ГОМ}}(\Gamma_{JX}) \approx 2 - 3$$



Газохроматографическое разделение ядерно-спиновых изомеров и изотопов водорода на капиллярной колонке 80 м x 0,25 мм из травленного стекла. Температура 77 К.

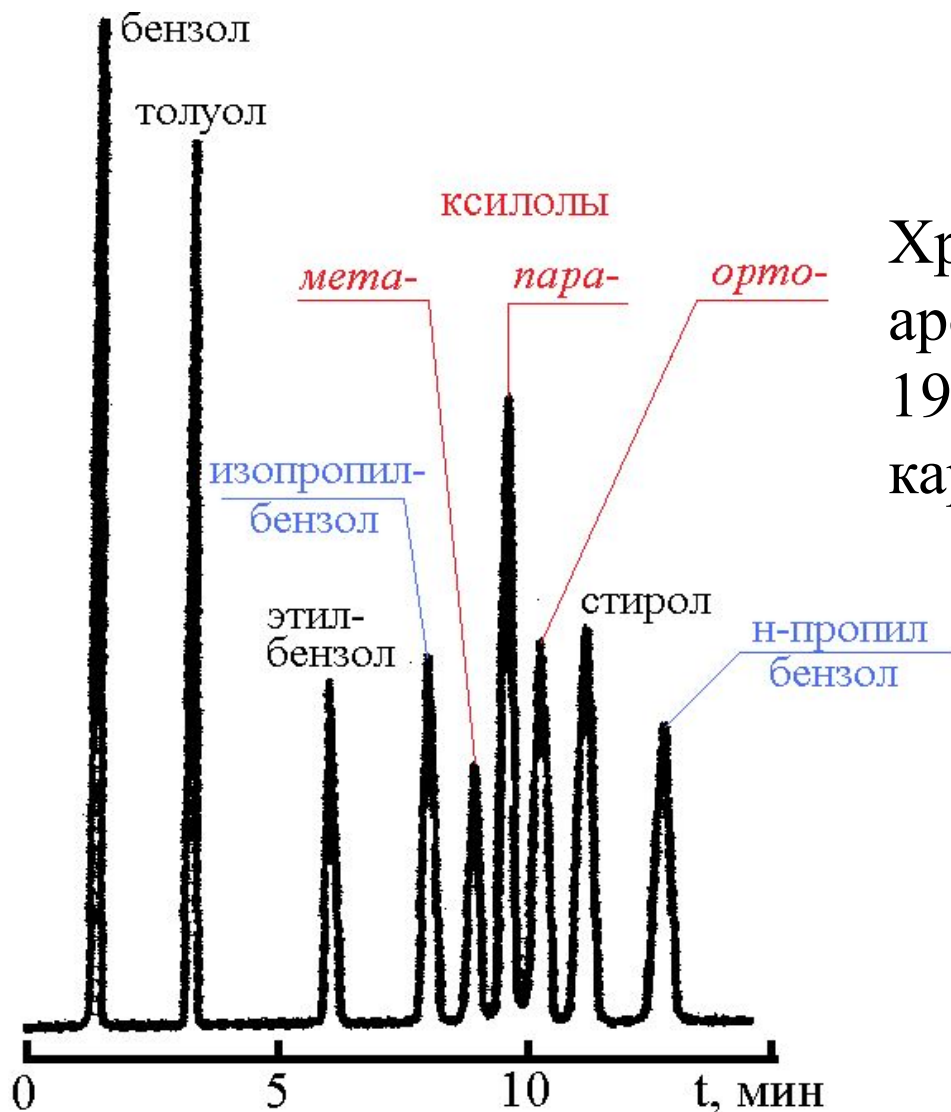
СЕЛЕКТИВНОСТЬ К ИЗОМЕРАМ



диметилбензотрацен

$$\alpha_{\text{изом(ГАХ)}} \approx 1,2 - 1,4 \quad \alpha_{\text{изом(ГЖХ)}} \approx 1,02 - 1,1$$

α	1,02	1,1	1,2	1,4	2,0	3,0
$N_{\text{эф}}$	40800	1760	484	144	36	16



Хроматограмма разделения ароматических углеводородов. 190⁰С. Колонка 3 м x 0,3 см с карбопаком С.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВЕЩЕСТВАМ С БЛИЗКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ КИПЕНИЯ

$P_G = n_L P^0$ - закон Рауля для идеальных растворов

P – парциальное давление компонента в газовой фазе над раствором;

n_L – его молярная доля в растворе;

P^0 – давление насыщенного пара компонента

$C_L \sim n_L$; $C_G \sim P_G$; $K = C_L/C_G \sim n_L/(n_L P^0) \sim 1/P^0$

C_G и C_L – концентрация компонента в газовой и жидкой фазах

$\alpha = K_1/K_2 = P_2^0/P_1^0$

$P_G = \gamma n_L P^0$ - Закон для неидеальных растворов

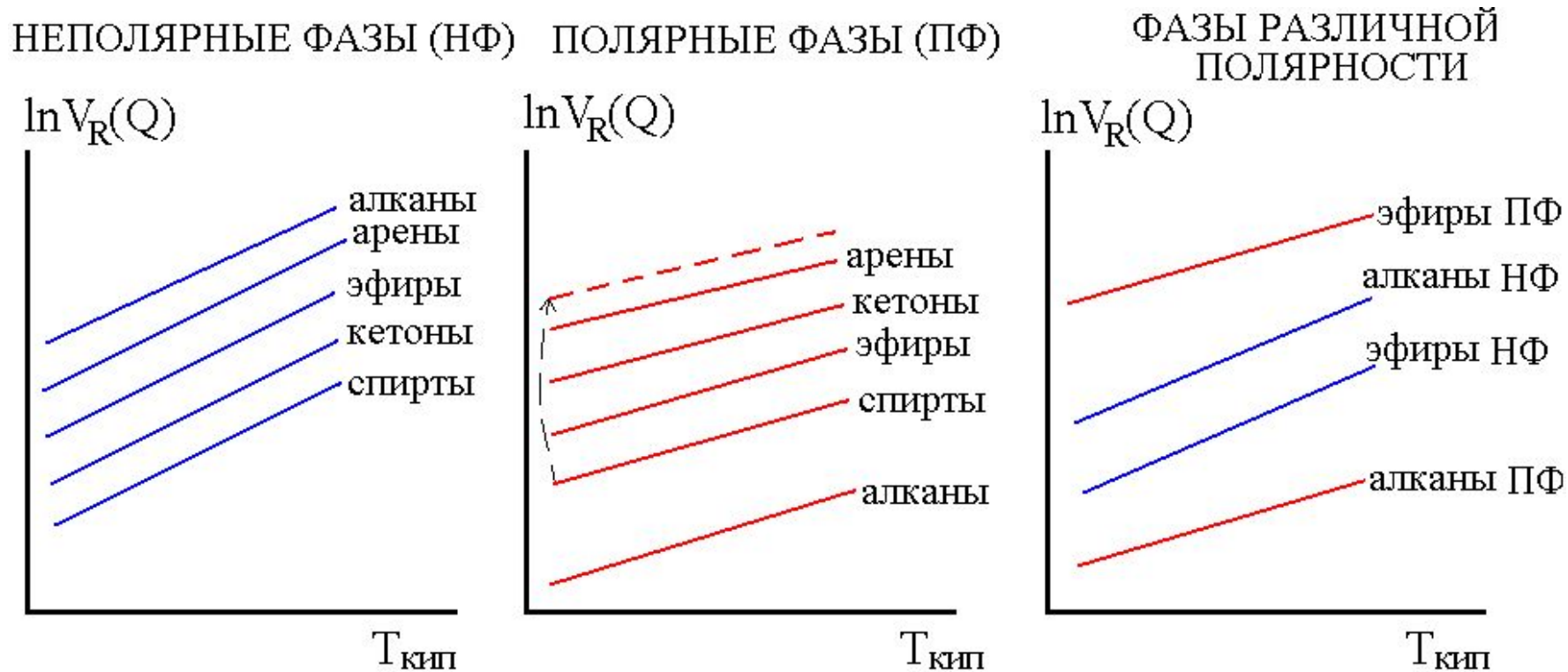
γ - коэффициент активности компонента в растворе;

$\alpha = K_1/K_2 = \gamma_2 P_2^0 / \gamma_1 P_1^0$

Если давления насыщенного пара двух веществ равны

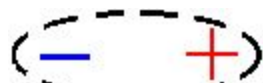
$\alpha = \gamma_2/\gamma_1$

СЕЛЕКТИВНОСТЬ К ВЕЩЕСТВАМ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

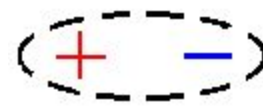


Дисперсионное

$$E_{op} = \frac{\alpha_S \alpha_A I_A I_S}{r^6 (I_A + I_S)}$$



индуцированный диполь



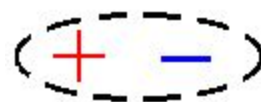
индуцированный диполь

Индукционное

$$E_{инд} = \frac{\alpha_S \mu_A^2 + \alpha_A \mu_S^2}{r^6}$$



постоянный диполь



индуцированный диполь

Ориентационное

$$E_{op} = \frac{\mu_A \mu_S}{r^6 kT}$$



постоянный диполь



постоянный диполь

α - поляризуемость молекулы; I – ее первый потенциал ионизации;
 μ - дипольный момент; r – расстояние между молекулами (атомами)

Донорно-акцепторное (водородная связь)

СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ БЛИЗКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ КИПЕНИЯ

Соединение	ϵ	Полярность зуемость $\alpha, \text{Å}^3$	Потенциал ионизации $I, \text{эВ}$	Дипольн. момент μ, D	Способн. к до- нор.-акцептор. взаимодейств.
Гексан	1,9	11,9	10,2	0	Нет
Бензол	2,27	10,4	9,3	0	Сильное
Этилацетат	6,0	8,82	10,0	1,81	Слабое
Метилэтилкетон	18,5	8,19	9,6	2,79	Слабое
Этанол	25,2	5,06	10,3	1,7	Сильное

ПОЛЯРНОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ПО РОРШНАЙДЕРУ

$$P = 100 \left(1 - \frac{q_1 - q_x}{q_1 - q_2} \right) \quad q = \lg \left(\frac{V_{R(\text{бутадиен-1,3})}}{V_{R(\text{бутан})}} \right)$$

1 – оксидипропионитрил $\text{N}\equiv\text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}\equiv\text{N}$

2 – сквалан $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ – гексаметилтетракозан

P – (0 ÷ 5) % – неполярная фаза

P – (5 ÷ 15) % – слабополярная фаза

P – (15 ÷ 35) % – среднеполярная фаза

P – (35 ÷ 50) % – полярная фаза

P – (50 ÷ 100) % – сильнополярная фаза

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ПО МАК-РЕЙНОЛЬДСУ

$$\Delta I = I_i - I_{\text{сквалан}}$$

I – логарифмические индекс удерживания Ковача при 120 °С

$x = \Delta I_{\text{бензол}}$ – характеризует селективность фазы к ароматическим и ненасыщенным углеводородам;

$y = \Delta I_{\text{бутанол}}$ – характеризует селективность фазы к спиртам, кислотам, аминам и алкилгалогенидам;

$z = \Delta I_{\text{метилпропилкетон}}$ – характеризует селективность фазы к карбонильным соединениям (альдегидам, кетонам, сложным эфирам);

$s = \Delta I_{\text{нитропропан}}$ – характеризует селективность фазы к нитропроизводным;

$u = \Delta I_{\text{пиридин}}$ – характеризует селективность фазы к гетероциклическим соединениям.

ОСНОВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АДСОРБЕНТЫ

Тип сорбента	Наименование	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр, пор, нм	t _{max} , °С
Активные угли	БАУ, АГ, СКТ	> 1000	Микро и мезопоры	400
Графитированная термическая сажа	Карбопак С	12	100-200	500
	Карбопак В	100	1,3	500
	Карбосив	1000	1,5	400
	Карбосфер	1200	1,3	400
Цеолиты (алюмо-силикаты щел. и щел.зем. металлов)	4А (NaA)	> 1000	0,4	450
	5А (CaA)	>1000	0,5	450
	13Х (NaX)	>1000	1,0	400
Силикагели	Сферосил 400	300-500	8	250
	Сферосил 200	140-230	15	
	Сферосил 75	75-125	30	
	Порасил В	125-250	10-20	300
	Порасил С	50-100	20-40	
	Силохром С-80	70-90	Макропоры	400
	Силохром С-120	100-150		
Активный оксид алюминия		200-300	Мезопоры	300

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ АДСОРБЕНТЫ

* - полярные адсорбенты. r – средний радиус пор.

Адсорбент	Исходные мономеры	$S_{уд},$ $м^2/г$	$r,$ нм	$T_{макс},$ $^{\circ}C$
Порapak Q	Этилстирол - дивинилбензол	630 - 840	4	250
Порapak QS	Q с метильными группами	600 - 800	5	250
Порapak P	Стирол - дивинилбензол	225 - 350	-	250
Хромосорб -102	Стирол - дивинилбензол	300 - 500	8	250
Хромосорб - 106	Стирол	700 - 800	-	250
Полисорб -1 (ПС-1)	Стирол - дивинилбензол	200 - 300	70	250
Полисорб- 10	Дивинилбензол	300 - 400	90	250
*Тенакс GC	п-2,6 - дифенил-фениленоксид	20	-	400
*Порapak S	Винилпиридин	450 - 600	4	250
*Порapak T	Этиленгликоль диметакрилат	250 - 300	10	200
*Хромосорб - 105	Акрилонитрил	600- 700	50	250
*Нитрополисорб - 1	ПС -1 с NO_2	200 - 250	40	200
*Аминополисорб -1	ПС -1 с NH_2	200 - 250	50	200

ОСНОВНЫЕ СТАЦИОНАРНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ 23

Название	Состав	Формула или фрагмент	$t^{\circ}\text{C}$	$\Sigma\Delta I_s$	Область применения
Сквалан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	Гексаметилентетракозан	20-100	0	Алканы
Апиезон L	Изопарафин с примес. аренов		50-250	172	Углеводороды
Апиезон M	Изопарафин с примес. аренов		50-270	174	Углеводороды
SE-30, OV-1	100% метилсиликон (каучук)	$(-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{CH}_3) - \text{O}-)_n$	- 60-300	218	Углеводороды, фенолы, ПАУ, ПХБ, пестициды
OV-101, SP - 2100	100% метилсиликон (жидк.)	$(-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{CH}_3) - \text{O}-)_n$	0-300	229	Эфирные масла, производ. аминокислот
SE-52, SE-54, OV-23	5% фенил 95% метилсиликон	$(-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5) - \text{O}-)_n$	50-330	337	Жирные кислоты, алкалоиды, сложные эфиры
OV-17	50% фенил 50% метилсиликон	$(-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5) - \text{O}-)_n$	50-250	884	Стероиды, пестициды, гликоли
OV-210	50% трифтопропил 50 % метил	$(-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3) - \text{O}-)_n$	50-250	1520	Галогенсодерж. и ароматич. углеводороды
OV-225	25% цианпропил 25 % фенил 50%	$(-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_6\text{CN}) - \text{O}-$ $-\text{Si}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5) - \text{O}-)_n$	50-250	1813	Жирные кислоты, сложные эфиры
Полиэтиленгликоли	От 100 до 20000	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-\text{H}$	50-220	2590	Кислоты, амины, спирты, альдегиды, кетоны
Трис-цианэтоксипропан	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}) - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}) - \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN})$		0-180	4145	Спирты, кислоты, амины и др. высокополярн.

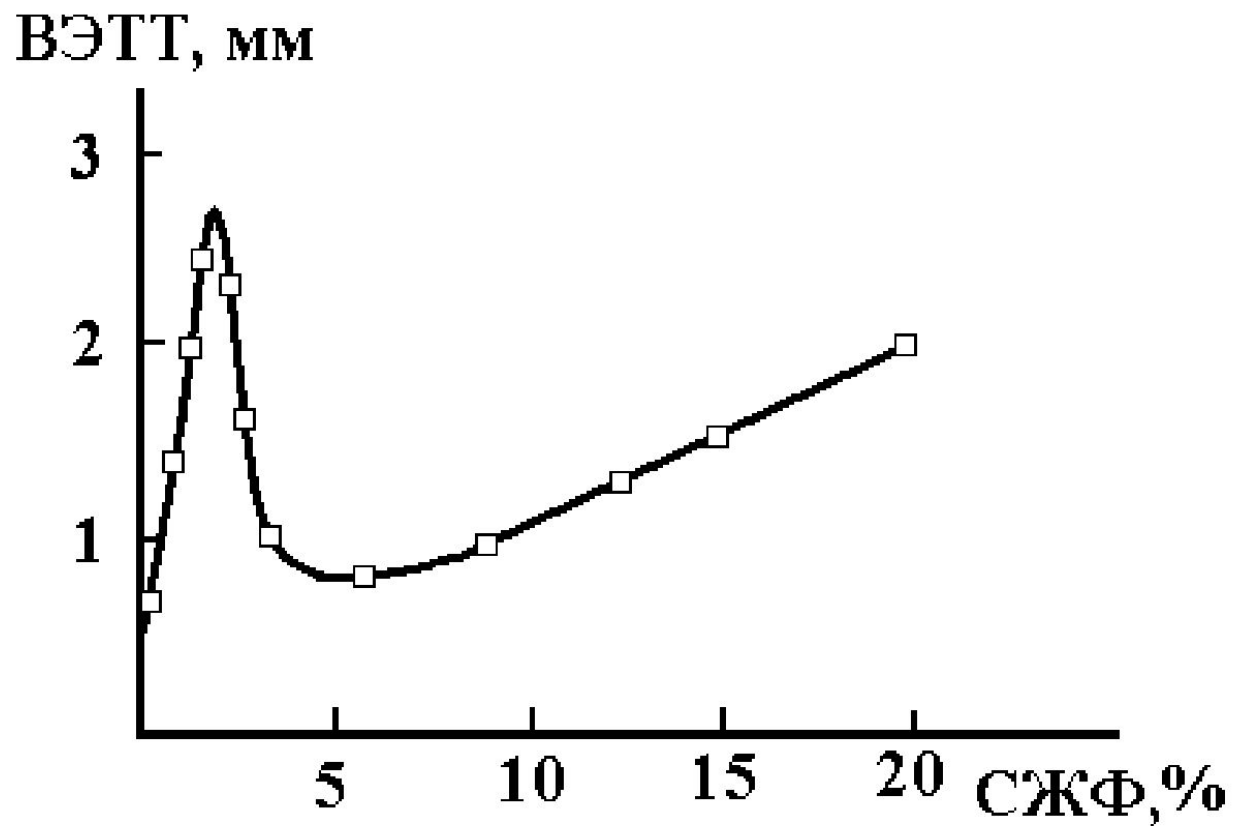
ОСНОВНЫЕ НОСИТЕЛИ СТАЦИОНАРНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Носитель	Удельная поверхность м ² /г	Насыпная плотность см ³ /г	Максимальное содержание неподвижной фазы, %	Максимальная температура, °С
Минеральные (основной компонент SiO ₂)				
Хромосорб G	0,5	0,47	5	450
Хромосорб А	2,7	0,40	25	400
Хромосорб 750	0,75	0,33	7	450
Хроматон N	3-4		30	400
Инертон	2,0		10	450
Целит 545	1,0	0,43	30	400
Динахром	4,0	0,38	30	400
Цветохром К	1,5-2,5	0,5	30	400
Органические (фторполимерные)				
Флуоропак 80	1,3		2-3	275
Тефлон б	2-3		15-20	250
Хромосорб Т	8		15-20	240
Полихром - 1	12		20-25	240

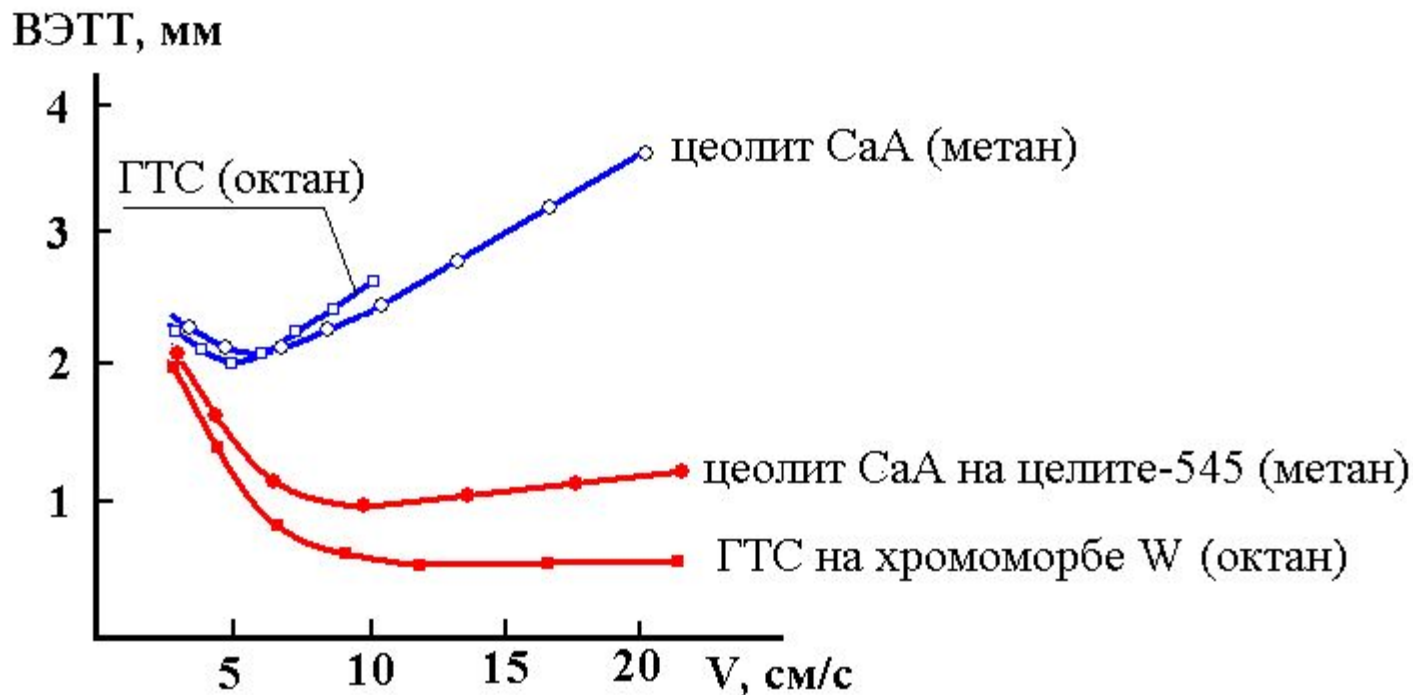
СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ НОСИТЕЛЕЙ

Маркировка носителей	Способы обработки
NAW	Без обработки
AW	Промытый кислотой (разбавленная HCl)
BW	Промытый основанием (спиртовый раствор KOH)
ABW	Последовательное сочетание двух способов обработки
DMCS	Гидрофобизированный диметилдихлорсиланом (10 % раствор в толуоле)
HMDS	Гидрофобизированный гексаметилдисилазаном

ЗАВИСИМОСТЬ ВЭТТ ОТ СОДЕЖАНИЯ СЖФ



ЗАВИСИМОСТЬ ВЭЭТ ОТ СКОРОСТИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ОБЪЕМНО- И ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТАХ



ДОКЛАДЫ НА РИТТСОН 2013

Место	Аналитический метод	Процент докладов
1	Хроматография (хромато-масс-спектрометрия)	48 (19)
2	Спектральные	16
3	Электрохимические	11
4	Масс-спектрометрия	9,1
5	Сенсоры (все типы)	8,4
6	Капиллярный электрофорез	3,0
7	Классические химические	2,5
8	Все остальные	2,0

ДОКЛАДЫ НА РИТТСОН 2013

Хроматографический метод	Процент докладов
Жидкостная	64
ВЭЖХ (жидкостноадсорбционная)	75
Ионная	8,5
Классическая	2,5
Тонкослойная	1,0
Остальные	13
Сверхкритическая флюидная	1,0
Газовая	35
Капиллярная	91
С насадочными колонками	9

ДОСТОИНСТВА КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Высокая эффективность
2. Высокая разделительная способность
3. Экспрессность
4. Высокая информативность
5. Легкость идентификации
6. Малый объем пробы

НЕДОСТАТКИ

1. Относительно высокая стоимость материалов
2. Меньшая долговечность и надёжность
3. Относительно невысокая чувствительность

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

- определение компонентов с близкими свойствами
- анализ сложных смесей с большим числом разнообразных веществ

В частности, КГХ применяется для анализа и определения:

- изотопов и изомеров газообразных веществ
- изомеров положения и цис- транс-изомеров
- газовых конденсатов, бензиновых фракций и сырой нефти
- воздуха загрязненных городов
- примесей в питьевой и природных водах
- безалкогольных и алкогольных напитков
- биологических жидкостей
- ароматов пищевых продуктов

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕЕМТЕРА ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

$$H = \overset{0}{\parallel} A + \underset{\downarrow}{B/v} + \overset{0}{\uparrow} (C_1 + \underset{\downarrow}{C_2} + \overset{0}{\uparrow} C_3) v$$

вихревая диффузия продольная диффузия динамическая диффузия внешнедиффуз. массопередача внутريدиффуз. массопередача

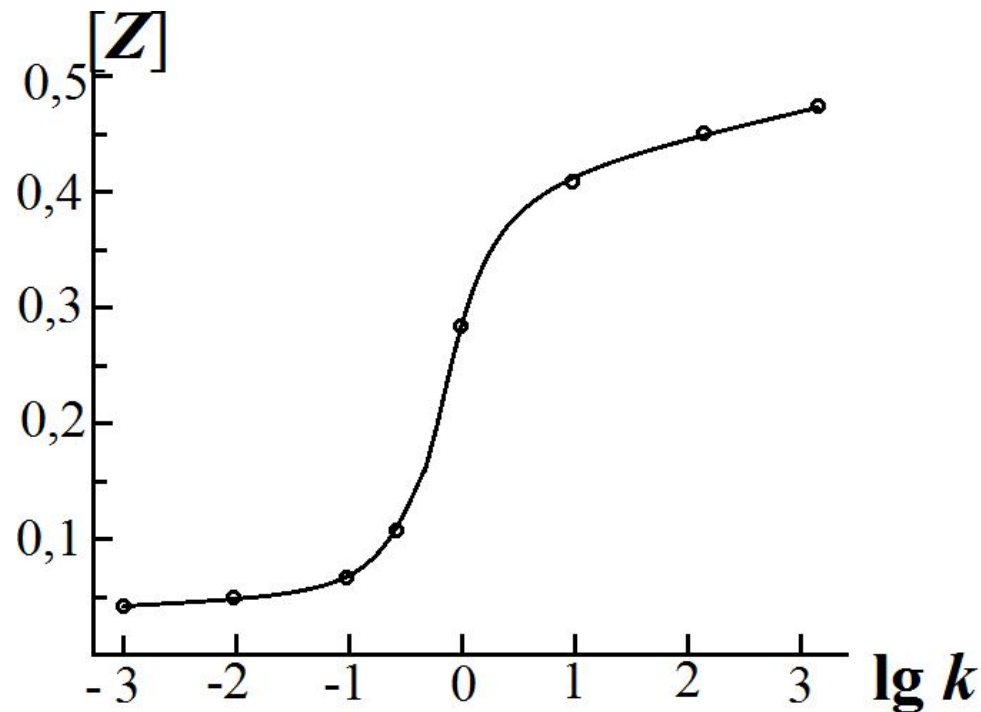
$$H = B/v + C_2 v$$

$$H = \frac{2D_M}{v} + \frac{r^2}{D_M} \left[\frac{(1 + 6k + 11k^2)}{24(1+k)^2} \right] v$$

D_M – коэффициент диффузии в подвижной газовой фазе;

r – радиус капиллярной колонки ;

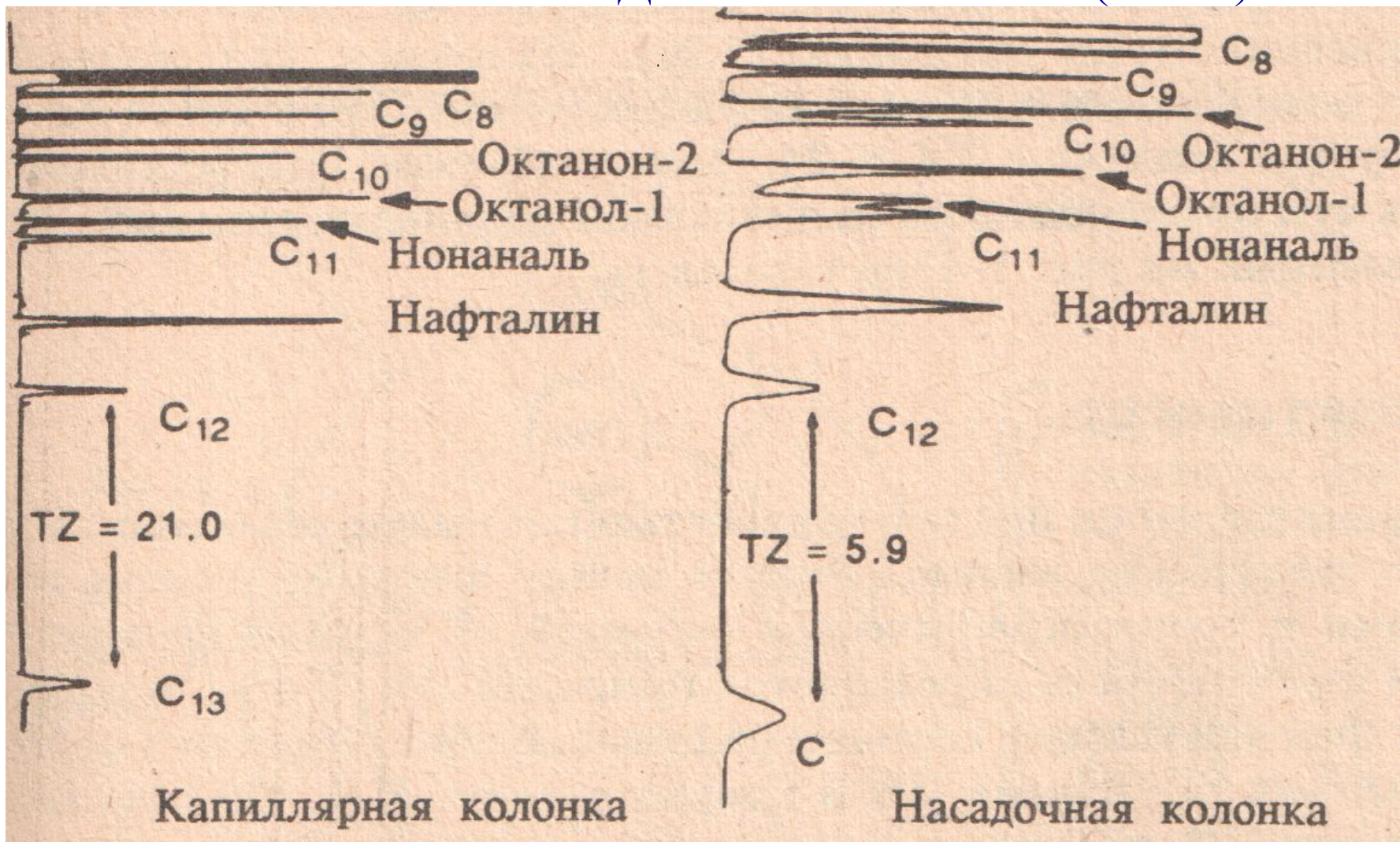
k – фактор удерживания (коэфф. емкости) $k = K(V_S/V_M)$



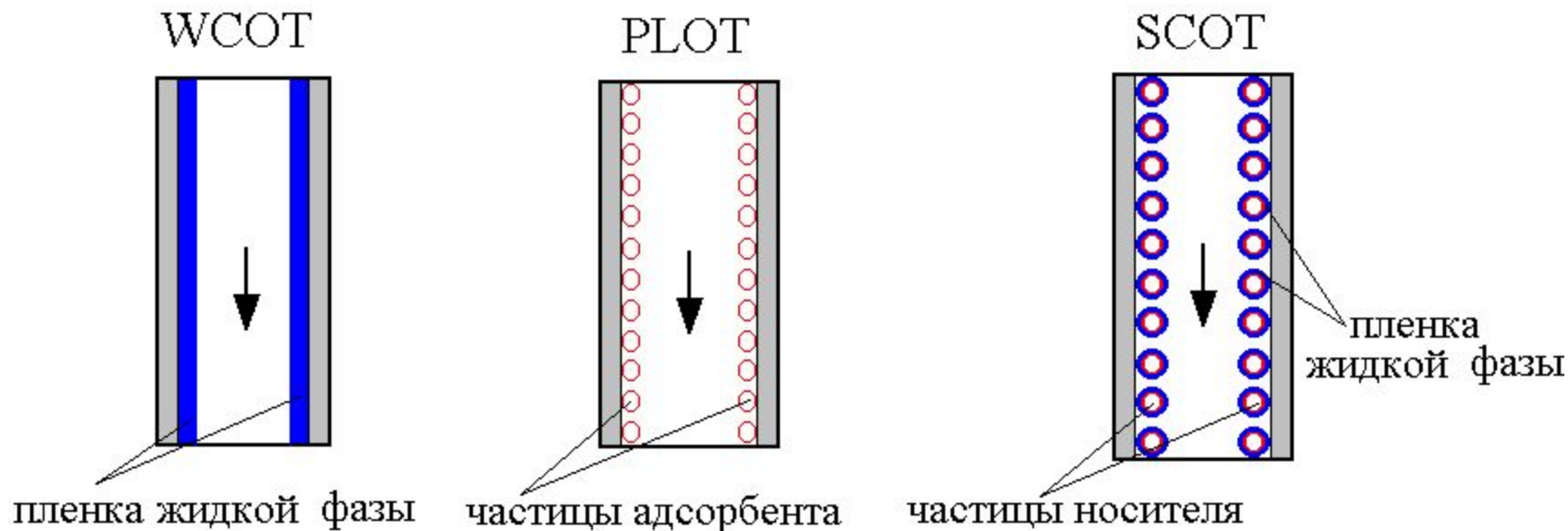
$$h_{\min} = r \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1+k)^2}}$$

k	0	0,01	0,1	1	10	100	∞
\sqrt{Z}	0,58	0,59	0,70	1,22	1,78	1,90	1,91

ХРОМАТОГРАММЫ ОДНОЙ И ТОЙ ЖЕ СМЕСИ НА КАПИЛЛЯРНОЙ И НАСАДОЧНОЙ КОЛОНКЕ (SE-30)



$$TZ = R_{ГОМ} - 1$$

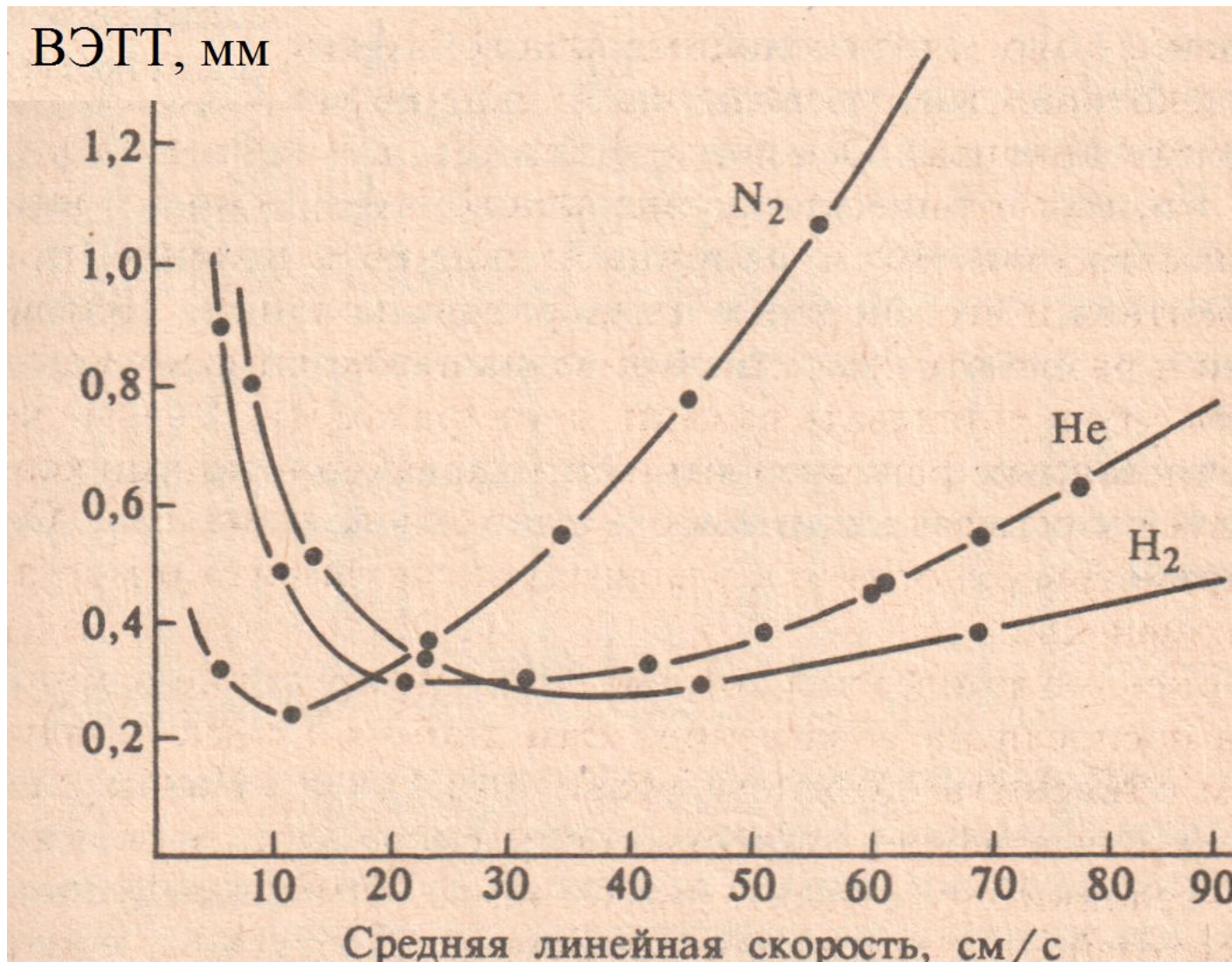


Тип капиллярных колонок	Принятая аббревиатура	Расшифровка
Слой неподвижной фазы на стенках капилляра	WCOT	Wall Coated Open Tubular
Слой мелкодисперсного сорбента на стенках колонки	PLOT	Porous Layer Open Tubular
Слой неподвижной фазы на носителе на стенках колонки	SCOT	Surface Coated Open Tubular

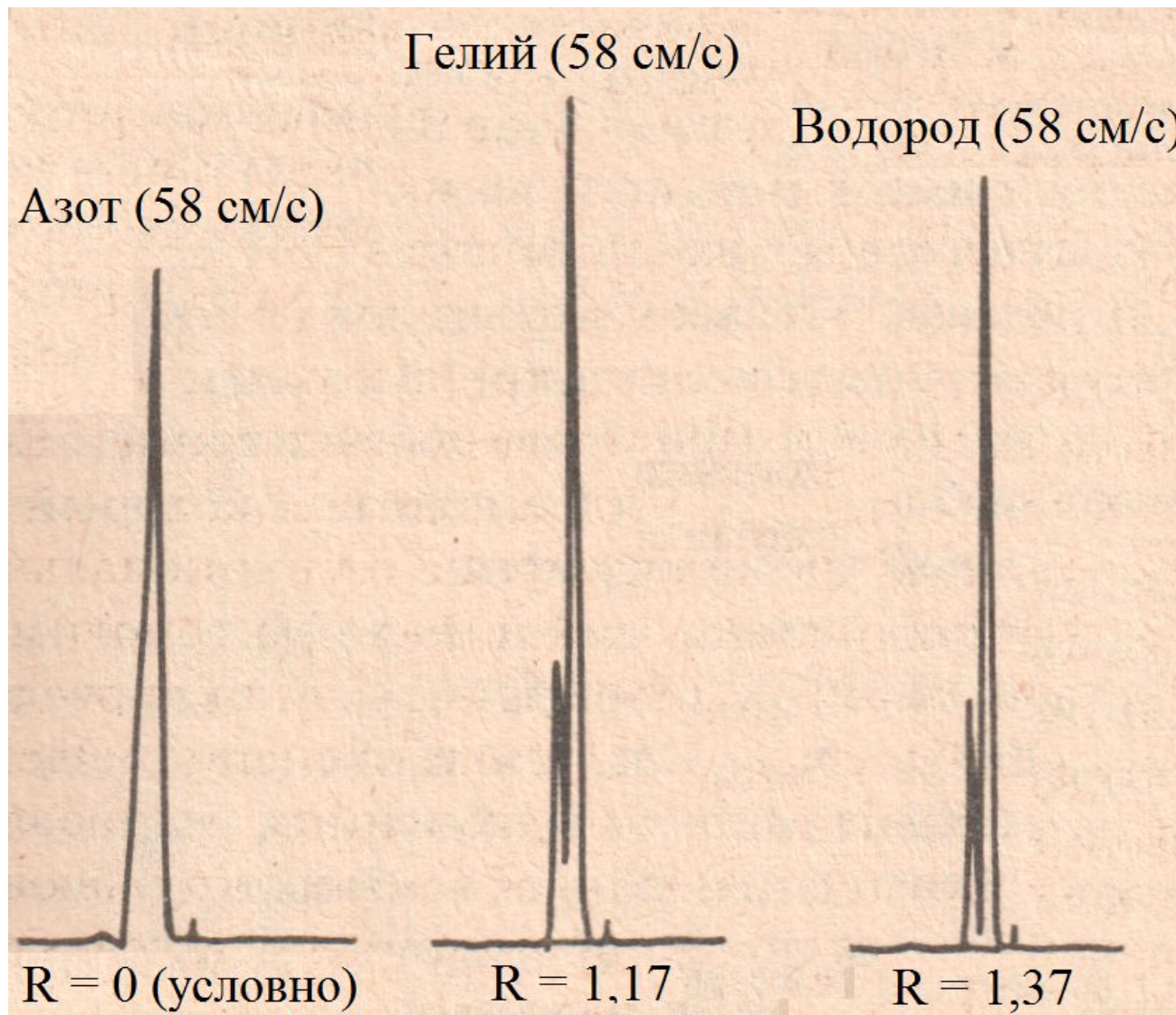
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАЗДЕЛЕНИЕ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

- природа и скорость газа-носителя
- длина и радиус хроматографической колонки
- толщина пленки и размер частиц стационарной фазы
- природа стационарной фазы
- температура

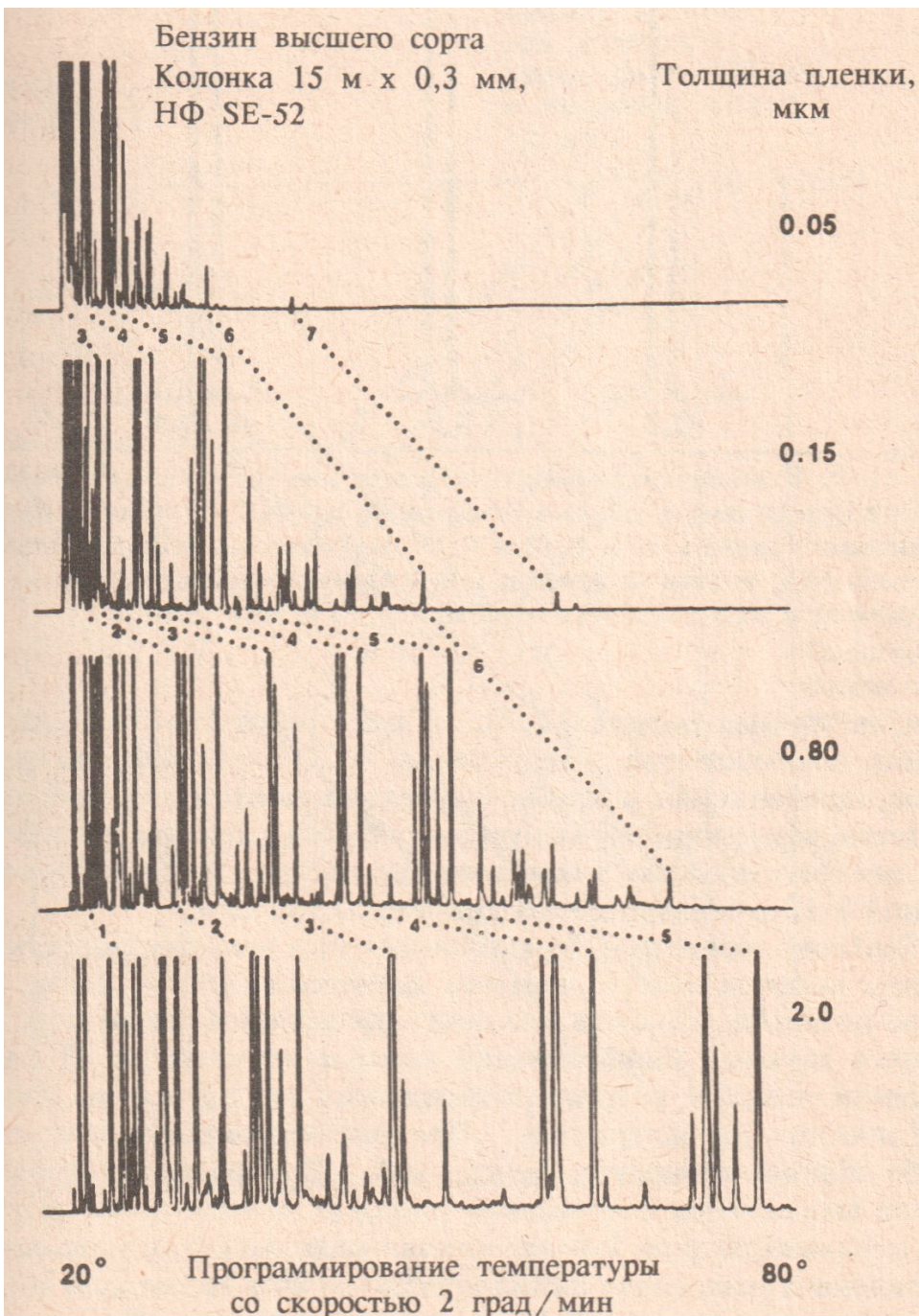
НА ВЭТТ. WCOТ-колонка 25м x 0,25мм с OV-101,
толщина плёнки 0,4 мкм



Влияние газа-носителя на разделение н-гептадекана и пристана на WCOT- колонке 15 м x 0,25 мм с SE-52



ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЁНКИ НФ НА РАЗДЕЛЕНИЕ БЕНЗИНА



$$R_{\text{разр}} = 0,5 \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right) \left(\frac{K'_{\text{ср}}}{K'_{\text{ср}} + 1} \right) \sqrt{N_{\text{эф}}}$$

$$N_{\text{эф}} = \frac{L}{H_{\text{эф}}} \quad R_{\text{разд}} = 0,212 K_{\text{сел}} \sqrt{\frac{L}{H}}$$

$\alpha = K_2/K_1 = V_{R(2)}/V_{R(1)}$ - коэффициент селективности стационарной фазы;

$K'_{\text{ср}}$ - среднее значение факторов удерживания разделяемых компонентов;

L - длина хроматографической колонки;

$H_{\text{эф}}$ - высота, эквивалентная эффективной теоретической тарелки;

$K_{\text{сел}} = 2(V_{R(2)} - V_{R(1)}) / (V_{R(2)} + V_{R(1)})$ - селективность хроматограф. колонки.

$$H(C_3) = \frac{d_f^2}{D_s} \frac{2k^2}{4(1+k)^2} v$$

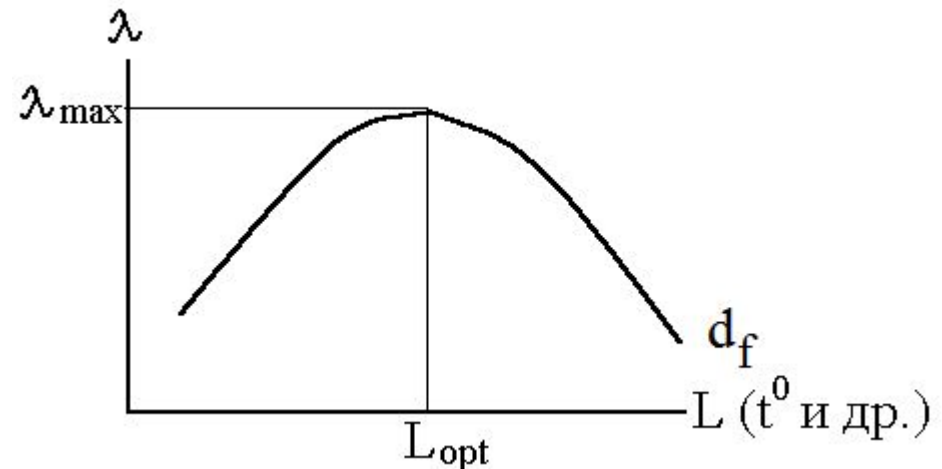
d_f - толщина плёнки стационарной фазы,

D_s - коэффициент диффузии в этой фазе;

K - фактор удерживания

БЫСТРОДЕЙСТВИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

$$\lambda = n \frac{R^2}{t_{ан}}$$

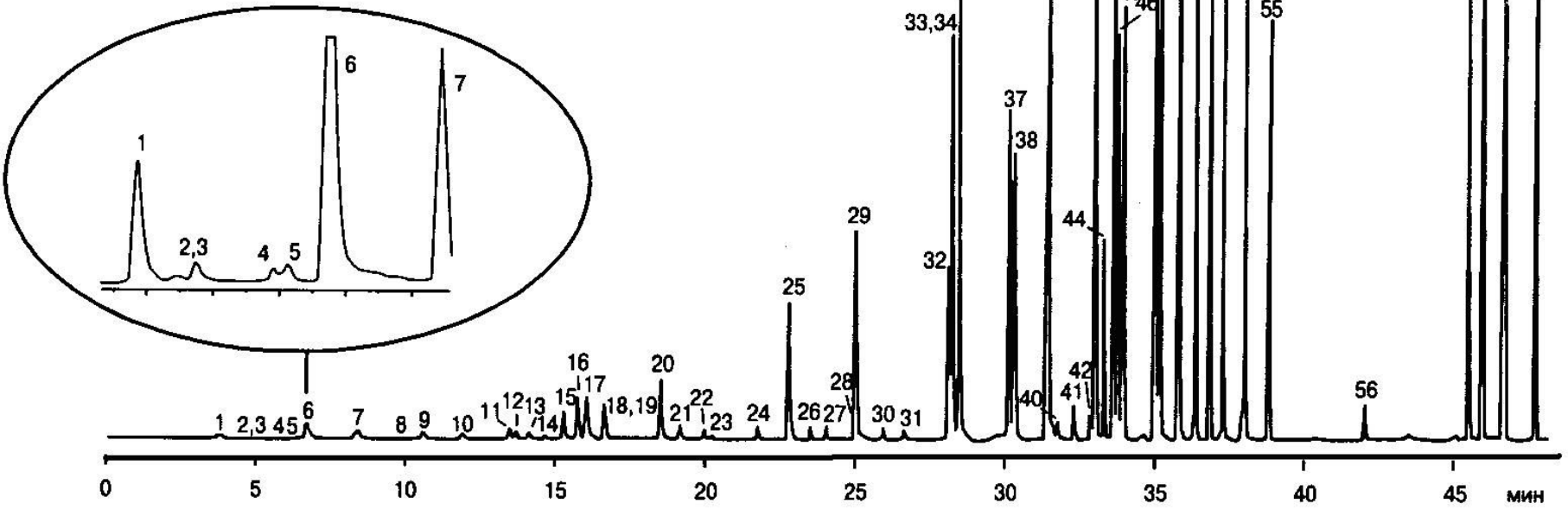


λ - коэффициент быстродействия хроматографической колонки;

n - число разделяемых компонентов в смеси;

R - степень разделения наиболее трудно разделяемой пары компонентов;

$t_{ан}$ - время анализа (выхода последнего компонента).



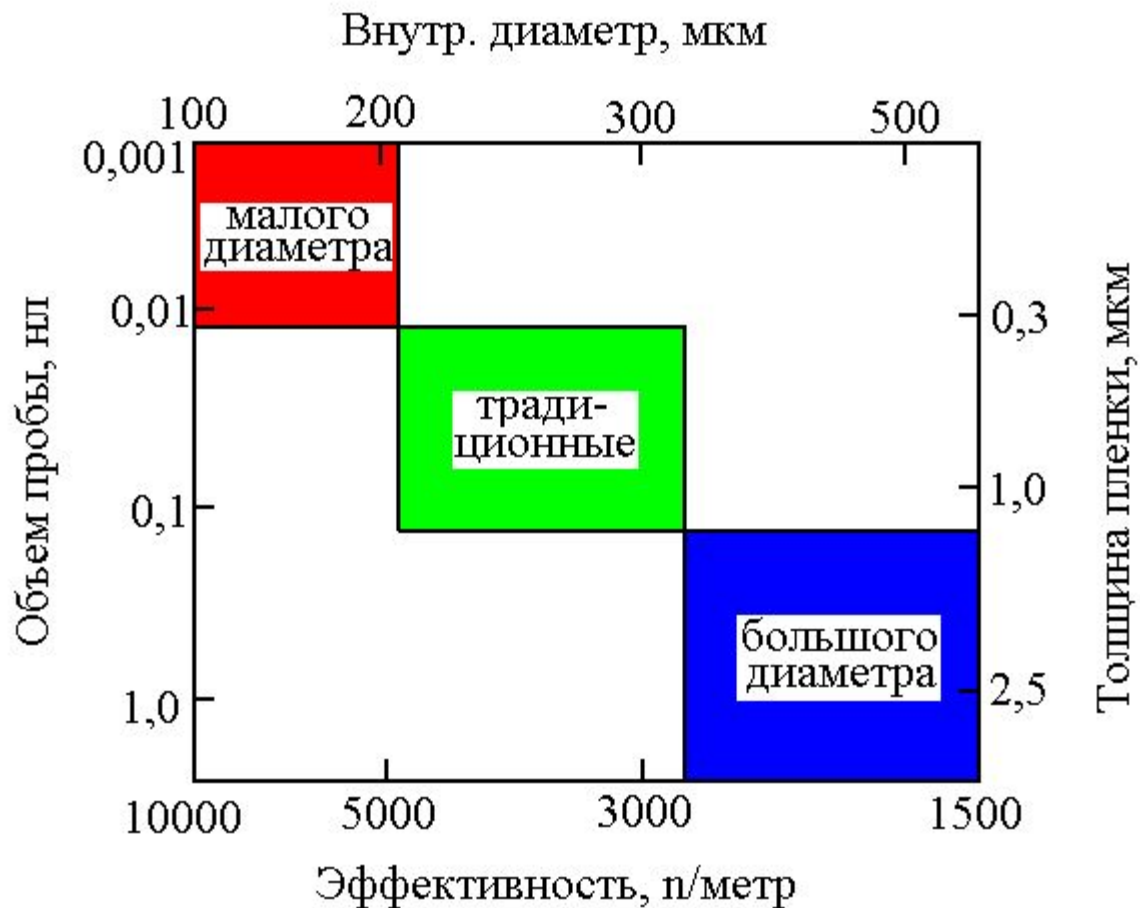
Хроматограмма разделения летучих органических веществ на кварцевой капиллярной колонке 60 м x 0,25 мм с SE-30 при программировании температуры с 35 до 200 °С.

- 1 – дихордифторметан; 2 – хлорметан; 3 – винилхлорид; 4 – бромметан; 5 – хлорэтан; 6 – трихлорфторметан; 7 – 1,1 дихлорэтилен; 8 – метиленхлорид; 9 – транс-1,2-дихлорэтилен; 10 – 1,1 дихлорэтан; 11 – 2,3 дихлорпропан; 12 – цис-1,2-дихлорэтилен; 13 – хлороформ; 14 – бромхлорметан; 15 – 1,1,1-трихлорэтилен; 16 – 1,1-дихлорпропен; 17 – тетрахлорид углерода; 18 – 1,2-дихлорэтан; 19 – бензол; 20 - трихлорэтилен; 21 – 1, 2-дихлорпропан; 22 – бромдихлорметан; 23 – дибормметан; 24 – цис-1,3-дихлорпропен; 25 – толуол; 26 – транс-1,3-дихлорпропен; 27 – 1,1,2 – трихлорэтан; 28 – 1,3-дихлорпропан; 29 – тетрахлорэтилен; 30 - дибромхлорметан; 31 – 1,2 –дибромэтан; 32 – хлорбензол; 33 – 1,1,1,2-тетрахлорэтан; 34 – этилбензол; 35 – м-ксилол; 36 – п-ксилол; 37 – о-ксилол; 38 – стирол; 39 – изопропилбензол; 40 – бромформ; 41 – 1,1,2,2 - тетрахлорэтан; 42 – 1,2,3- трихлорпропан; 43 – н-пропилбензол; 44 – бромбензол; 45 – 1,3,5 – триметилбензол; 46 – о-хлортолуол; 47 – п-хлортолуол; 48 – трет-бутилбензол; 1,2,4 – триметилбензол; 51 – п-изопропилтолуол; 52 – м-дихлорбензол; 53 – п – дихлорбензол; 54 – н-бутилбензол; 55 – о-дихлорбензол; 56 – 1,2-дибром-3-хлорпропан; 57 – 1,2,4-трихлорбензол; 58 – гексахлорбутадиен; 59 – нафталин; 60 – 1,2,3 – трихлорбензол

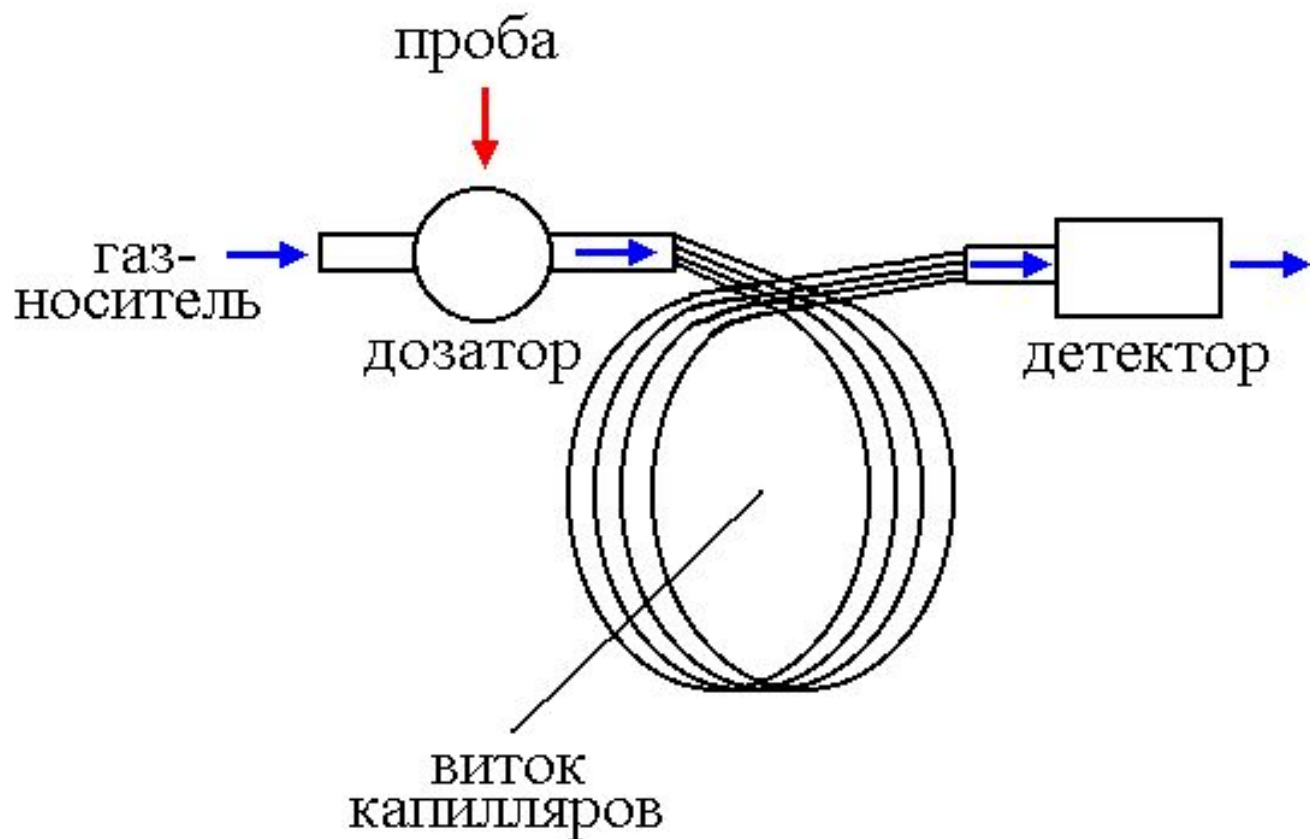
НЕДОСТАТКИ ТРАДИЦИОННОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Необходимость дозирования очень малых объемов пробы (менее 0,1 мкл жидкости)
2. Более низкая чувствительность анализа
3. Меньшая долговечность и меньшая воспроизводимость параметров удерживания

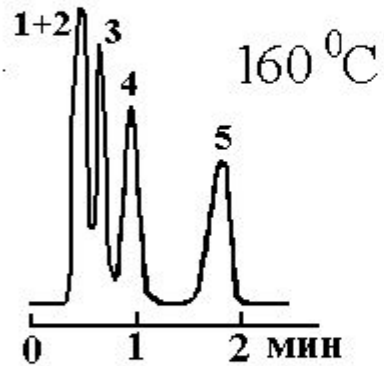
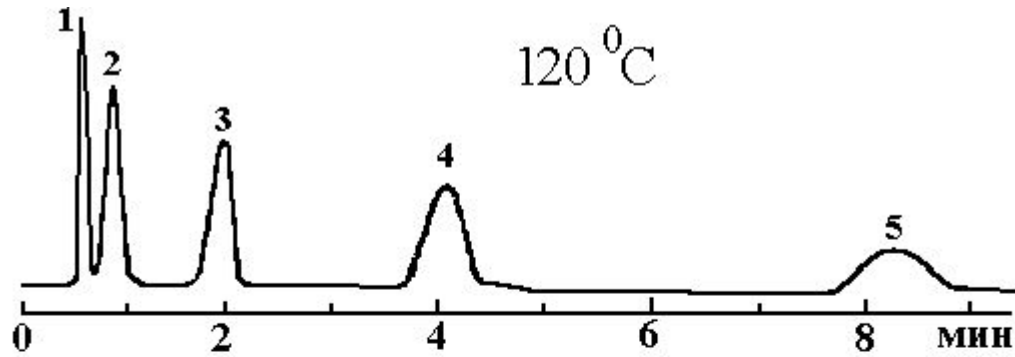
ПАРАМЕТРЫ КАПИЛЛЯРНЫХ ХСОТ КОЛОНОК



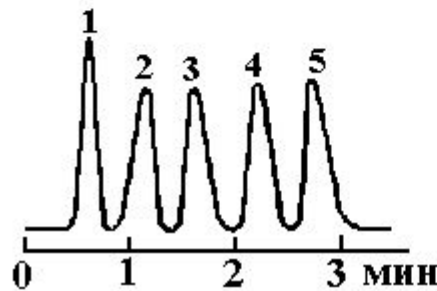
ПОЛИКАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



(SE – 30 на хроматонеHMDS)



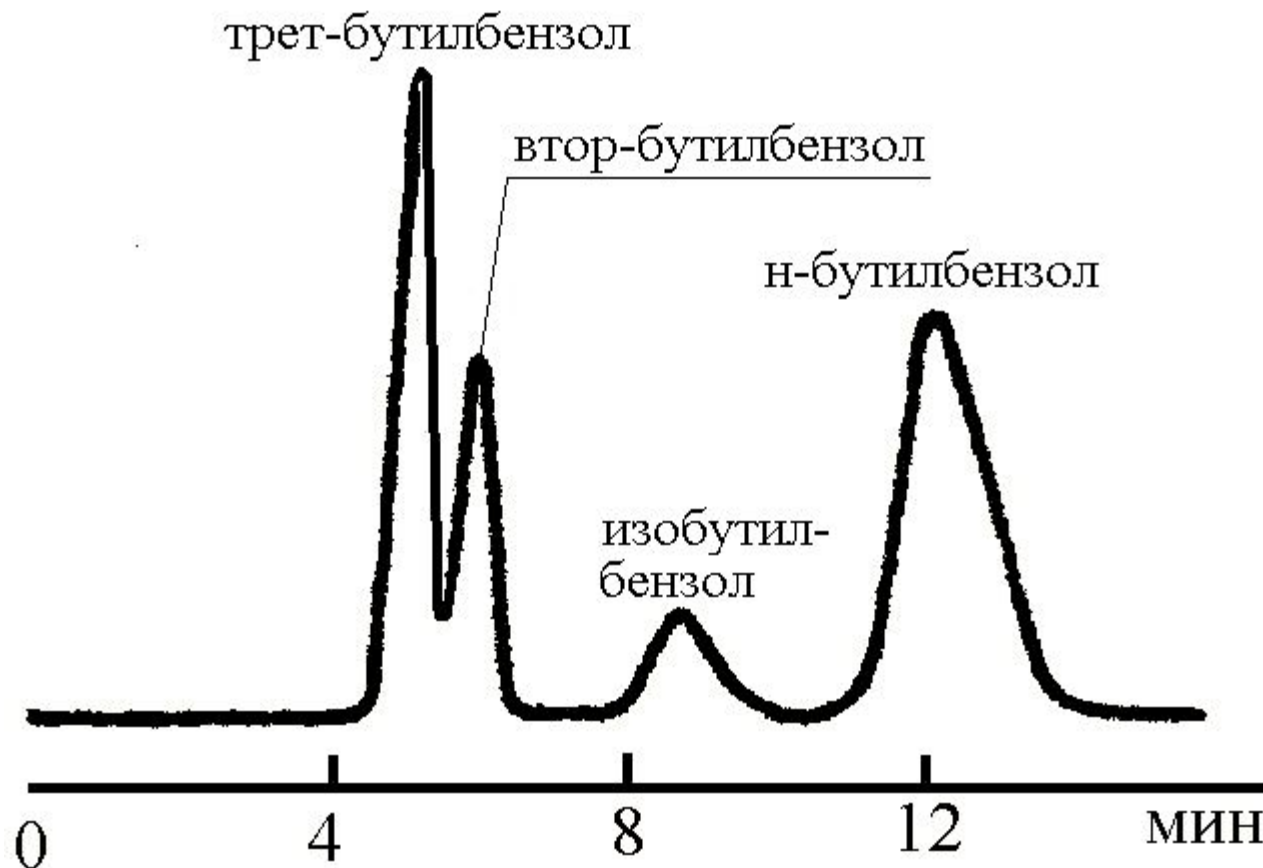
- 1 - бутанол -1;
- 2 - пентанол - 1;
- 3 - гексанол -1;
- 4 - гептанол -1;
- 5 - октанол-1



110⁰C / 1 МИН
 30⁰C/МИН
 170⁰C

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ PLOT-КОЛОНОК И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ 48

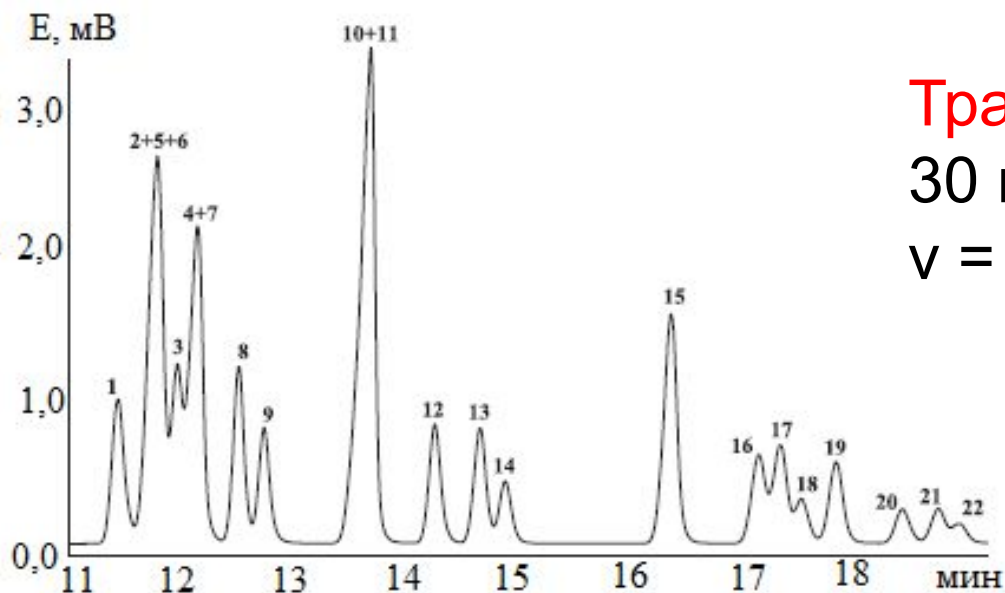
№ пп	Тип колонки	Природа адсорбционно го слоя	МДРТ, °С	Область применения
1	Alumina PLOT	Al ₂ O ₃	180	Постоянные газы, фреоны, углеводороды C ₁ -C ₄
2	RT-M sieve 5A	Алюмосилика т	350	Постоянные и благородные газы, разделение Ar и O ₂
3	Carboxen- 1006 PLOT	Углерод, S ≈ 750 м ² /г	250	Постоянные и благородные газы, формальдегид-метанол
4	Supel-Q PLOT	Стирол-ДВБ	250	СО ₂ , C ₁ -C ₄ , сернистые газы, спирты, кетоны, альдегиды
5	RT-S PLOT	ДВБ – винил- пиридин	250	Полярные соединения, кетоны, эфиры, спирты



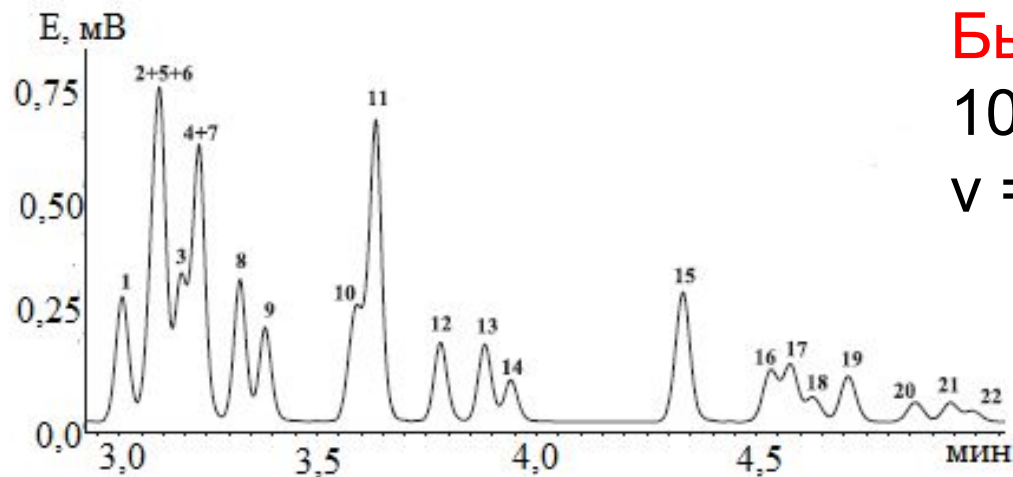
Хроматограмма разделения изомерных бутилбензолов на насадочной колонке с 100 x 0,5 см с карбопаком С

ХРОМАТОГРАММЫ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ

ЖИРНЫЕ
50



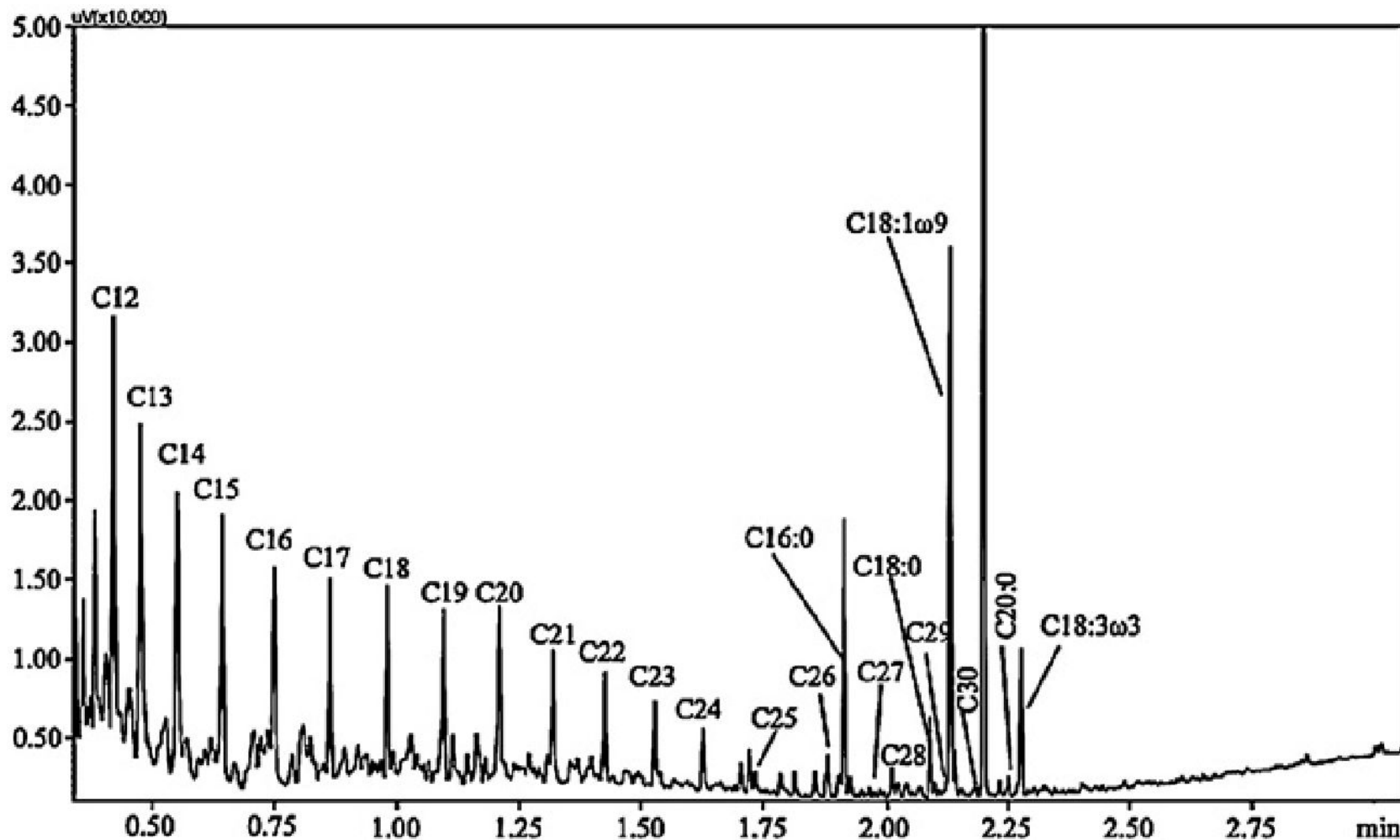
Традиционная хроматография
30 м x 0,25 мм x 0,2 мкм
 $v = 30$ см/с



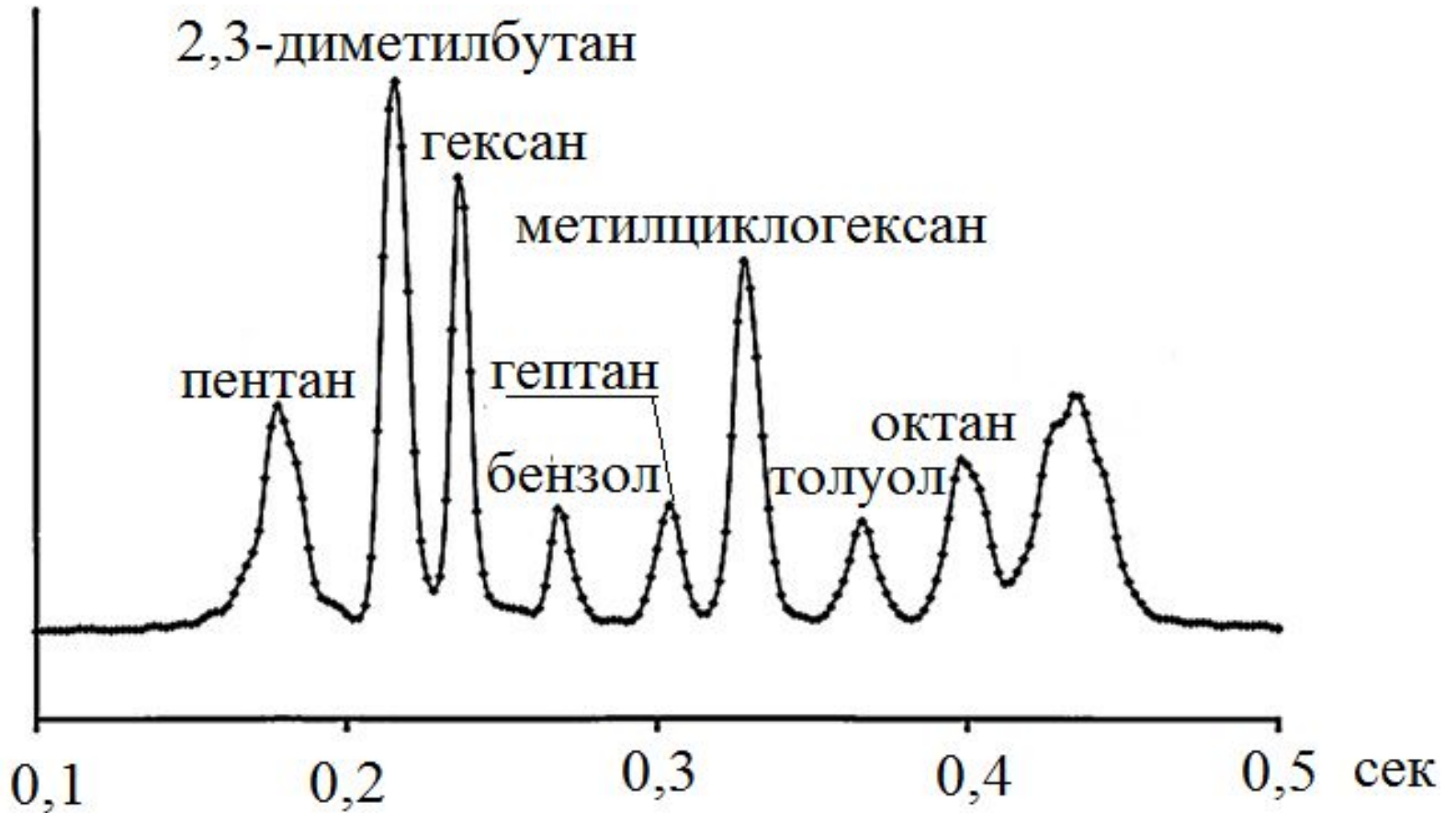
Быстрая хроматография
10 м x 0,1 мм x 0,1 мкм
 $v = 40$ см/с

ОЧЕНЬ БЫСТРАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

51

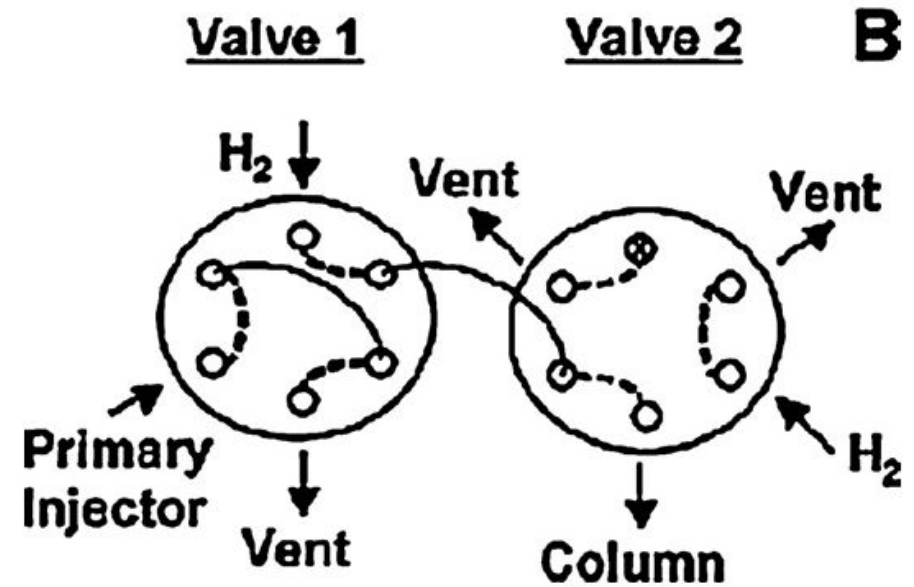
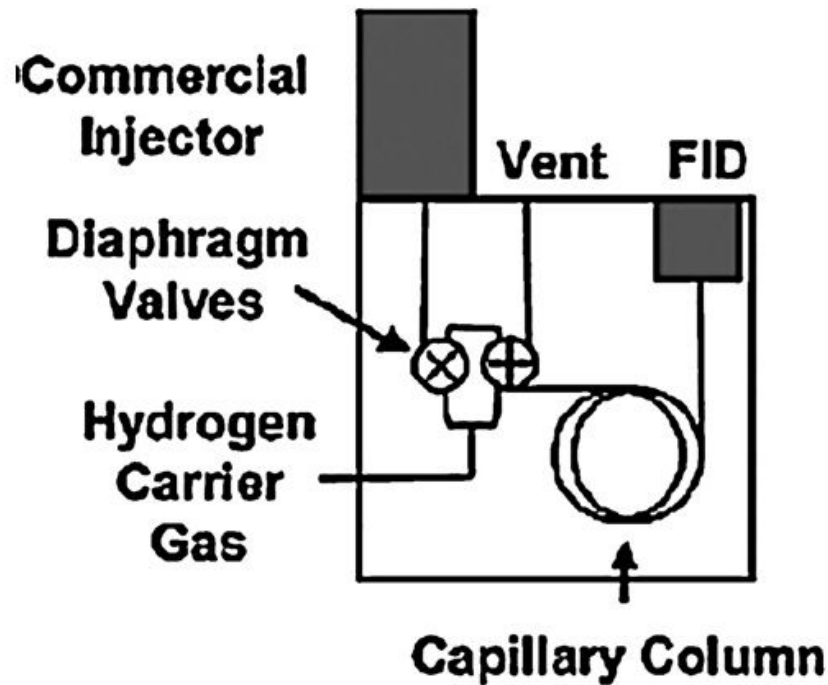


Хроматограмма биотоплива КК 10 м x 0,1 мм x 0,08 мкм;
 $v = 60$ см/с. Температура 50 – 230 С (70 С/мин)



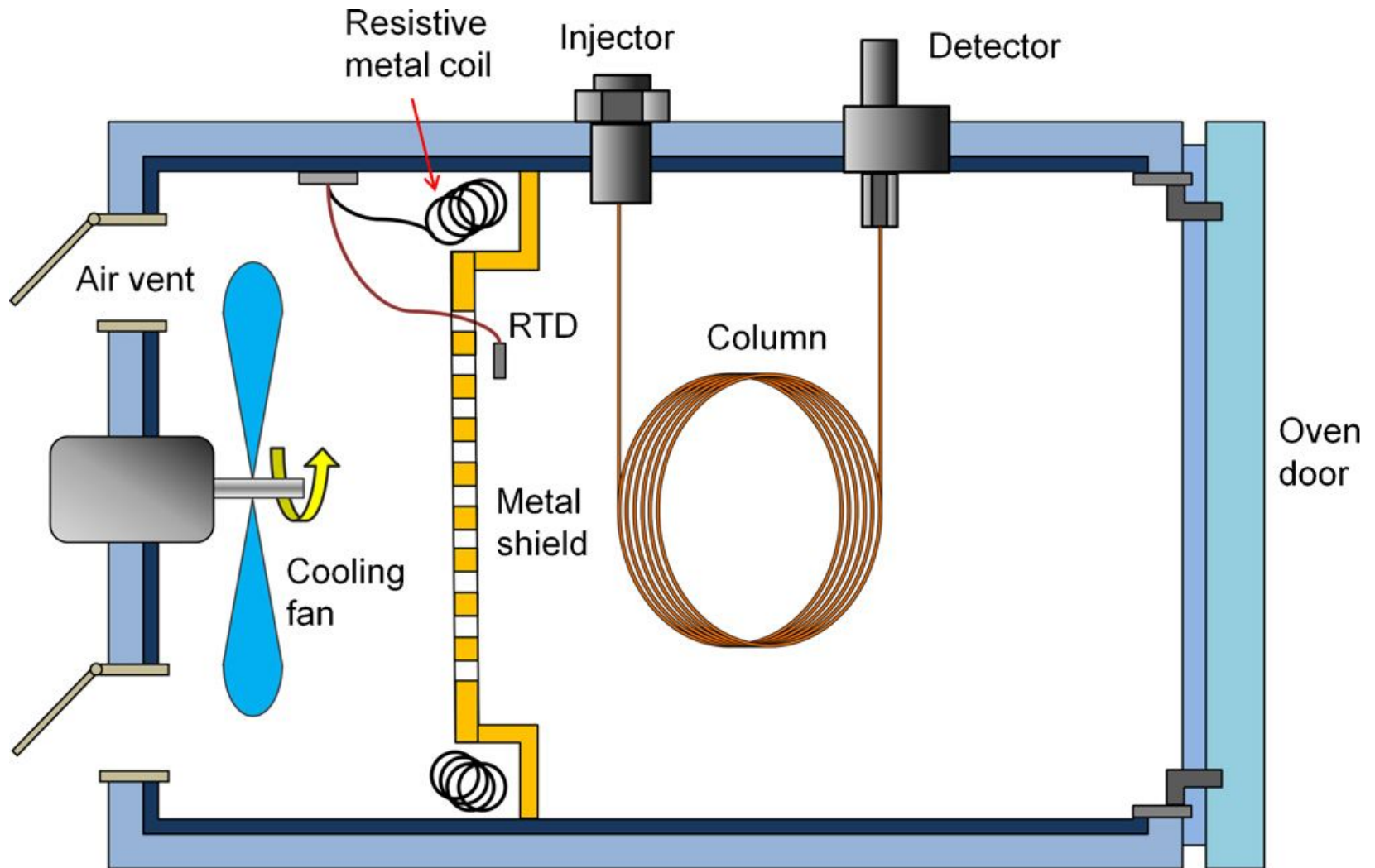
Колонка 0,3 м x 0,05 мм x 0,17 мкм $v = 200$ см/с

ДОЗИРОВАНИЕ В УЛЬТРАБЫСТРОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



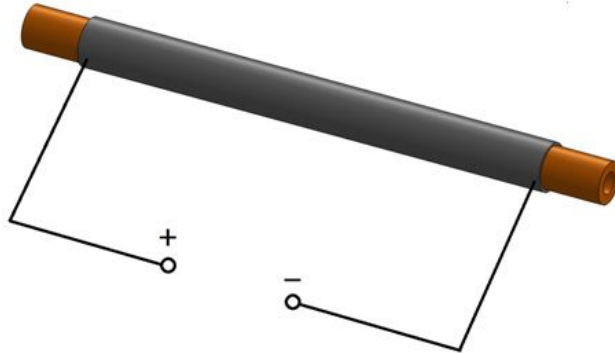
ТРАДИЦИОННЫЙ ТЕРМОСТАТ КОЛОНОК

54

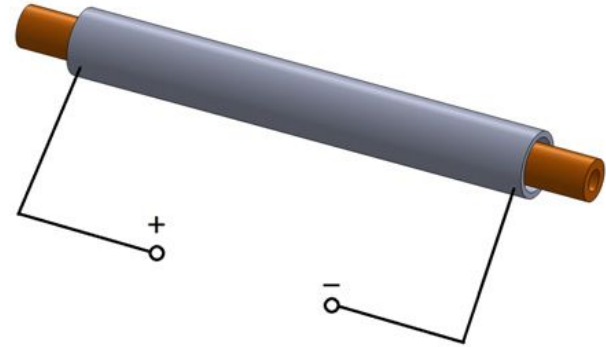


РЕЗЕСТИВНЫЙ НАГРЕВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

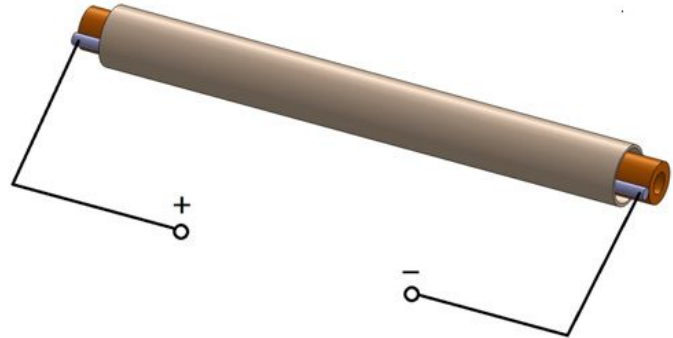
токопроводящая пленка



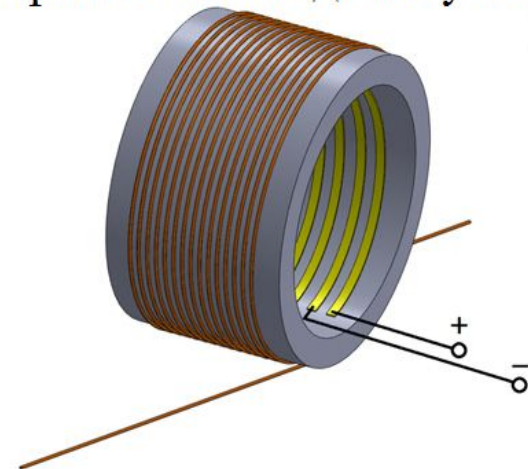
коаксиальный нагреватель



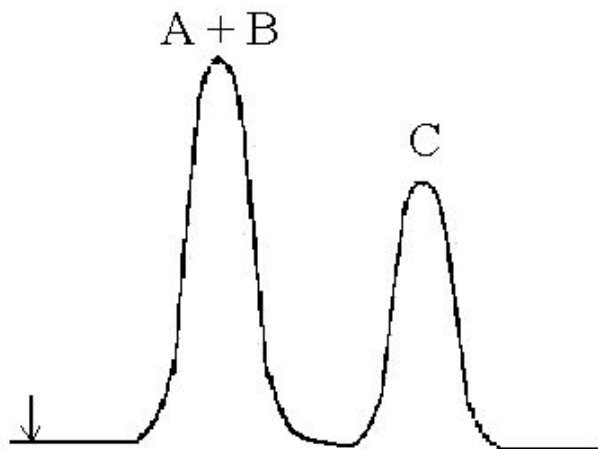
токопроводящий стержень



нагреватель в виде катушки



ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МНОГОМЕРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

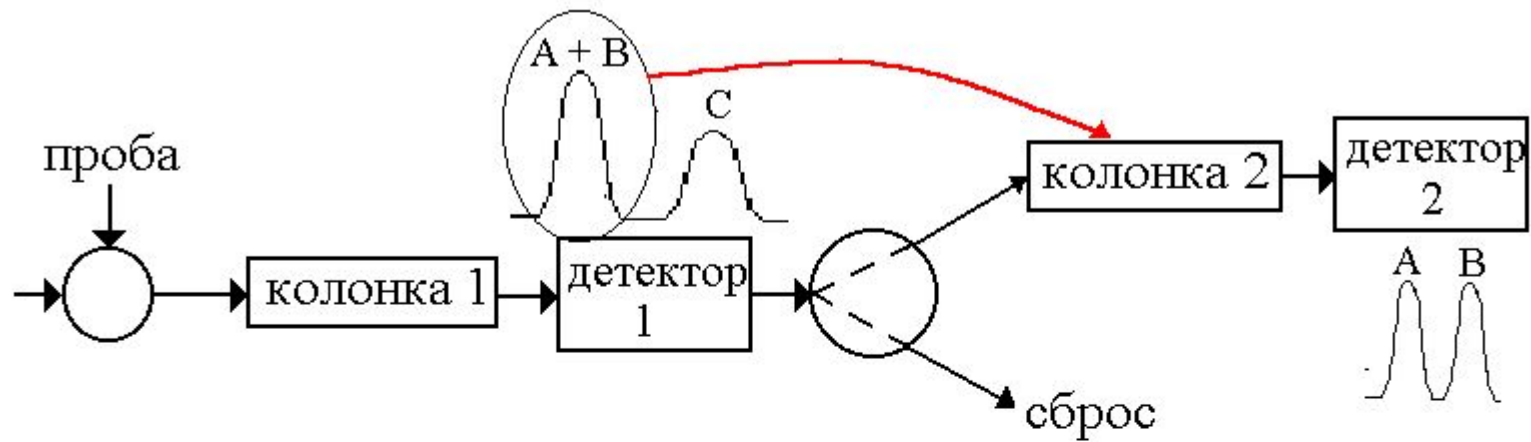


короткая колонка

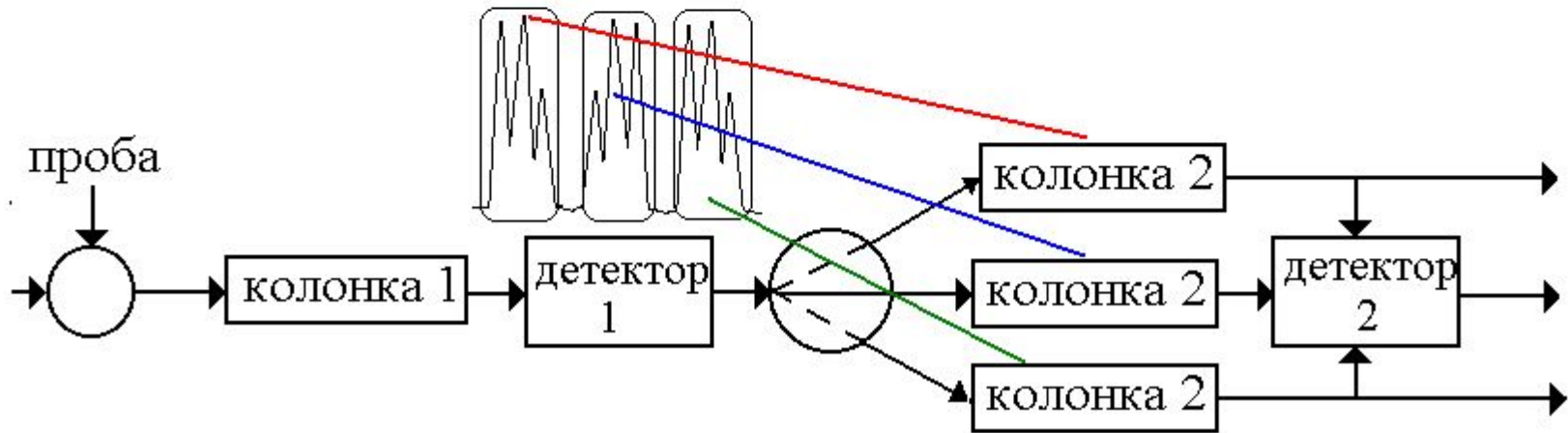


длинная колонка

ДВУХМЕРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



ЧЕТЫРЕХМЕРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



ПИРОЛИЗНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Пиролизная (пиролитическая) хроматография – гибридный метод анализа, включающий термическое разложение пробы без доступа воздуха и последующее газохроматографическое определение получаемых продуктов

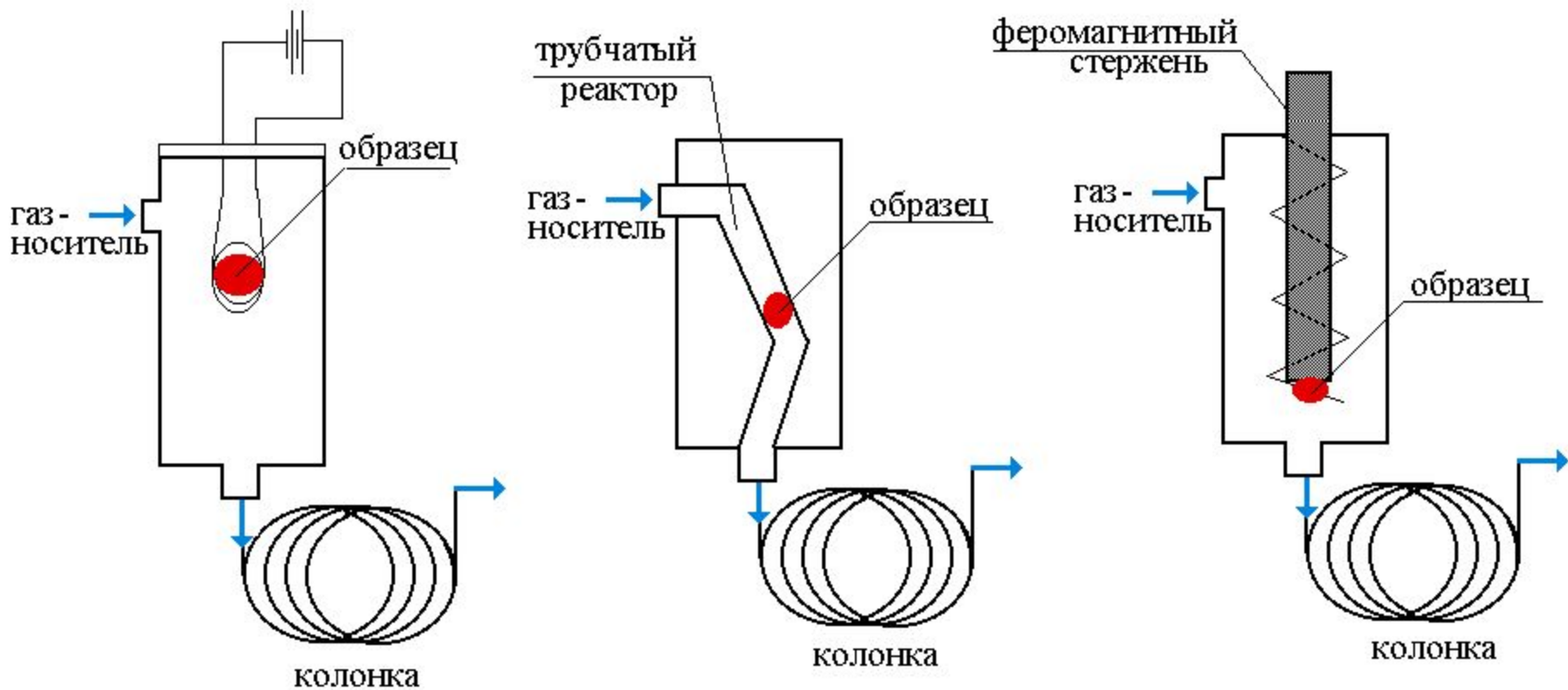
Основные объекты анализа

полимеры; лаки, краски, тяжелые нефтепродукты, типа гудронов, фармацевтические продукты и микроорганизмы

Требования, предъявляемые к пиролизерам

- 1) Точная установка и поддержание заданной температуры;
- 2) Полное удаление остатков предыдущей пробы;
- 3) Высокая герметичность, исключение попадания воздуха;
- 4) Непрерывный поток газа-носителя через пиролизер

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПИРОЛИЗЕРОВ



ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ ПИРОЛИЗА

Температура	Название процесса	Характеристика
200 – 400 °С	Термическое разложение	Образующиеся продукты по молярной массе не сильно отлучаются от исходных
400 – 500 °С	Мягкий пиролиз	Чаще всего используется для анализа биологических объектов: аминокислот, белков, крахмала, бактерий
500 – 800 °С	Средний пиролиз	Анализ полимеров. Определение структуры химически инертных полимеров. Образуется до 20-50 компонентов.
800 – 1100 °С	Жесткий пиролиз	Происходит разрыв связей углерод – углерод. Образуется более 100 компонентов. Сложность интерпретации.

ОБРАЩЕННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Газовая хроматография

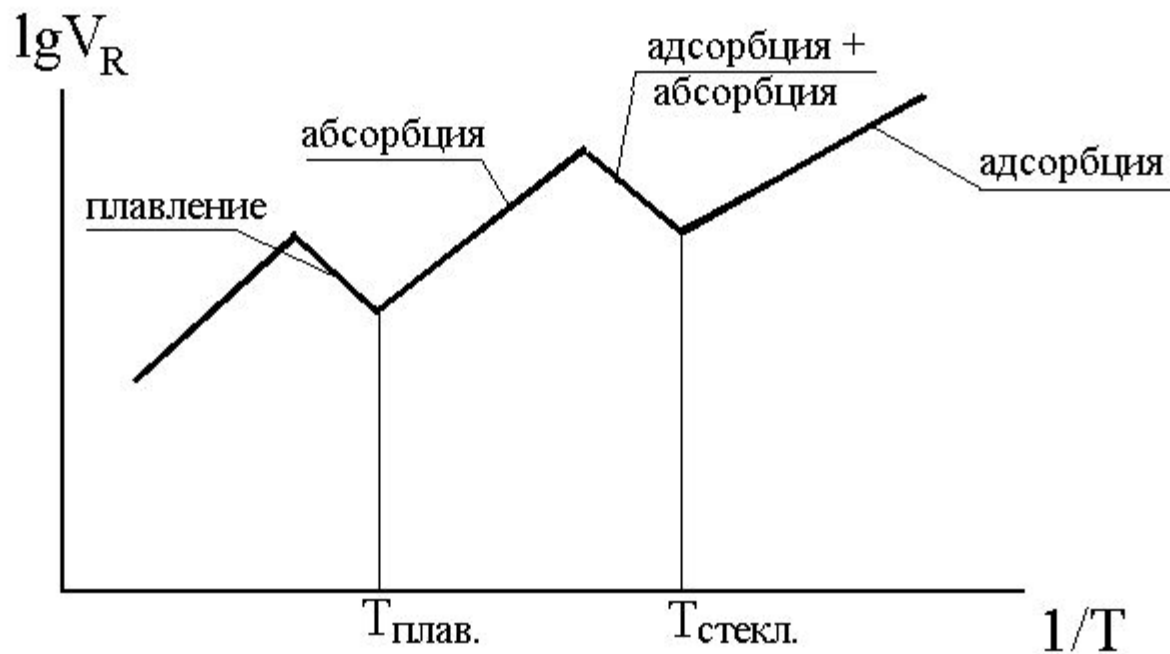
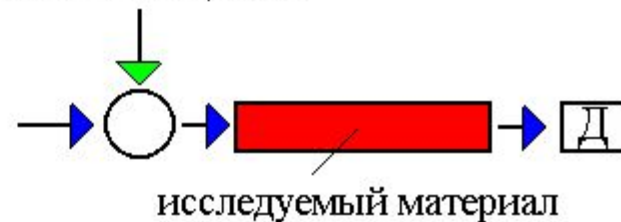
исследуемая проба



$$V_R = V_M + K V_S$$

Обращенная газовая хроматография

тестовые вещества



ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОБРАЩЕННОЙ ГХ

- 1) Определение температур стеклования и плавления полимеров
- 2) Определение степени кристалличности полимеров и изучение кинетики их кристаллизации
- 3) Определение коэффициентов активности и термодинамических параметров (свободной энергии, энтальпии и энтропии) взаимодействия полимер - растворитель

А.Е. Нестеров Обращенная газовая хроматография. Киев. Наукова думка. 1988. 184 с.