

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2. Колоночная хроматография

2.1. Газовая хроматография

Газовая хроматография

- **Основные характеристики аппаратуры:**

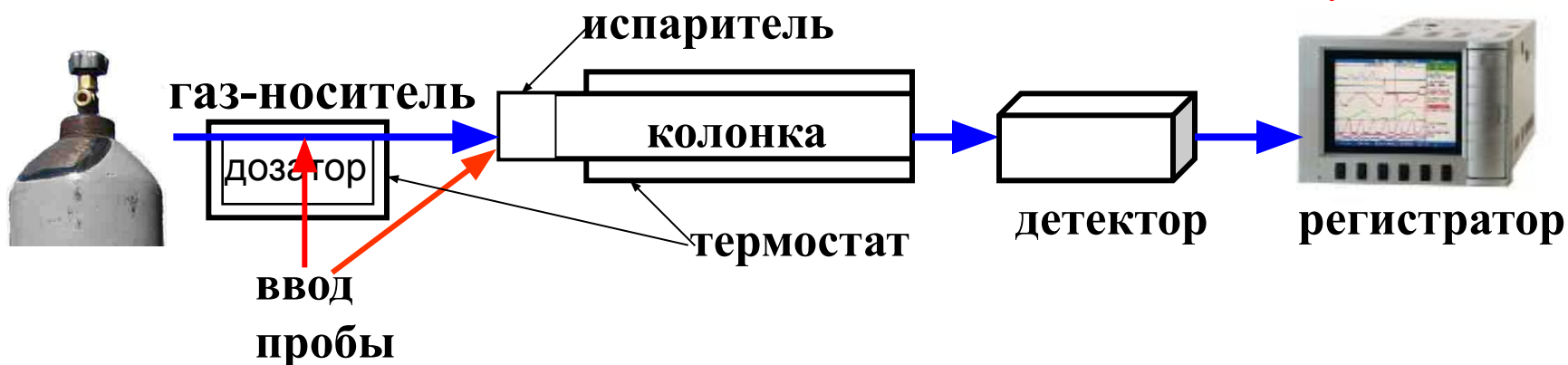
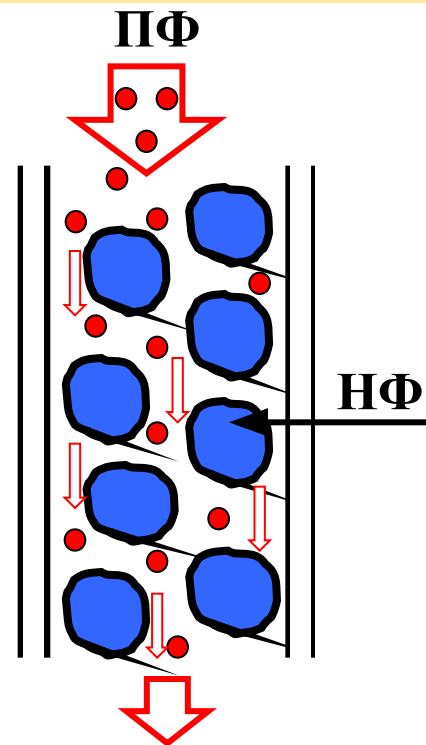
- Эффективность 10^3 - 10^6 ТТ
- Масса пробы 10^{-6} - 10^{-11} г
- t^0 анализа – от криогенной до 1350 °С
- Давление в колонке – от вакуума до 2000 атм
- Продолжительность определения – от секунд до часа
- Число пиков на хроматограмме – 1 - 10000
- Предел обнаружения – до 10^{-10} %

Газовая хроматография

- **Достоинства:**
 - универсальность
 - экспрессность
 - высокая селективность
 - низкий предел обнаружения и возможность анализа микропроб
 - возможность автоматизации

Общее описание

- **НФ** - твердый адсорбент, суспензия адсорбента в жидкости или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя.
- **ПФ** - газ, протекающий через НФ (N_2 , H_2 , He, Ar, CO_2 , воздух) – газ-носитель.



ПФ

Требования к ПФ:

- - инертность по отношению к НФ и разделяемым веществам
- - низкая вязкость
- - обеспечение высокой чувствительности детектора
- - низкая стоимость
- - взрывобезопасность
- - высокая чистота

Классификация

По природе НФ:

- газо-жидкостная
- газо-адсорбционная

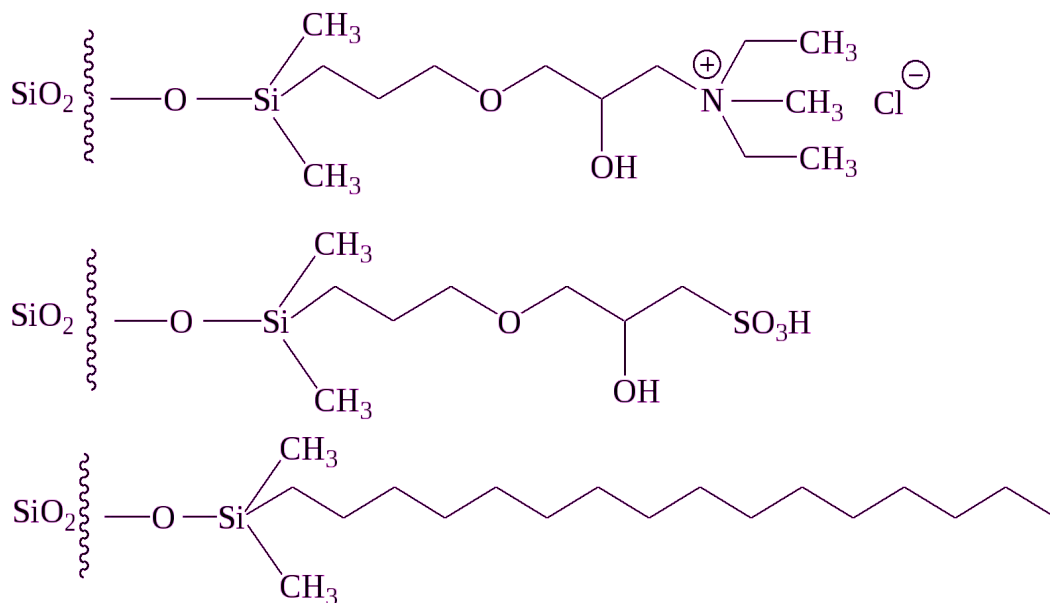


Привитые сорбенты:

– Диасорб-ТА

– Диасорб-Сульфо

– Диасорб-250-С16



Классификация

По природе и свойствам ПФ:

- барохроматография
- парофазная
- сверхкритическая флюидная
- плотностная

Дозатор

Требования:

- - воспроизводимость размера пробы
- - воспроизводимость условий ввода пробы
- - отсутствие каталитической активности
- - отсутствие сорбционной активности
- - простота конструкции
- - удобный в использовании

Дозатор

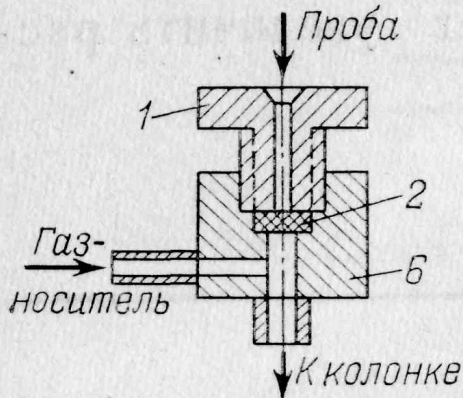
Способ ввода пробы:

- - шприц
- - вращающаяся шайба и калиброванный объем
- - движущийся шток
- - для твердых проб:
ампула из сплава Вуда,
в ушке иглы.

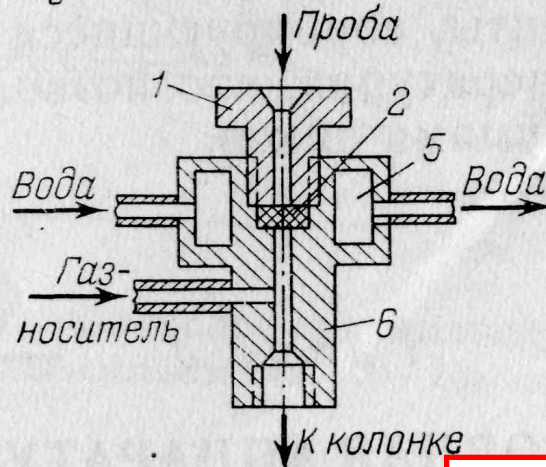
Дозатор

- шприц

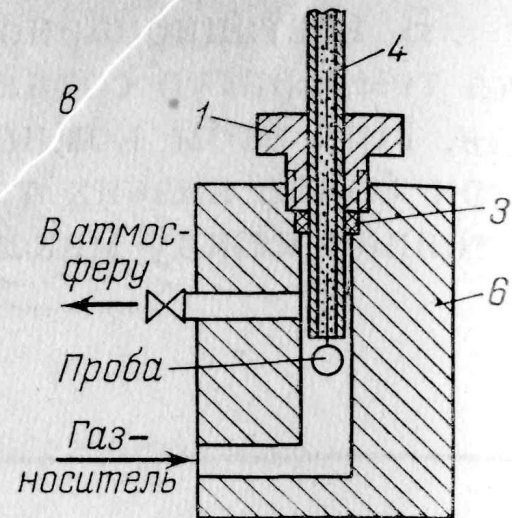
а



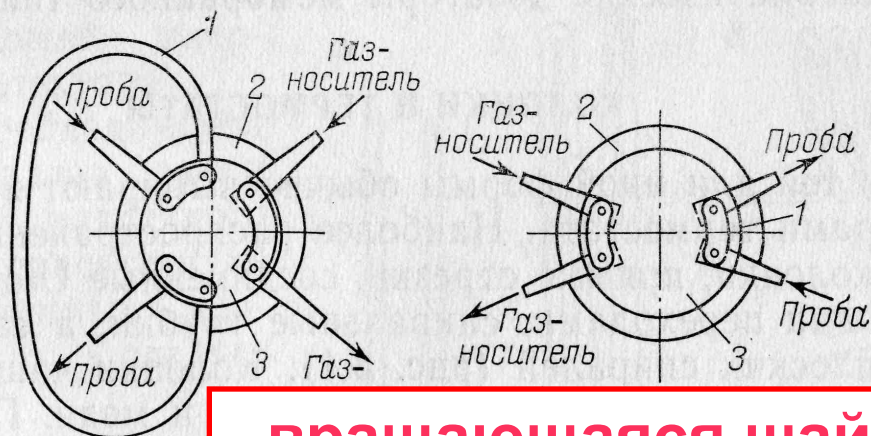
б



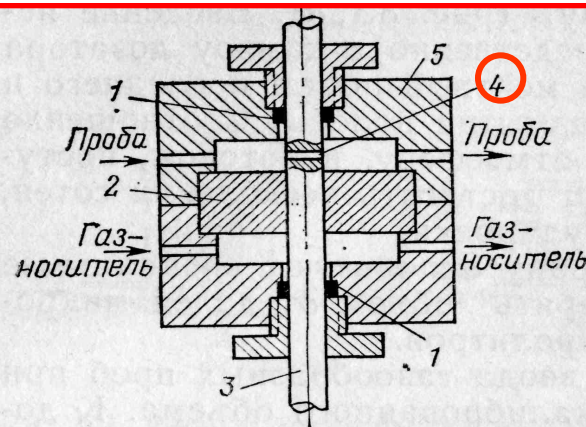
в



- движущийся шток



- вращающаяся шайба



Термостат

- Точность ± 0.05 °C
- Воздушное термостатирование с принудительной циркуляцией воздуха
- Воздушное термостатирование без принудительной циркуляции воздуха
- Контактное термостатирование по металлу

Аппаратура

Колонки в ГХ:

- По форме: U- и W-образные, спиральные
- По размеру: - насадочные ($L = 1-4$ м, $d = 2-4$ мм)
- капиллярные (25-200 м, 0.2-0.5 мм)
- поликапиллярные (блоки по ~ 1000 шт)

- По материалу:

- сталь
- стекло
- кварц
- медь
- полимеры



Детектор

Требования:

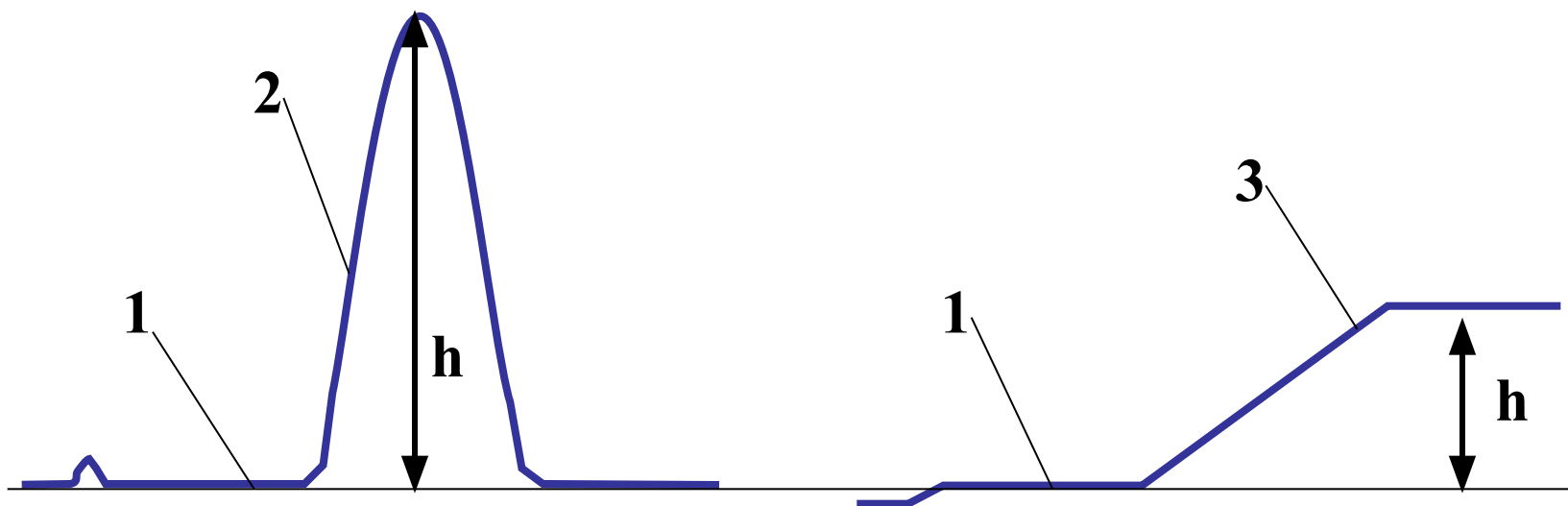
- - низкая инерционность
- - чувствительность
- - воспроизводимость сигнала
- - линейность зависимости сигнала от концентрации
- - непрерывность регистрации сигнала в процессе анализа

Детектор

Классификация:

- Универсальные и селективные
- Дифференциальные и интегральные
- Деструктивные и недеструктивные

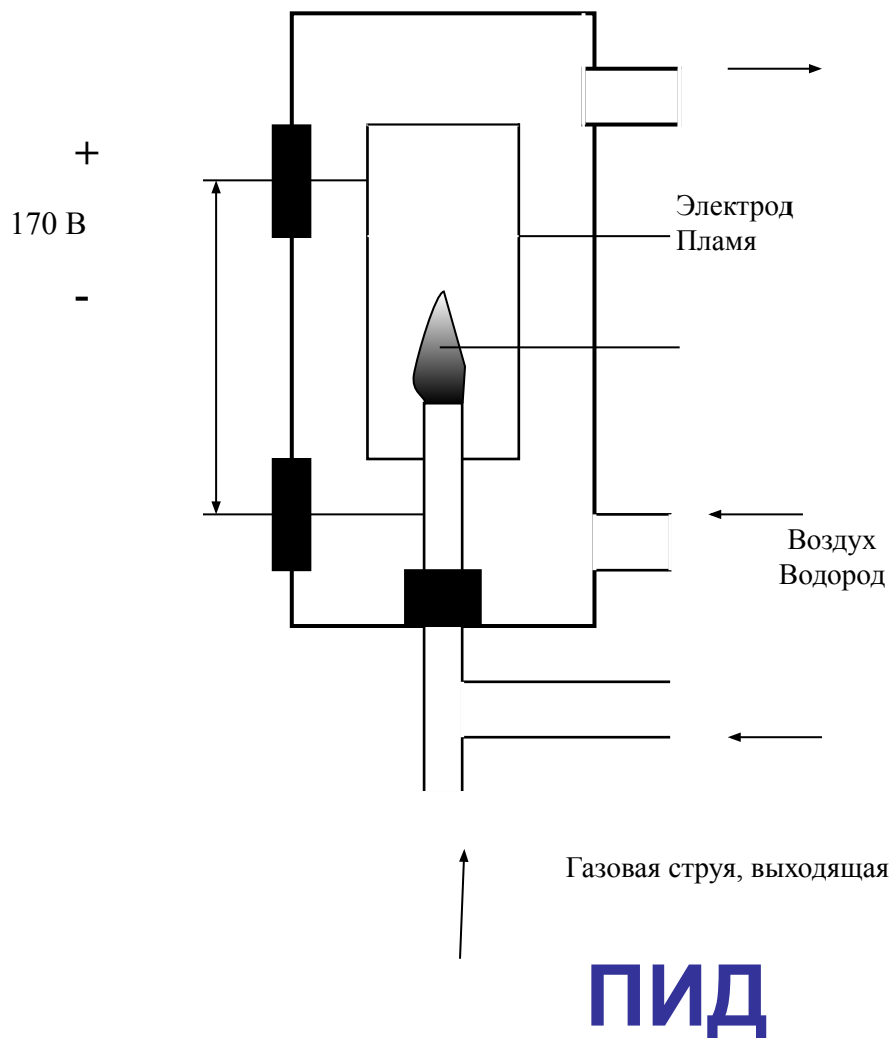
Дифференциальная и интегральная хроматограммы



**Концентрация вещества
в газе-носителе**

**Непрерывная регистрация
общего количества
вещества в элюате**

Детекторы



Аналитический сигнал:
**электропроводность
пламени**

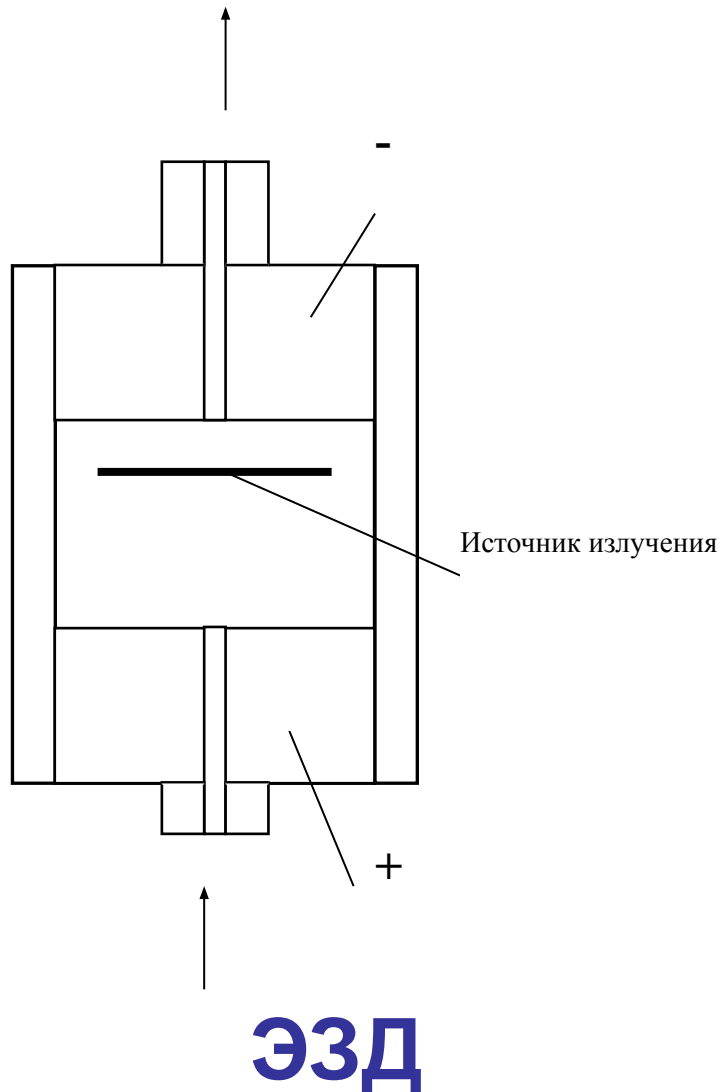
Чувствителен к веществам с
С-С- и С-Н связями

ГОС 1-100 мкг

ПО до 1 нг С

ПИД

Детекторы

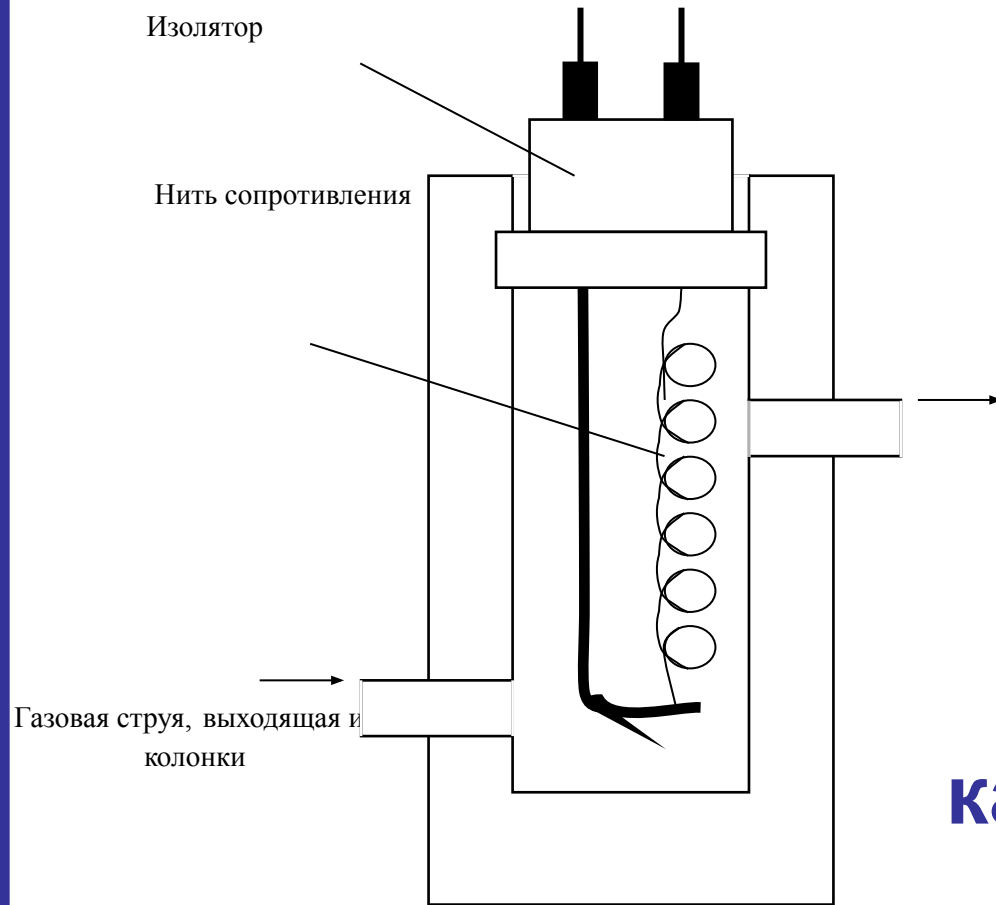


**Аналитический сигнал:
ионизационный ток**

Чувствителен к
элементоорганическим
веществам

ПО до 10^{-13} г Hal- и P-
содержащих пестицидов

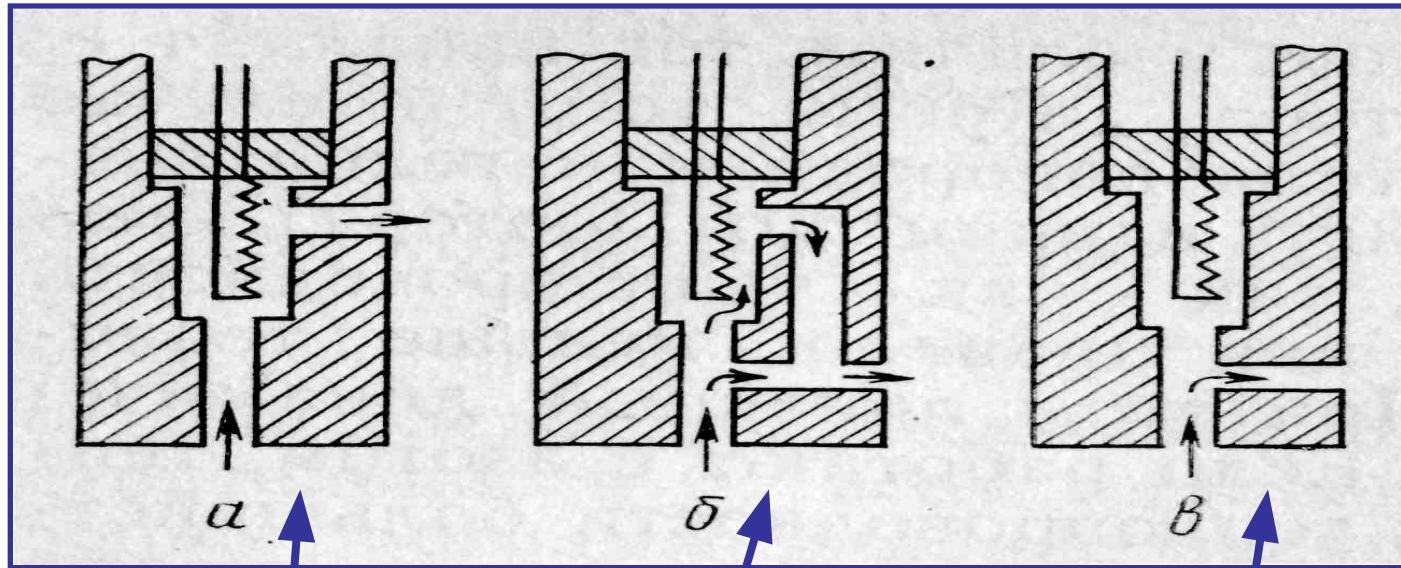
Детекторы



Удельная
электропроводность

катарометр

Катарометр



• Ячейка

проточная

полудиффузионная

диффузионная

Качественный анализ

Индивидуальная идентификация

- Прямой метод
- Сравнение t_R вещества с t_R эталона или с табличными данными
- По зависимостям, связывающим t_R веществ со значениями их физико-химических характеристик

Групповая идентификация

- Реакционная ГХ
- Селективные НФ
- Селективные детекторы (масс-спектрометр, ИК-Фурье-спектрометр, ЯМР-спектрометр)

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2. Колоночная хроматография

2.1. Газовая хроматография

2.1.1. Газо-жидкостная хроматография

Хроматографические параметры

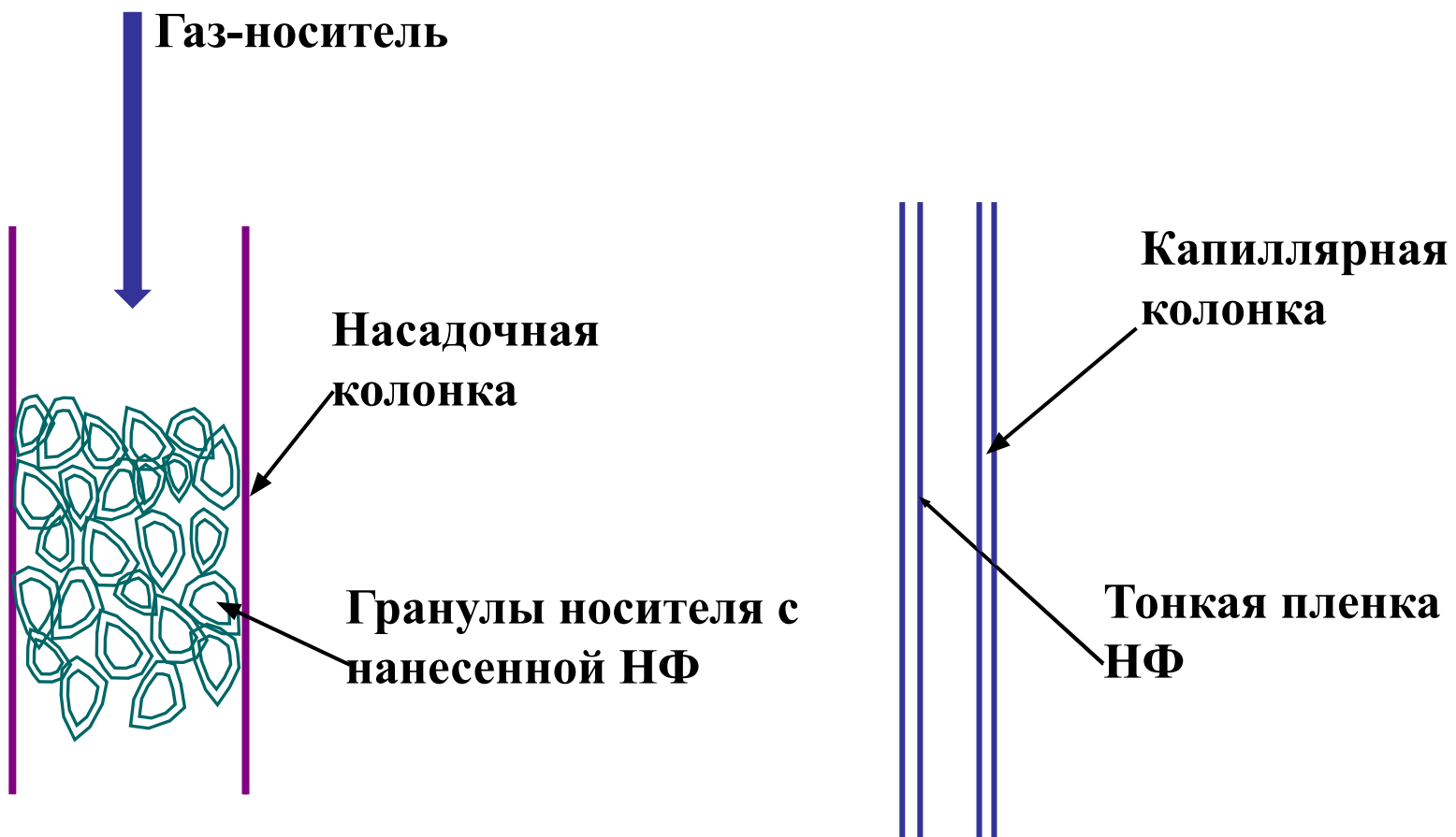
Для анализа соединений с $M_r < 500$

ПО до 10^{-6} г вещества

Разнообразие жидких НФ для выбора наиболее селективной

НФ - термически стабильная ВМ-нелетучая жидкость (силиконовые масла, углеводородные смазки, смолы и ВМ-полиэфир), нанесенная на инертное гранулированное твердое вещество

Нанесение жидкой НФ на носитель



НЖФ

Требования к НЖФ:

- хороший растворитель для анализируемой пробы
- нелетучесть
- химическая инертность
- низкая вязкость
- смачивать носитель, не смываться с него
- максимальная разделительная способность

НЖФ

- **Классифицируют** по условной хроматографической полярности **Роршнайдера-Мак-Рейнольдса** (на основе ИУК) – разность ИУК на полярной и неполярной НЖФ характеризует структуру соединения.
- НЖФ характеризуется **диапазоном рабочих температур**.
- **Количество НЖФ**: полностью покрыть носитель, но – тонкий слой.

НЖФ

- | | | Рабочая t^0 |
|--------------------------|---|---------------|
| • Сквалан $C_{30}H_{62}$ | $-(CH(CH_3)-(CH_2)_3)-$ | 125 |
| • Апиэзон | смешанные УВ | 300 |
| • Силикон | $(R=C_6H_5)$ | 325 |
| | $ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3 \\ \\ R \end{array} $ | |
| • Карбовакс 20M | $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ | 210 |
| • ДЕ | $HO-CH_2-(CH_2-O-C(O)-CH_2)_n-CH_2-OH$ | 200 |

Носители НЖФ

Требования к носителям НЖФ:

- химическая инертность
- отсутствие сорбции на ГРФ тв/г
- механическая прочность
- умеренная удельная поверхность
- небольшой и одинаковый размер частиц
- не реагировать на \uparrow температуры
- легкая смачиваемость жидкой фазой
(силанизированный хромосорб, стеклянные гранулы и флуоропак)

Модификация носителей

Для снижения сорбционной активности:

- Промывка кислотами и щелочами
- Обработка полярной жидкостью
- Химическая дезактивация

Снизить активность носителя –
полимеризацией НЖФ на носителе.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2. Колоночная хроматография

2.1. Газовая хроматография

2.1.2. Газо-адсорбционная хроматография

ПФ и НФ

- **Газ-носитель:**

He, Ar, H₂, CO₂, N₂,
воздух, H₂O-пар, органические пары

- **НФ:**

Al₂O₃, силикагели, синтетические
цеолиты, активные угли, термическая
сажа, пористые полимеры,
неорганические соли, углеродные
молекулярные сита, привитые сорбенты.

Требования к НФ в ГАХ

- селективность
- высокая сорбционная ёмкость
- отсутствие каталитической активности
- химическая инертность
- механическая прочность
- линейность изотермы сорбции
- доступность

Классификация сорбентов

- **КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЕЛЕВА:**
 - **неспецифические** - на поверхности нет ионов и функциональных групп (угли, сажа, неполярные пористые полимеры);
 - с **положительно заряженной поверхностью** (силикагель, катионы молекулярных сит, катионы солей);
 - на поверхности - **связи** или группы атомов с сосредоточенной **электронной плотностью** (полярные пористые полимеры с нитрильными группами, привитыми сорбентами и т.д.).


Классификация сорбентов

- **По геометрической структуре:**
 - **непористые адсорбенты** (сажа, аэросил, соли)
 - **однородно-макропористые** (силикагель после гидротермальной обработки)
 - **однородно-тонкопористые** (цеолиты, углеродные молекулярные сита)
 - **неоднородно-пористые** (силикагели)

Недостатки сорбентов

Нелинейная изотерма сорбции

Каталитическая активность



Модифицирование сорбентов

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Капиллярная газовая хроматография

ХАРАКТЕРИСТИКИ

- Для ↑ эффективности надо ↑ соотношение «длина/диаметр»
- Хроматографические колонки
 $d = 0.01-1.0$ мм
 $l \geq 50-100$ м, до 1000 м
- Предназначены для разделения близких по свойствам веществ и многокомпонентных смесей.
- Эффективность
 $N = n \cdot 10^5$

ХАРАКТЕРИСТИКИ

- **Требования к колонкам:**
 - постоянный по всей длине диаметр;
 - однородная внутренняя поверхность;
 - инертный материал стенок колонки;
 - низкая адсорбционная способность материала колонки;
 - механическая прочность.

Особенности капиллярных колонок

- облегчается движение газа-носителя, не нужно **высокое давление** газа-носителя;
- отношение **$V_{\text{газ}}/V_{\text{жид}}$ ($V_{\text{пф}}/V_{\text{нф}}$)** в капиллярных колонках = **500-1000**, в насадочных колонках = **30-50**;
- удельная проницаемость капиллярных колонок в **100 раз** превышает проницаемость насадочной колонки.

Нанесение НЖФ

2 способа:

- **Динамический**
- **Статический**

Иммобилизация:

- **Сшивка**
- **Прививка**

Многомерная ГХ

МГХ – это процесс, в котором проба проходит последовательно несколько стадий разделения, на каждой из которых:

- происходит разделение всей пробы или ее части, поступившей с предыдущей стадии,
- используемые колонки различаются по селективности и/или по емкости.

- Для анализа смесей, содержащих компоненты в широком диапазоне концентраций, полярностей, летучестей; с различной каталитической и термической стабильностью; изомеры.

