

# **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

## **2. Колоночная хроматография**

### **2.1. Газовая хроматография**

# Газовая хроматография

- **Основные характеристики аппаратуры:**

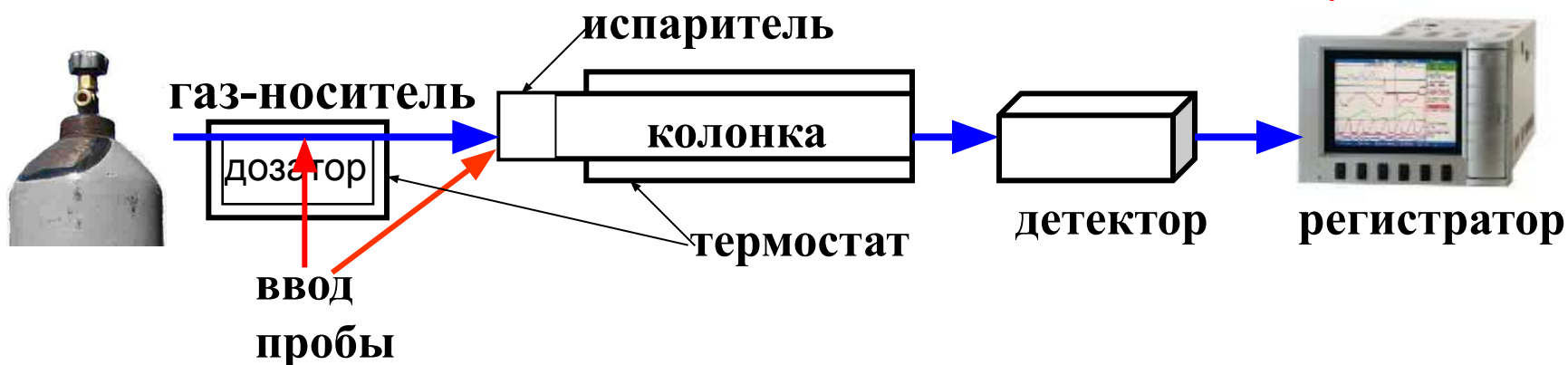
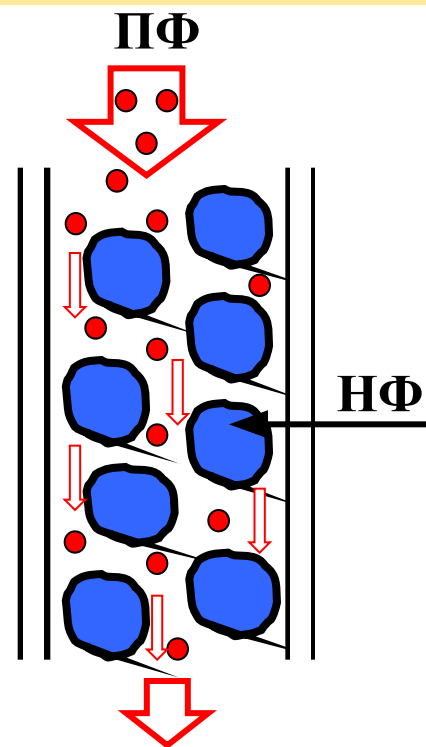
- Эффективность  $10^3$ - $10^6$  ТТ
- Масса пробы  $10^{-6}$ - $10^{-11}$  г
- $t^0$  анализа – от криогенной до  $1350$  °С
- Давление в колонке – от вакуума до  $2000$  атм
- Продолжительность определения – от секунд до часа
- Число пиков на хроматограмме –  $1$ - $10000$
- Предел обнаружения – до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

# 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

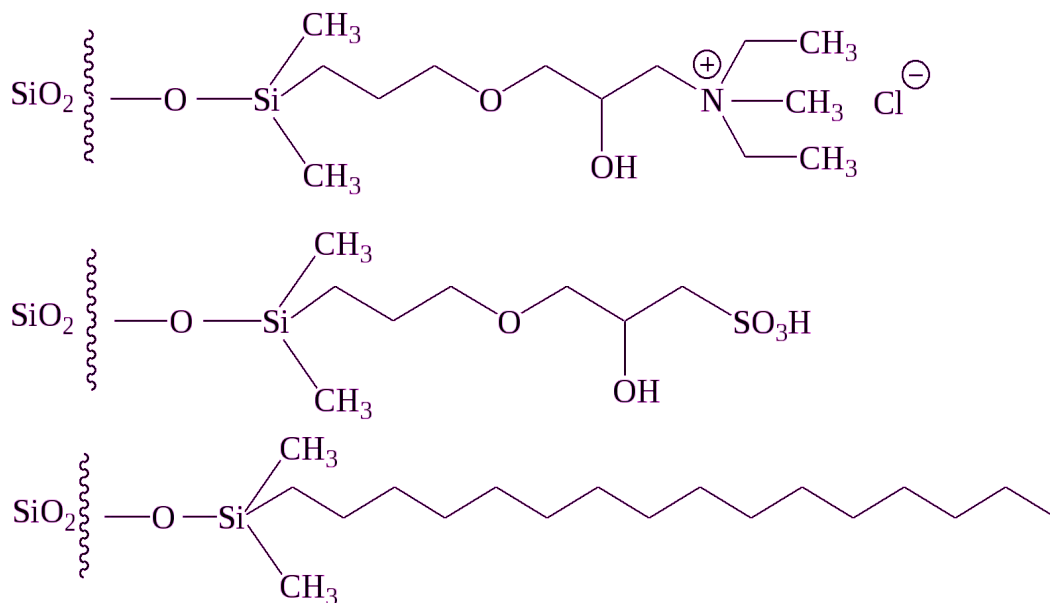
## По природе НФ:

- газо-жидкостная
- газо-адсорбционная



### Привитые сорбенты:

- Диасорб-ТА
- Диасорб-Сульффо
- 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

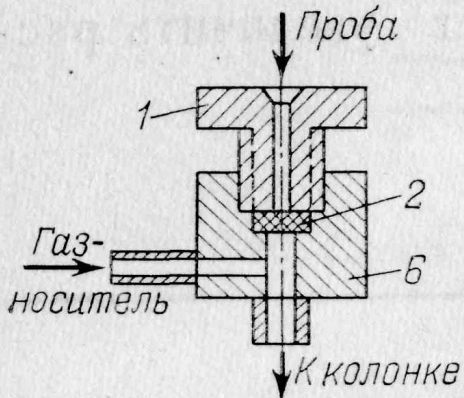
## Способ ввода пробы:

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

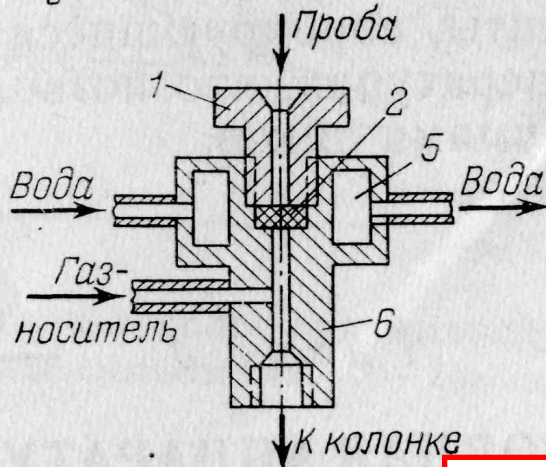
# Дозатор

## - шприц

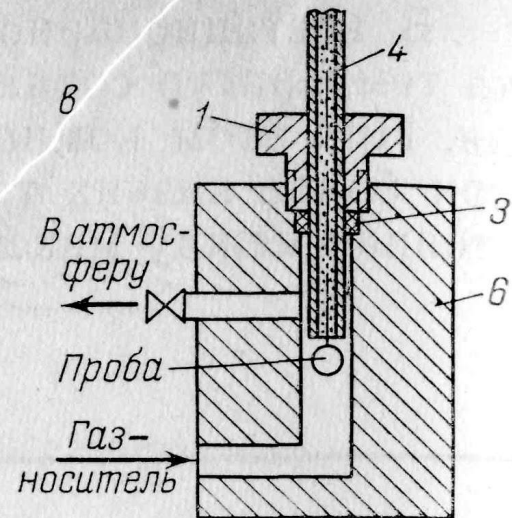
а



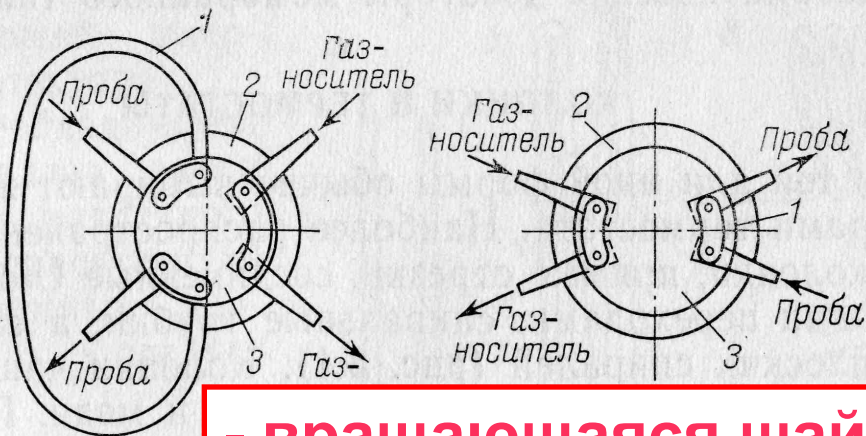
б



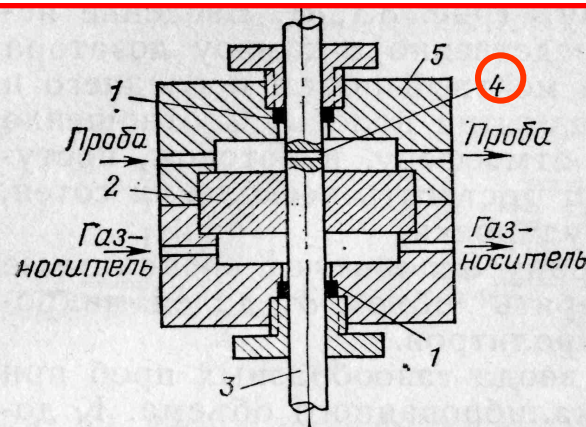
в



## - движущийся шток



## - вращающаяся шайба



# Термостат

- Точность  $\pm 0.05$  °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  $\sim 1000$  шт)

- По материалу:

- сталь
- стекло
- кварц
- медь
- полимеры



# Детектор

## Требования:

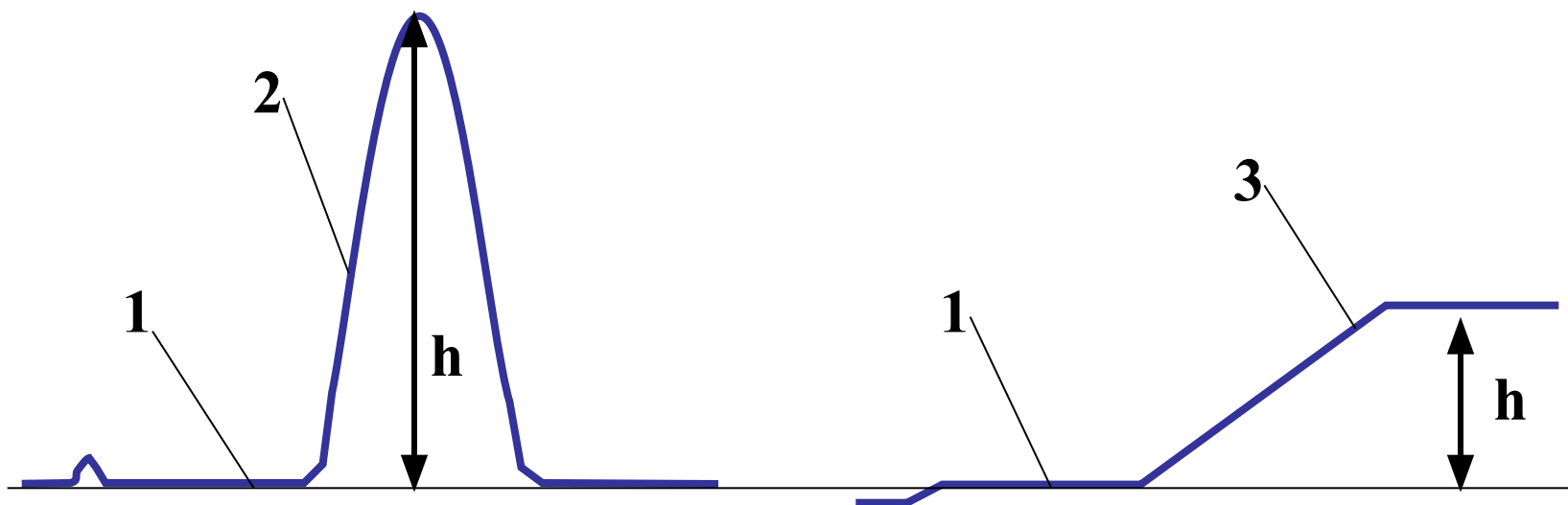
- - низкая инерционность
- - чувствительность
- - воспроизводимость сигнала
- - линейность зависимости сигнала от концентрации
- - непрерывность регистрации сигнала в процессе анализа

# Детектор

## Классификация:

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

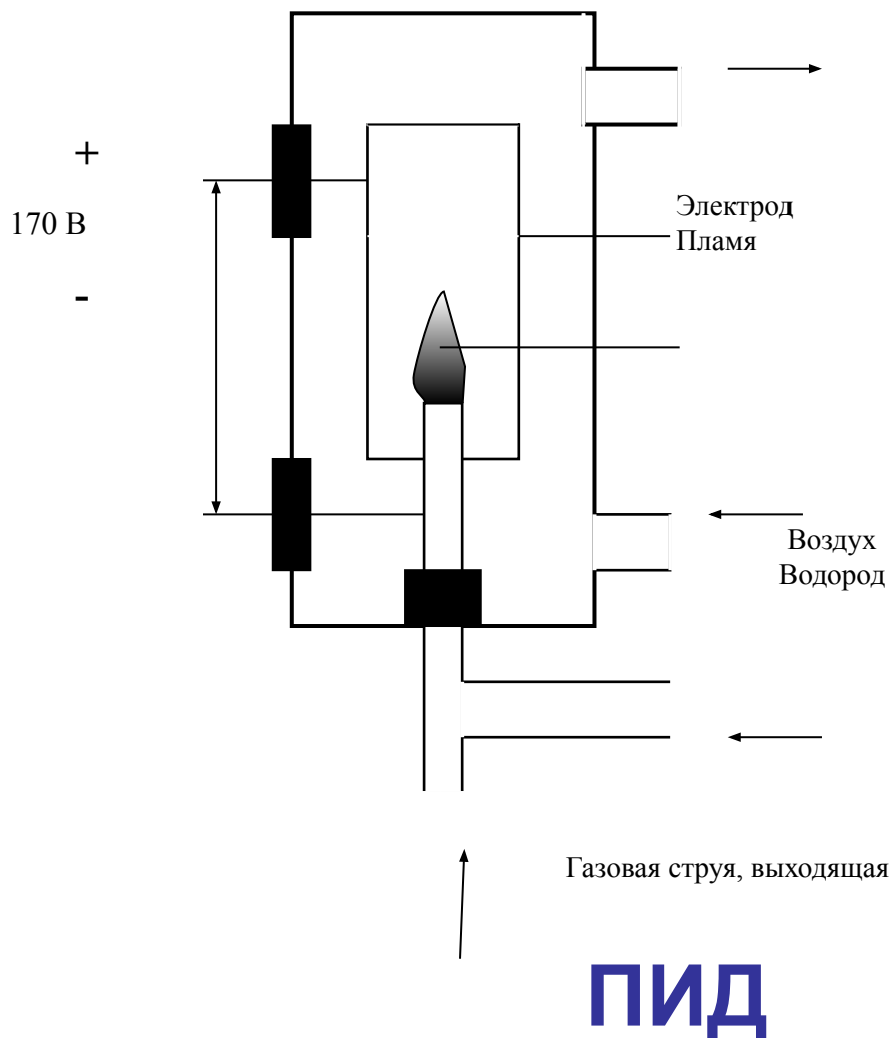
# Дифференциальная и интегральная хроматограммы



**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

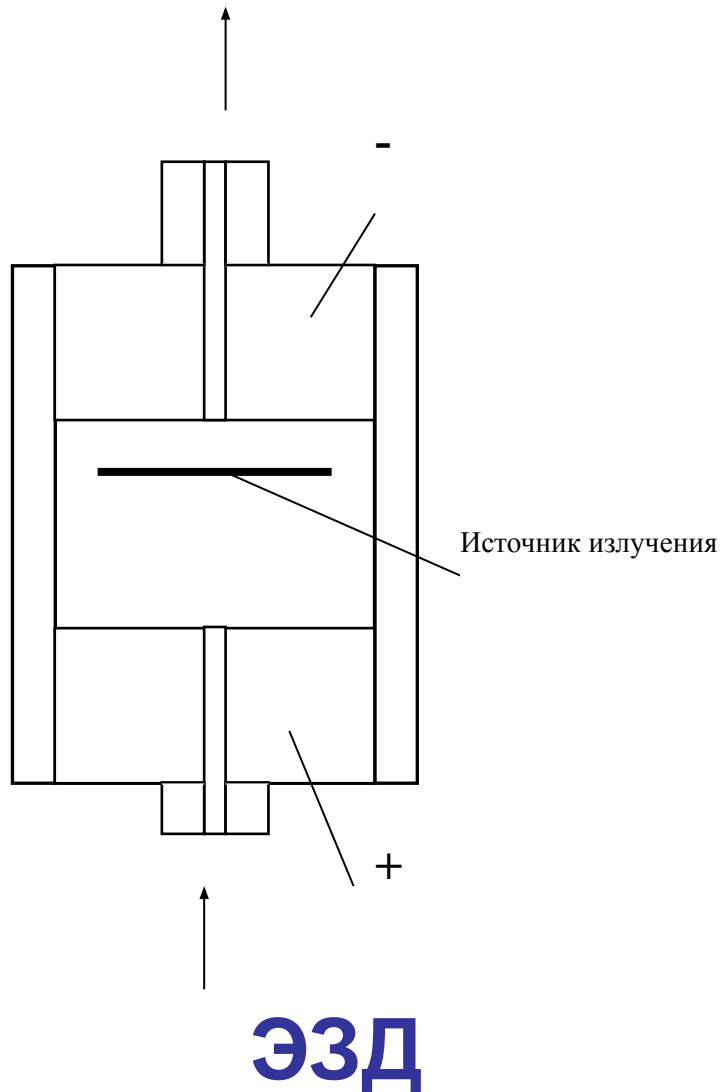
**ГОС** 1-100 мкг

**ПО** до 1 нг С

**ПИД**



# Детекторы

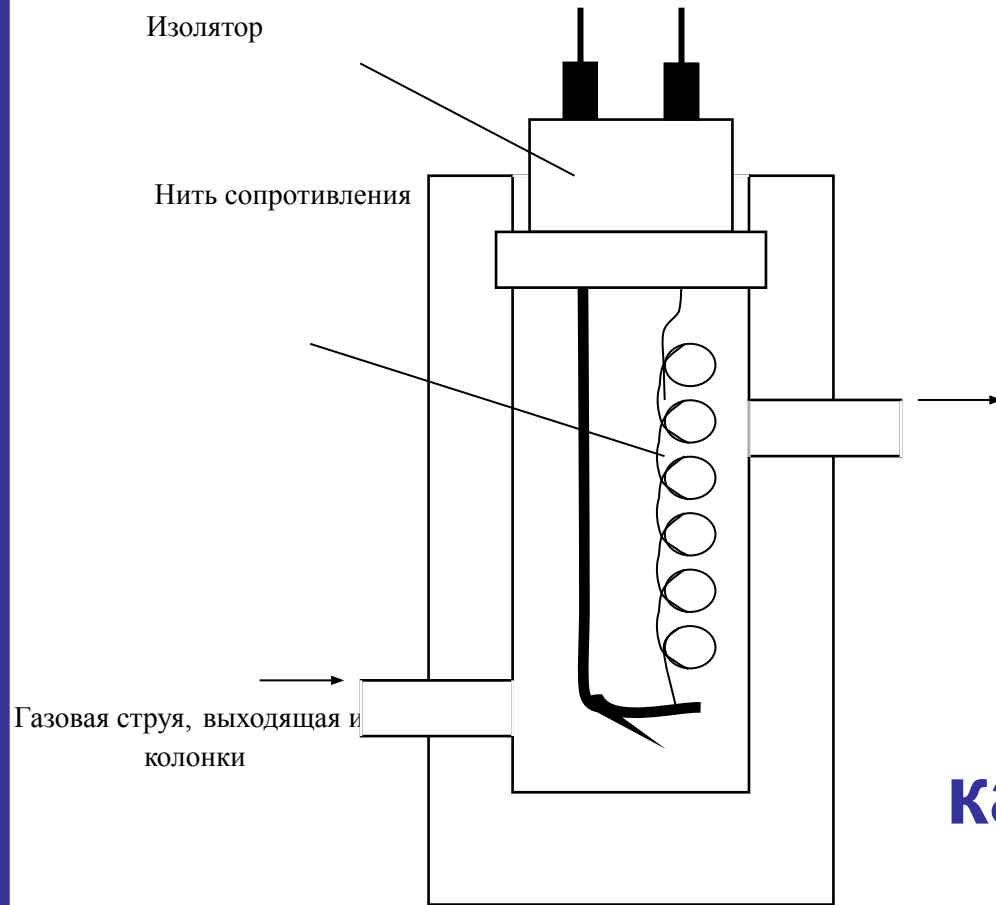


**Аналитический сигнал:  
ионизационный ток**

Чувствителен к  
элементоорганическим  
веществам

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

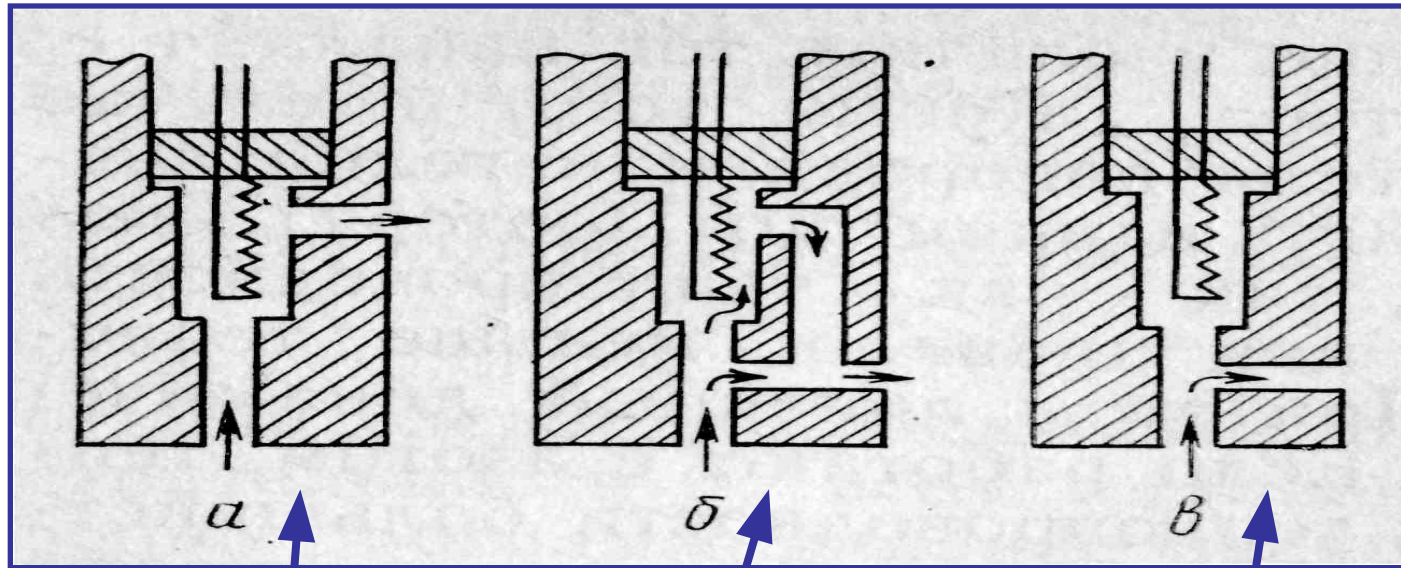
# Детекторы



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

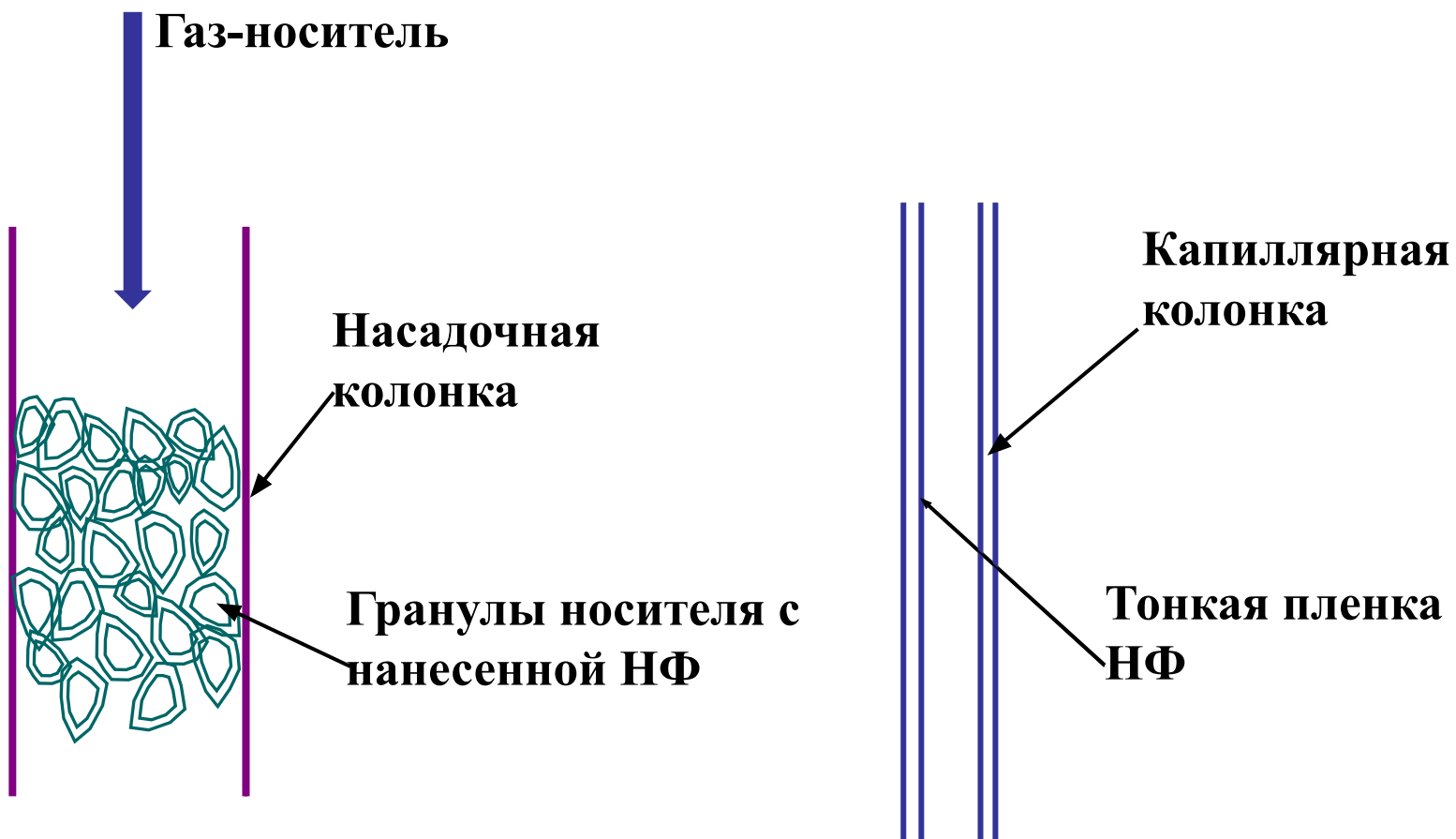
Для анализа соединений с  $M_r < 500$

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<sup>0</sup>

- **Сквалан** C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>      -(CH(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)-      **125**
- **Апиезон**      смешанные УВ      **300**
- **Силикон**      (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)       $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{R} \end{array}$       **325**
- **Карбовакс 20М**      HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H      **210**
- **ДЕ**      HO-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-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, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,  
воздух, H<sub>2</sub>O-пар, органические пары

- **НФ:**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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.



# МГХ

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

