

The background features a blue-tinted scene with several translucent, glowing spheres of varying sizes. Behind these spheres, faint chemical structures are visible, including a benzene ring and a chain of atoms. At the bottom, there is a white, curved banner containing text.

Аналитическая химия

6 семестр, Лекция 19.

Модуль 3. Хроматография и другие методы анализа.

Газовая хроматография

1. Основные узлы газового хроматографа.
2. Система подачи газов.
3. Устройства для ввода пробы.
4. Колонки.
5. Детекторы в газовой хроматографии.
6. Подвижные фазы в газовой хроматографии.
7. Неподвижные фазы в газовой хроматографии.
8. Колоночные термостаты. Программирование температуры как способ оптимизации хроматографического разделения.
9. Качественный анализ в ГХ.
10. Методы количественного хроматографического анализа.

Газовая хроматография

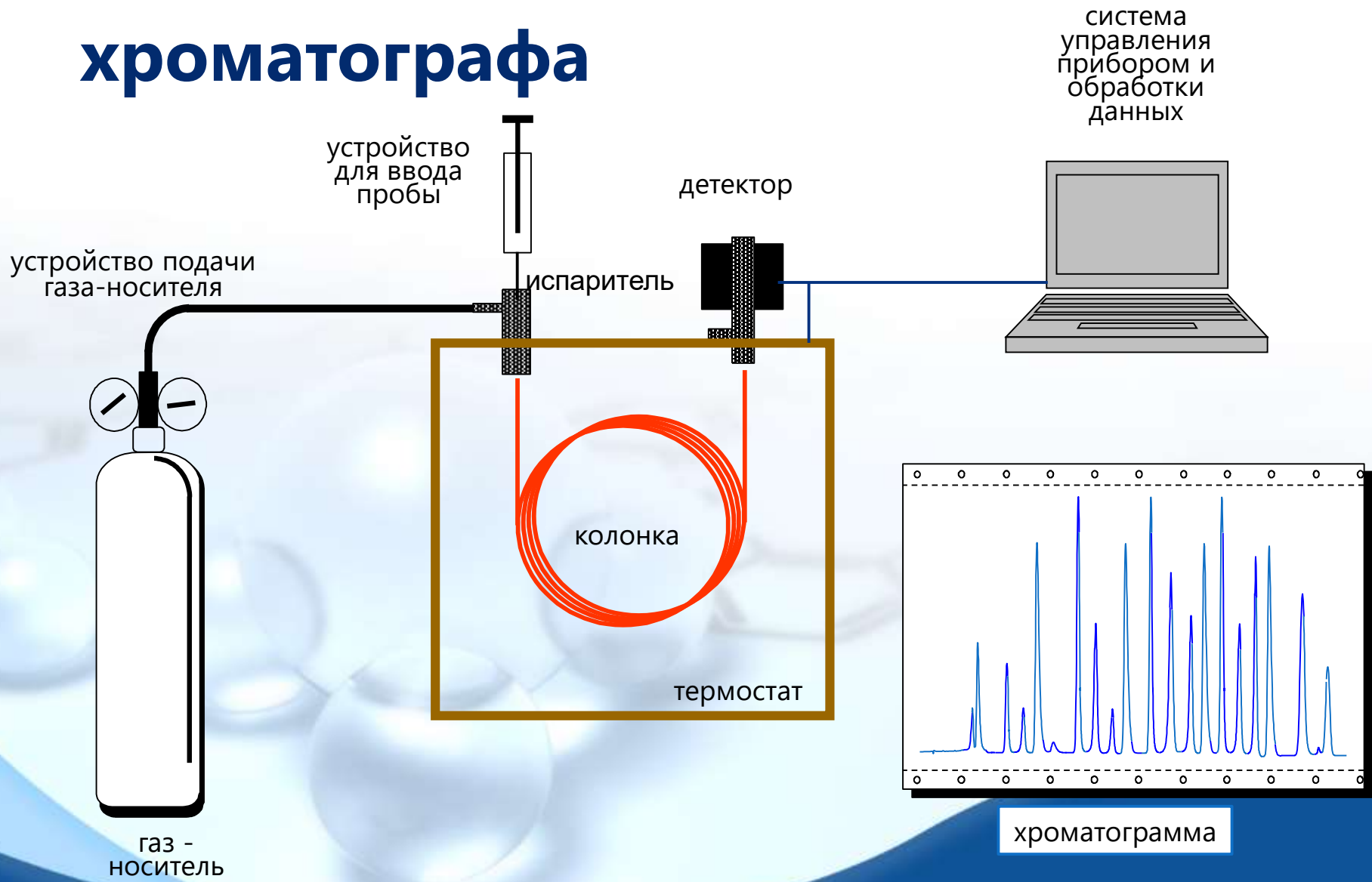
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ-
подвижной фазой
является газ или пар.

ГАЗО-АДСОРБЦИОННАЯ
(ГАЗО-ТВЕРДОФАЗНАЯ)
ХРОМАТОГРАФИЯ
неподвижная фаза -
твердый сорбент.

ГАЗО-МЕЗОФАЗНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ
неподвижная фаза - вещество
в жидкокристаллическом
состоянии (мезофаза).

ЖИДКОФАЗНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ
неподвижная фаза - жидкость,
нанесенная на твердый
стенки колонки.

Схема газового хроматографа

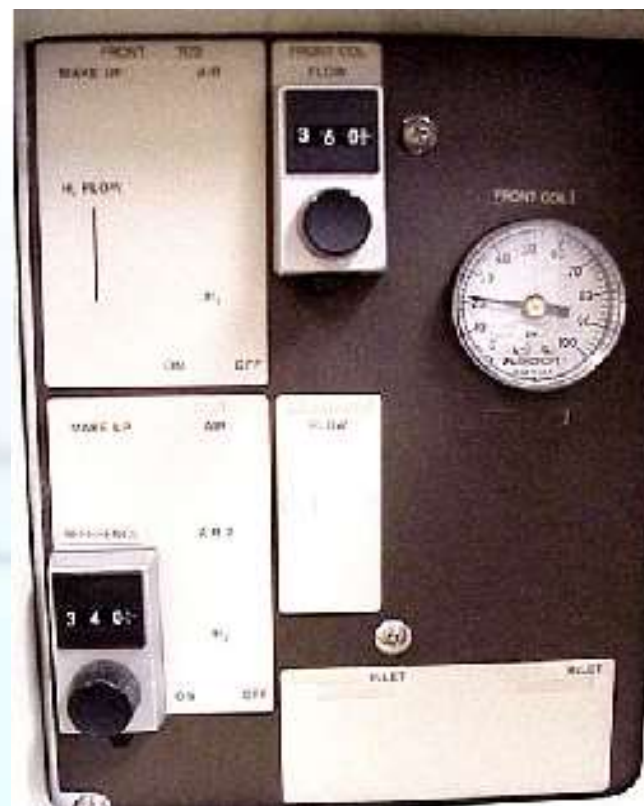


Устройство подачи газа-носителя

Редуктор



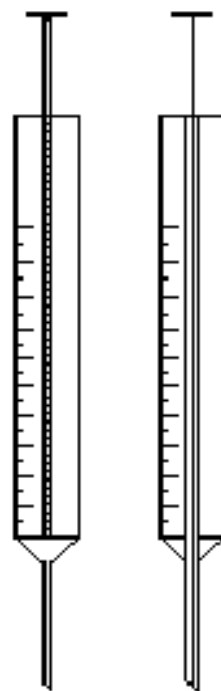
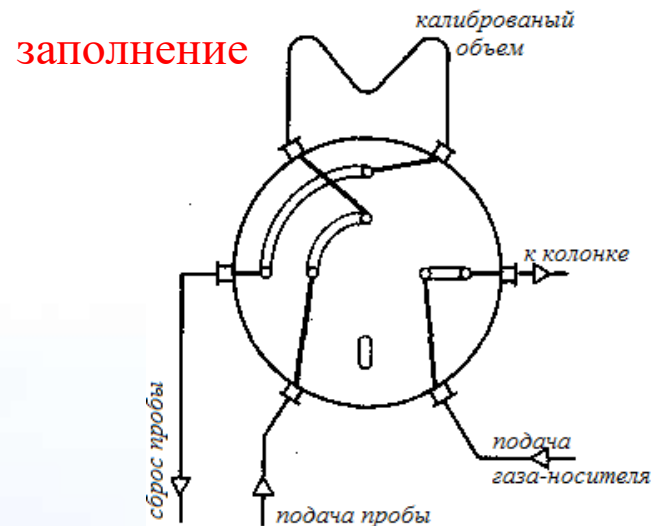
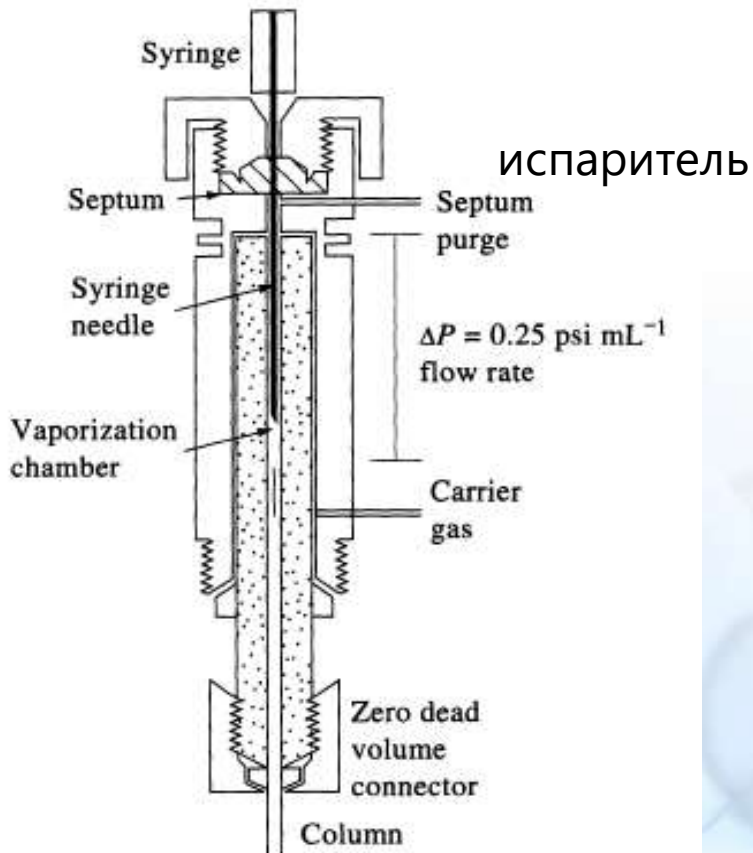
Система контроля
подачи газа-носителя



- **Регулятор давления**
(капиллярные колонки)

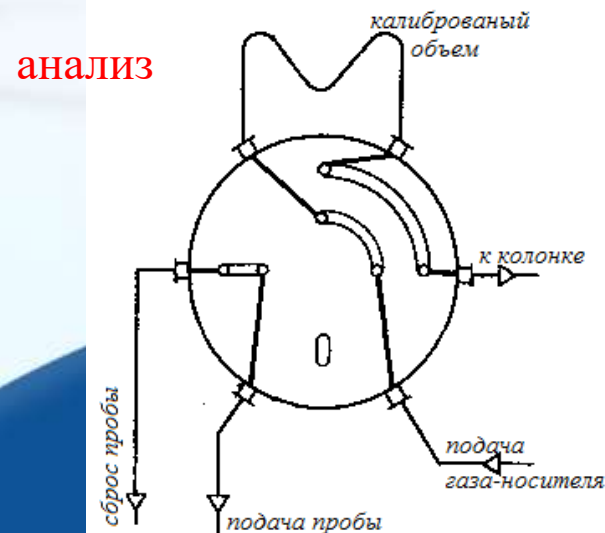
- **Регулятор потока**
(набивные колонки)

Устройства для ввода проб в хроматограф



а

б



микрошприцы

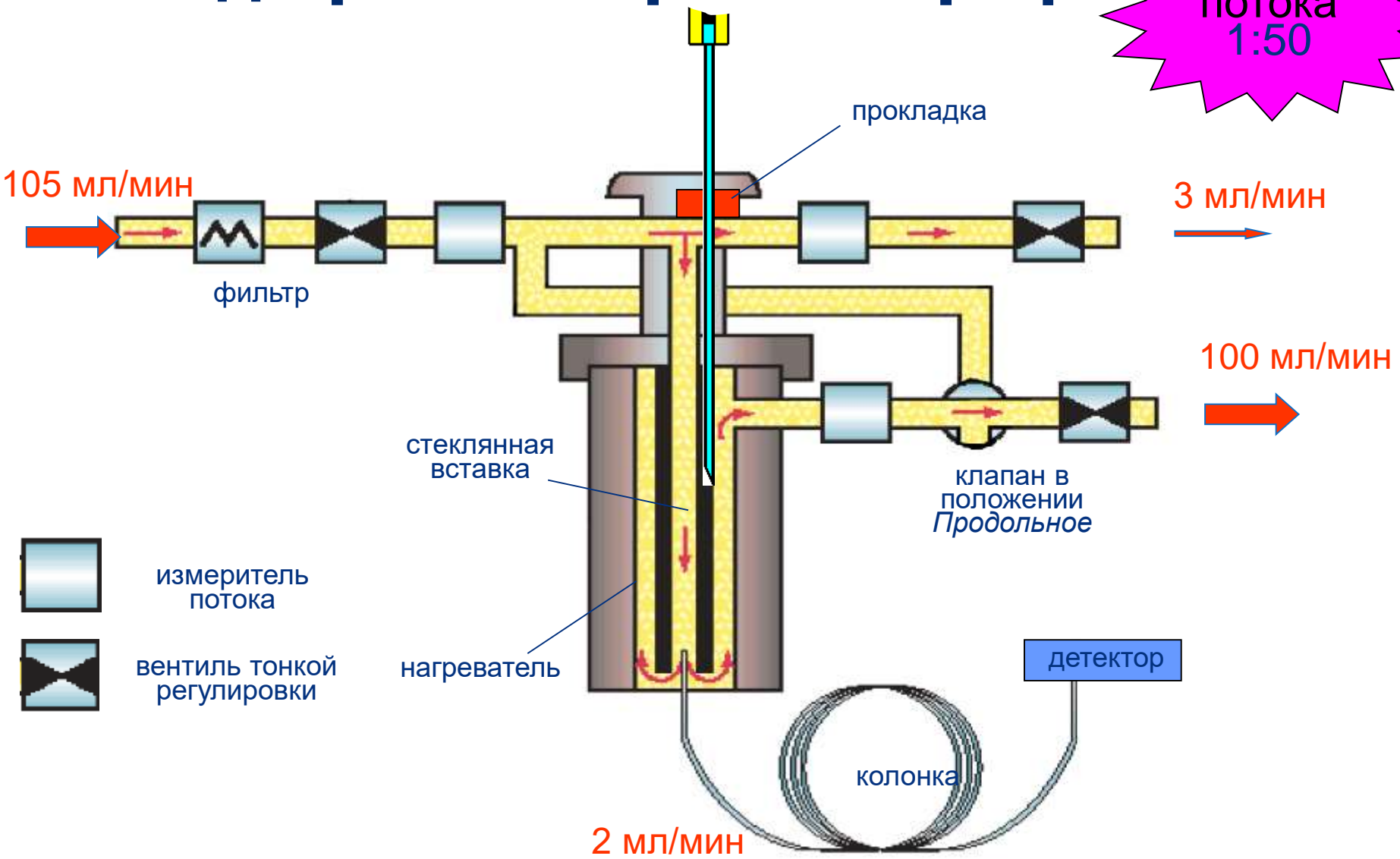
Ввод пробы в хроматограф

(капиллярные колонки)

- **С делением потока** 1:5-500, ввод через прокладку 0,1-10 μ l в стеклянную вставку.
- **Без деления потока**, ввод через прокладку 0,1-10 μ l.
- **Непосредственно в колонку** (On-column).
- **Холодный ввод проб** непосредственно в колонку.

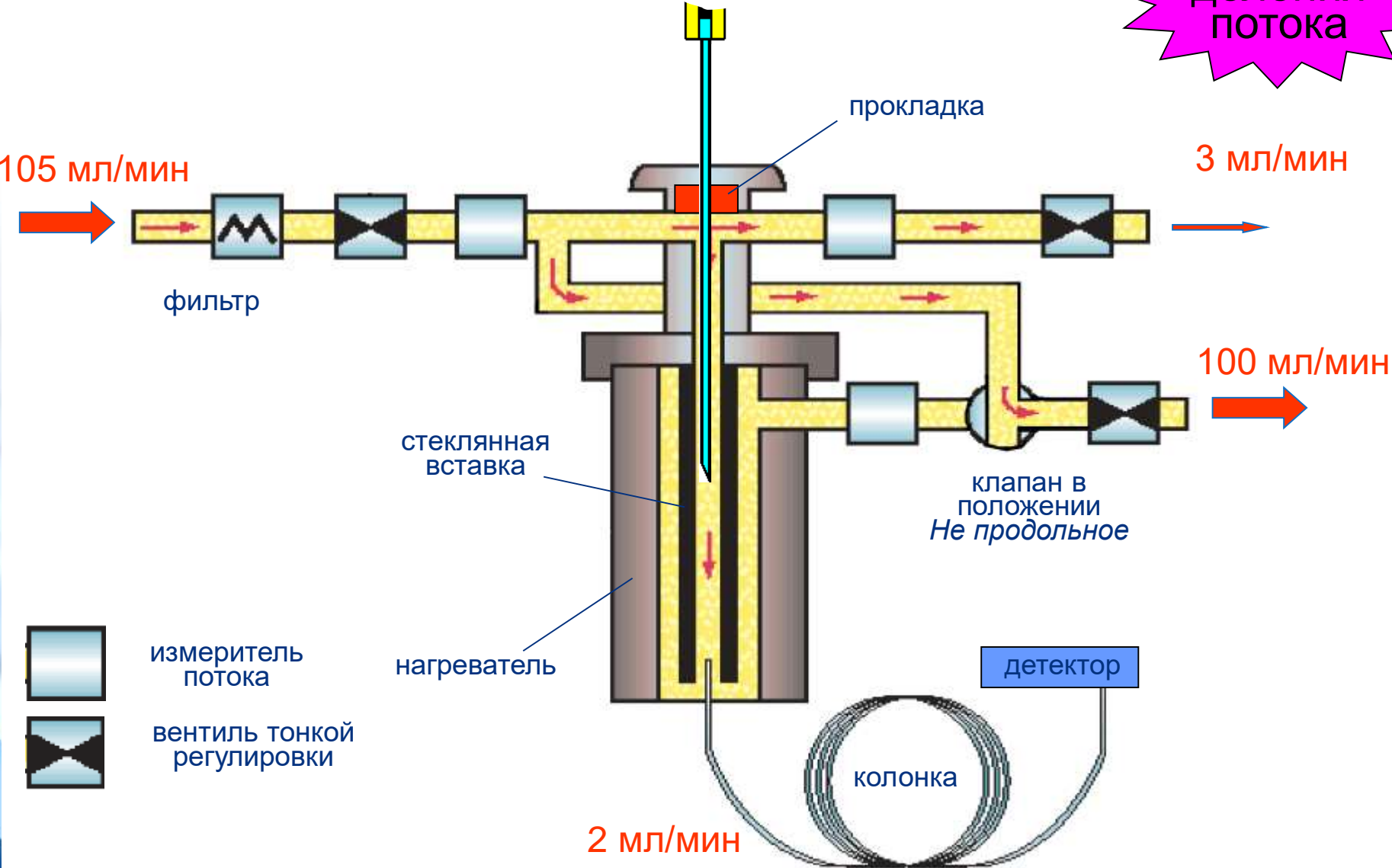
Ввод пробы в хроматограф

деление потока 1:50



Ввод пробы в хроматограф

без деления потока

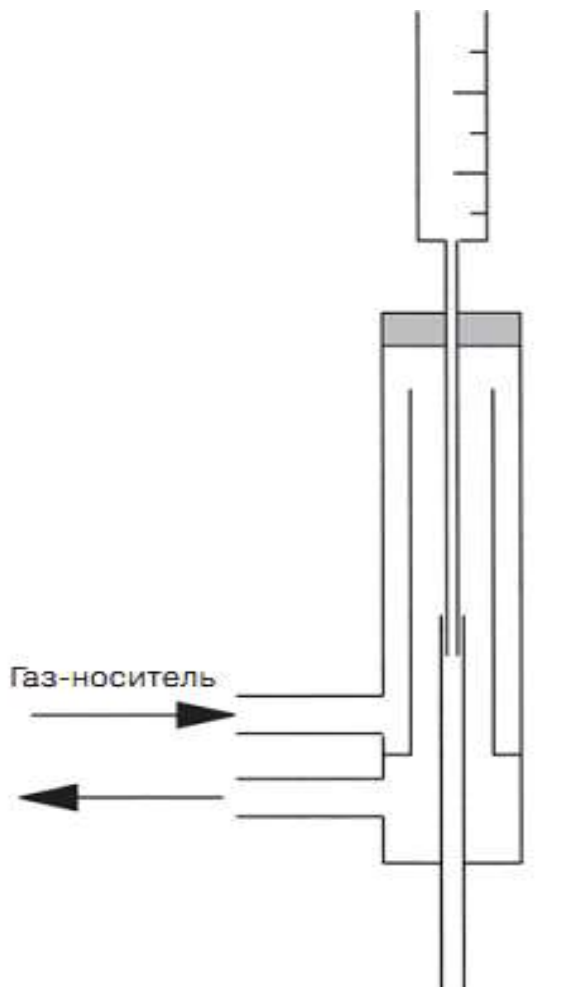


Ввод пробы в хроматограф

Ввод пробы непосредственно в колонку

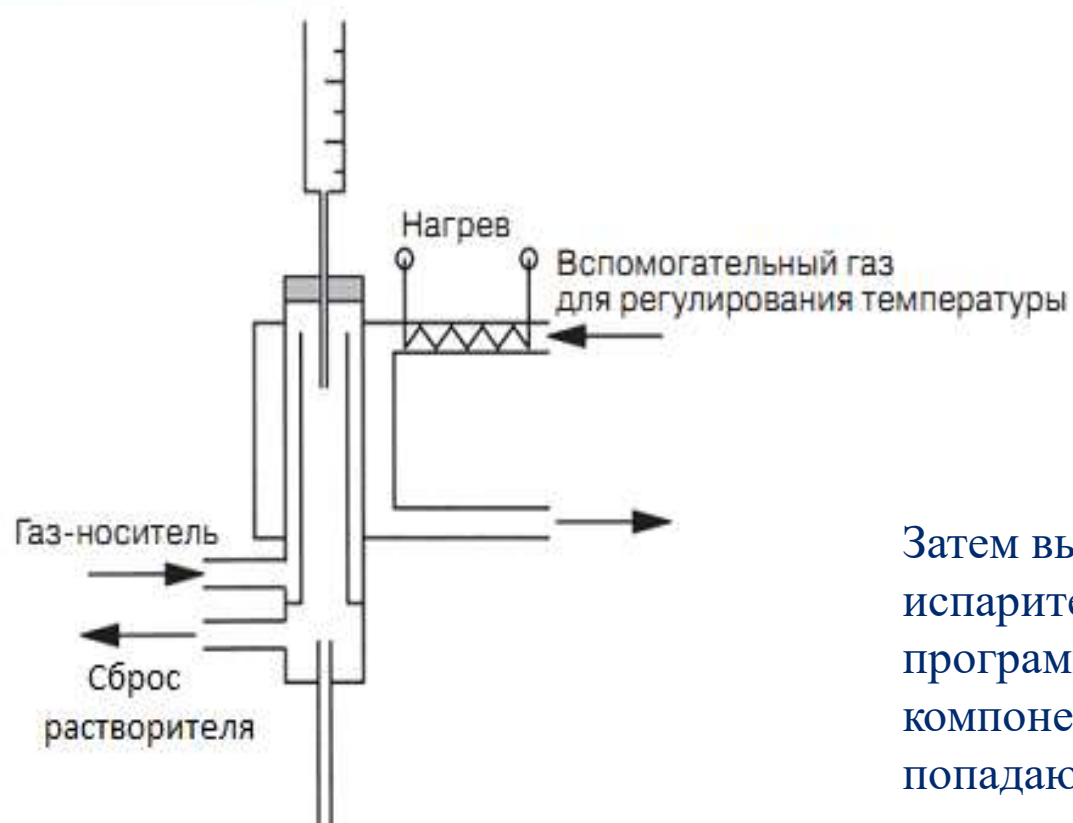
Для предотвращения термического разложения пробы еще в инжекторе применяют способ ввода пробы непосредственно в колонку.

Проба при низкой температуре и без деления потока переносится непосредственно в начало капиллярной колонки, которая нагревается и в которой происходит испарение жидкой пробы.



Ввод пробы в хроматограф

Холодный ввод пробы непосредственно в колонку

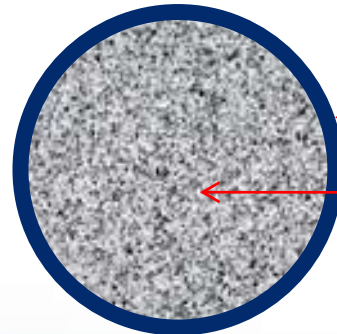


Жидкую пробу вводят в инжектор с делителем потока при температуре ниже точки кипения растворителя, растворитель испаряется и через устройство для деления потока выводится из системы.

Затем выход делителя перекрывается, и испаритель нагревается в режиме с программированием температуры, компоненты испаряются в лайнере и попадают в колонку.

Колонки в ГХ

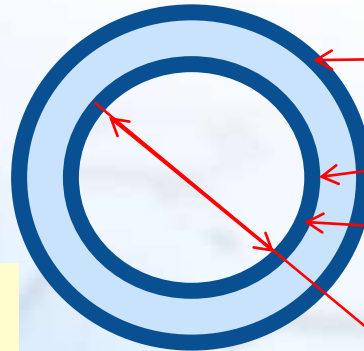
Набивные



← Трубка

← Сорбент (зерна)

Капиллярные



← Полимерное покрытие

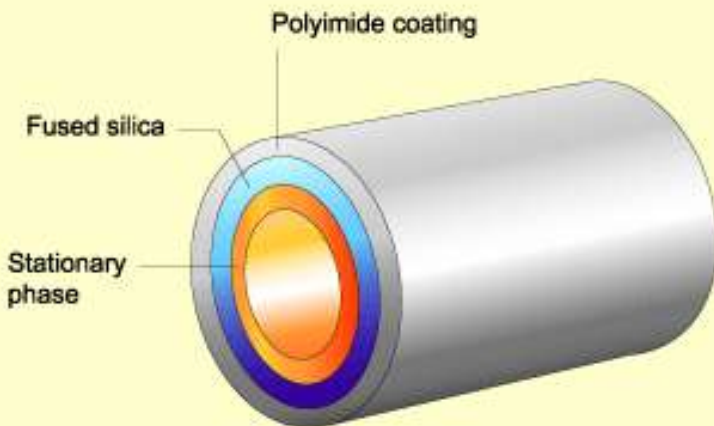
← Плавленный силикагель

← Неподвижная фаза

← слой 0.1-0.5 мкм

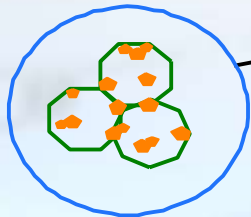
← Внутренний диаметр

0.1-0.5 мм



Типы набивок колонки

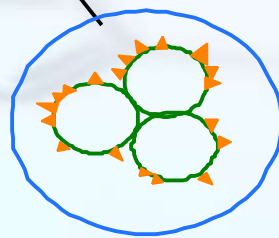
Разрез набивной колонки



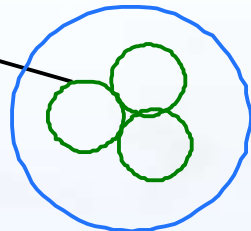
«классические»
насадочные,
микропористые



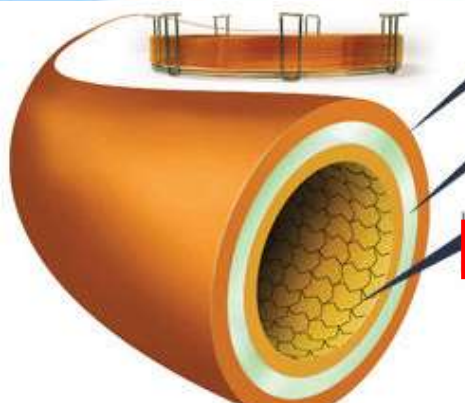
перфузийные



поверхностно-пористые
(микрореликулярные)



непористые

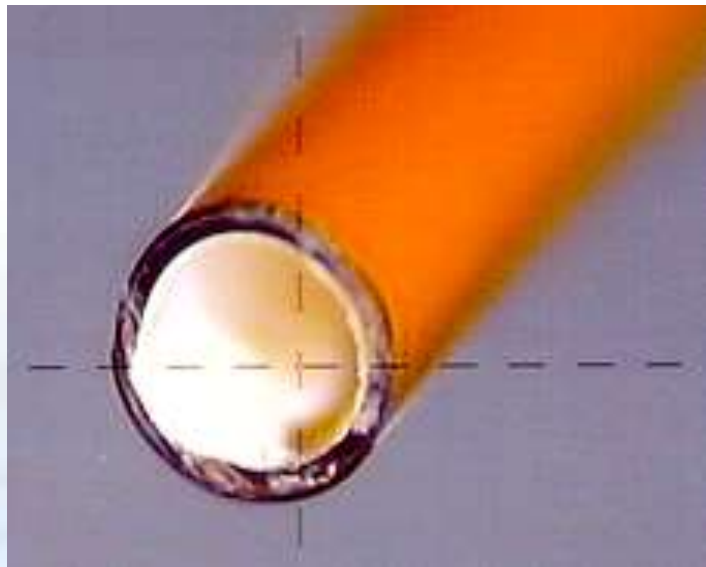


Типы капиллярных колонок

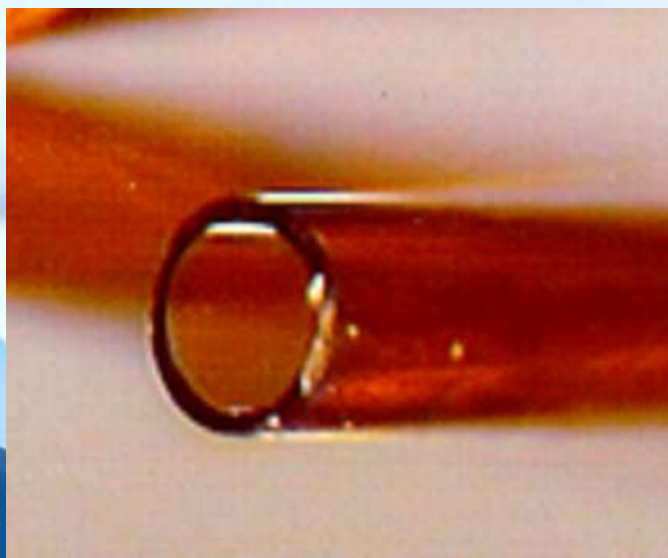
НФ

Тип	Толщина слоя сорбента, мкм	Характеристики КК
WCOT	0,01-1	Внутренняя поверхность покрыта пленкой жидкой фазы (wall-coated open tubular, WCOT)
SCOT	1-5	С тонким слоем носителя, смочена жидкой неподвижной фазой (support-coated)
PLOT	до 20	С тонким слоем нанесенного адсорбента (porous-layer)
CLOT	10-20	С тонким слоем нанесенного углеродного адсорбента (carbon PLOT)

Капиллярные колонки PLOT и WCOT



Со слоем сорбента
**Porous Layer Open Tubular
(PLOT)**



С пленкой жидкой фазы
**Wall Coated Open Tubular
(WCOT)**

Колонки в ГХ



Характеристика	Набивные колонки	Капиллярные колонки
Длина, м	1-6	10-100
Внутренний диаметр, мм	2-4	0.1-0.3
Диаметр витка спирали, см	15	10-30
Эффективность, ЧТТ/м	500-1000	2000-4000
Проба, нг	10-1 000 000	10-75
Относит. давление	Выше	Ниже
Скорость разделения	Медленнее	Быстрее

Детекторы в ГХ

Детектор по теплопроводности – катарометр (ДТП, TCD)

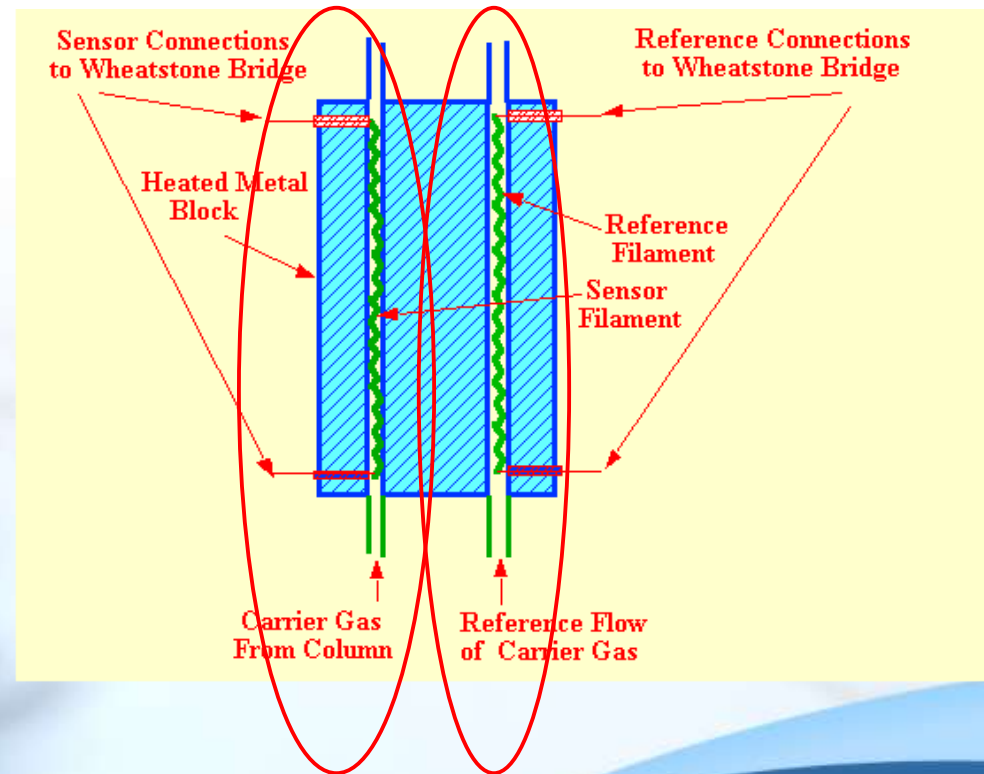
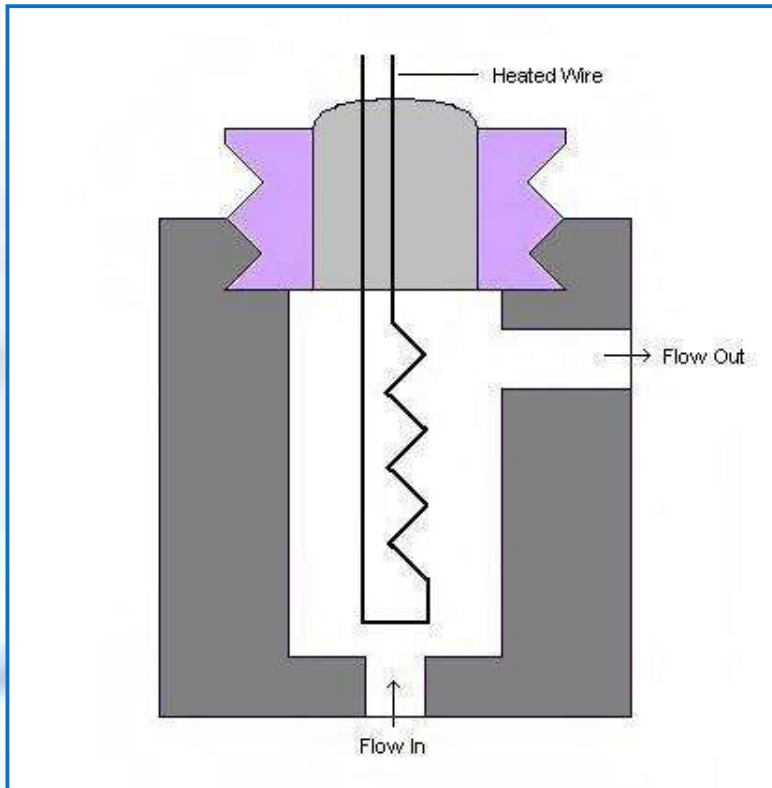
Детектор электронного захвата (ДЭЗ, ECD)

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД, FID)

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД, FPD)

FID	AED	MS Quad
TCD	PID	MS Trap
ECD	ELCD	MS XCT
μ ECD	DID	MS TOF
FPD	SCD	MS 3Q
Dual FPD	NCD	MS QTOF
PFPD	HID	MS QTRAP
NPD	PDHID	MS Linear Trap
IR	OFID	ICP MS
Olfactory	Methanizer FID	HRMS
	XSD	

Детектор по теплопроводности

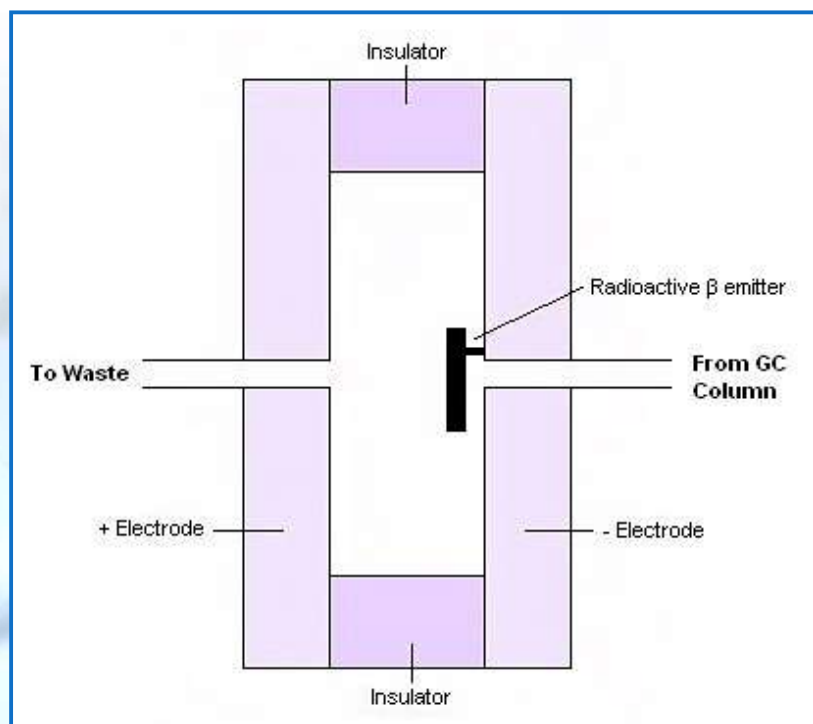


Значения теплопроводности некоторых газов и паров при 100 °С

Вещество	Теплопроводность $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	Вещество	Теплопроводность $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
Водород	0.224	Бутан	0.023
Гелий	0.174	Бензол	0.017
Азот	0.031	Ацетон	0.017
Аргон	0.022	Этанол	0.022
Этан	0.031	Хлороформ	0.011

ПФ для ДТП- водород и гелий

Детектор электронного захвата (Electron Capture Detector)



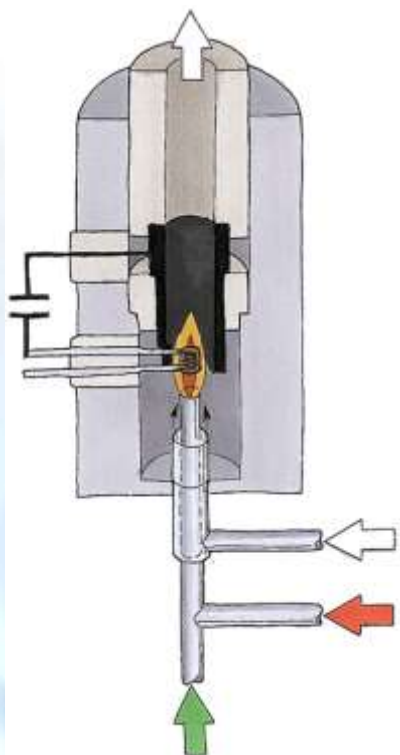
^{63}Ni – источник β -излучения

Ионизация газа-носителя – обр. катионы газа и электроны, ток (электронный) постоянен.

Захват электронов веществом – образуются анионы вещества, ток падает.

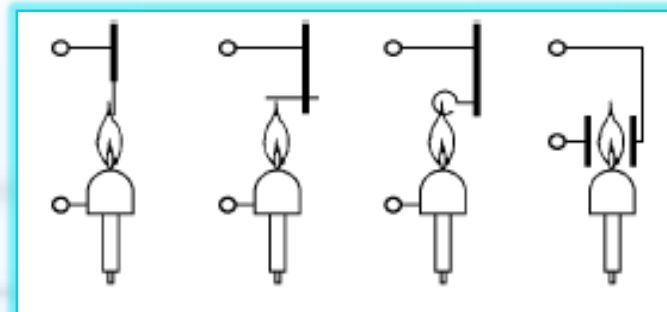
Для веществ, обладающих сродством к электрону

Пламенно-ионизационный детектор



Органические соединения ионизируются в пламени водорода

Возникает ток между электродами

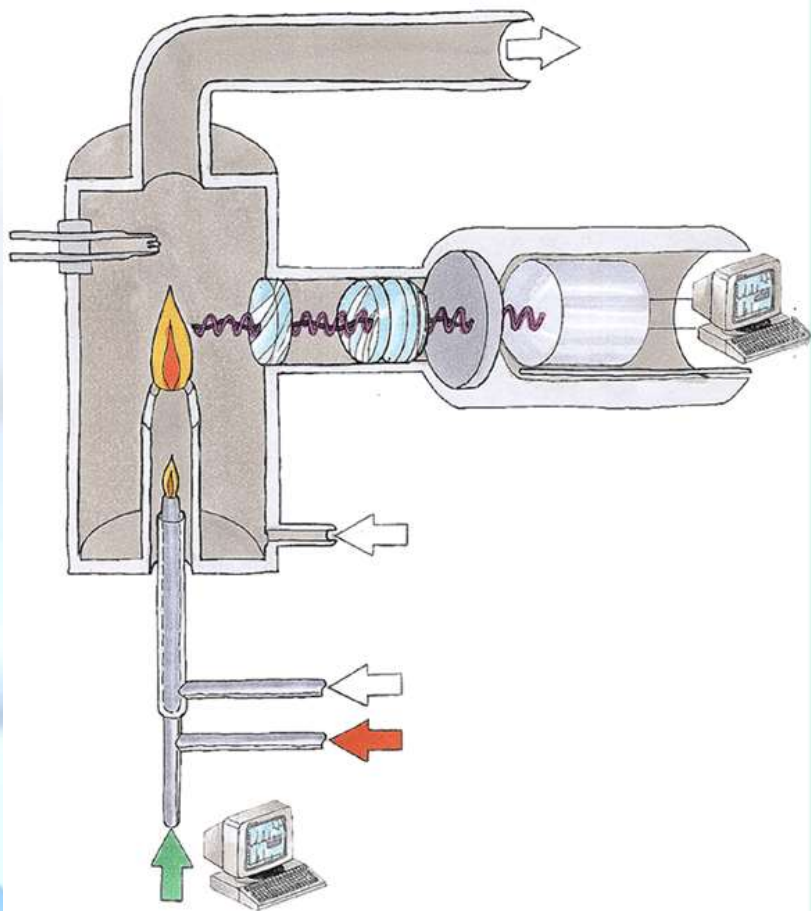


Воздух

Водород

Газ-носитель (выход из колонки)

Пламенно-фотометрический детектор



При сжигании веществ в
пламени, обогащенном
водородом, наблюдается
эмиссия атомов:

394 нм для серы ;

526 нм для фосфора.

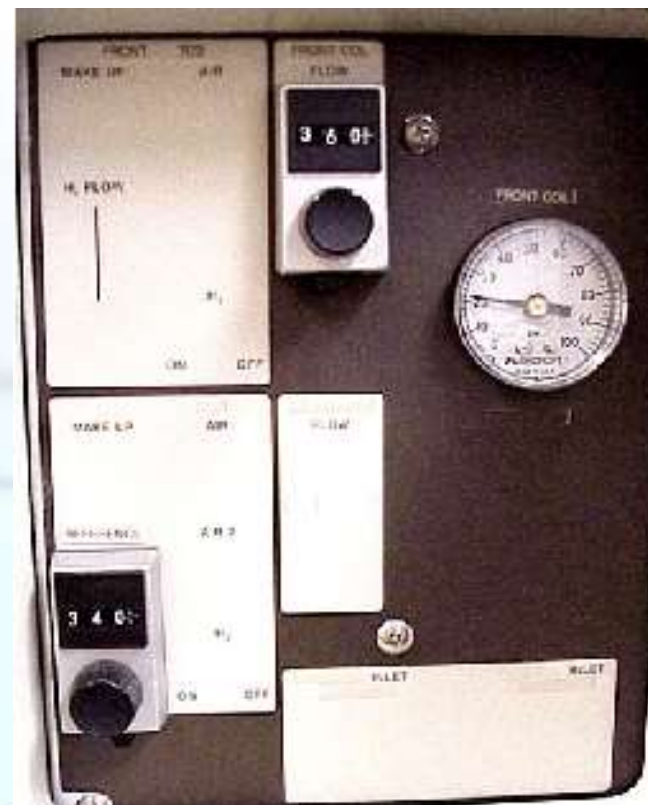
Селективный детектор на
серусодержащие (ПД 20 пг)
и фосфорсодержащие
(ПД 0.9 пг) вещества

Подвижная фаза. Газ-носитель

Редуктор



Система контроля подачи газа-носителя



Подвижные фазы – газы-носители.

Газ-носитель	Преимущества	Недостатки
Азот	Высокая вязкость, малое размывание пиков Безопасность Низкая стоимость	Низкая теплопроводность (близка к разделяемым веществам) – не подходит детектор по теплопроводности
Водород	Специфически высокая теплопроводность -ДТП Легко получить электролизом	Низкая вязкость - размывание пиков Взрывоопасность
Гелий	Специфически высокая теплопроводность -ДТП Безопасность	Высокая стоимость
Аргон	Низкая стоимость Доступность. Совместимость с ионизационным детектором	Низкая теплопроводность (близка к разделяемым веществам) – не подходит детектор по теплопроводности

Неподвижные фазы для ГХ

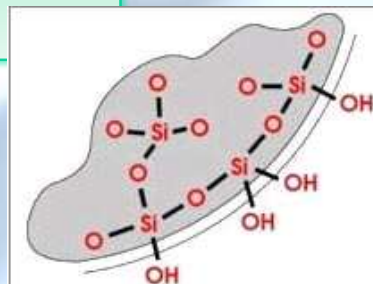
Адсорбент:

- неподвижная фаза;
- носитель жидкой неподвижной фазы

Адсорбент – неподвижная фаза (ГАХ)

• Минеральные адсорбенты

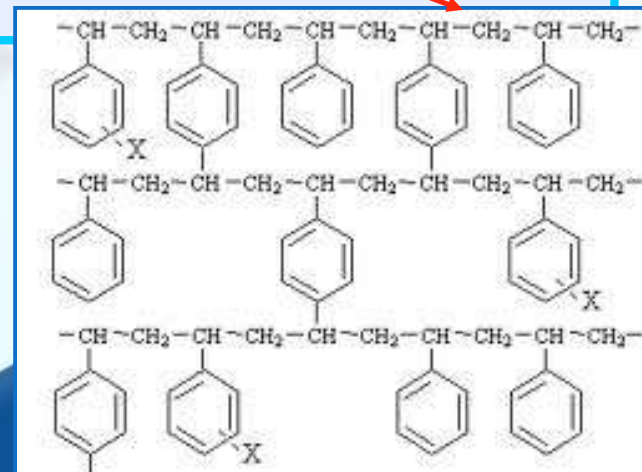
- Молекулярные сита (алюмосиликаты, угольные молекулярные сита)
- Оксид алюминия
- Силикагель
- Графитированная сажа



Structure of Silica Gel

• Полимерные адсорбенты

Сополимер стирола и дивинилбензола



Неподвижные фазы для ГХ

Адсорбент – носитель жидкой неподвижной фазы (ГЖХ)

- Диатомитовые носители
- Стекланные шарики
- Силикагель
- Графитированная сажа
- Полимерные сорбенты (флуоропак, тефлон и др.)

Требования к сорбентам:

- умеренная удельная поверхность;
- инертность;
- хорошая смачиваемость жидкой НФ.

Жидкие неподвижные фазы в ГЖХ

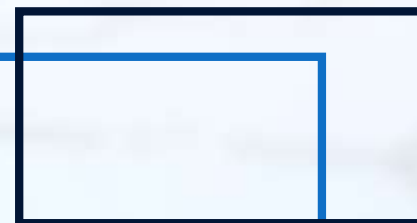
Жидкие НФ:

- неполярные (насыщенные углеводороды и др.);
- умеренно полярные (сложные эфиры и др.);
- полярные (полигликоли и др.).

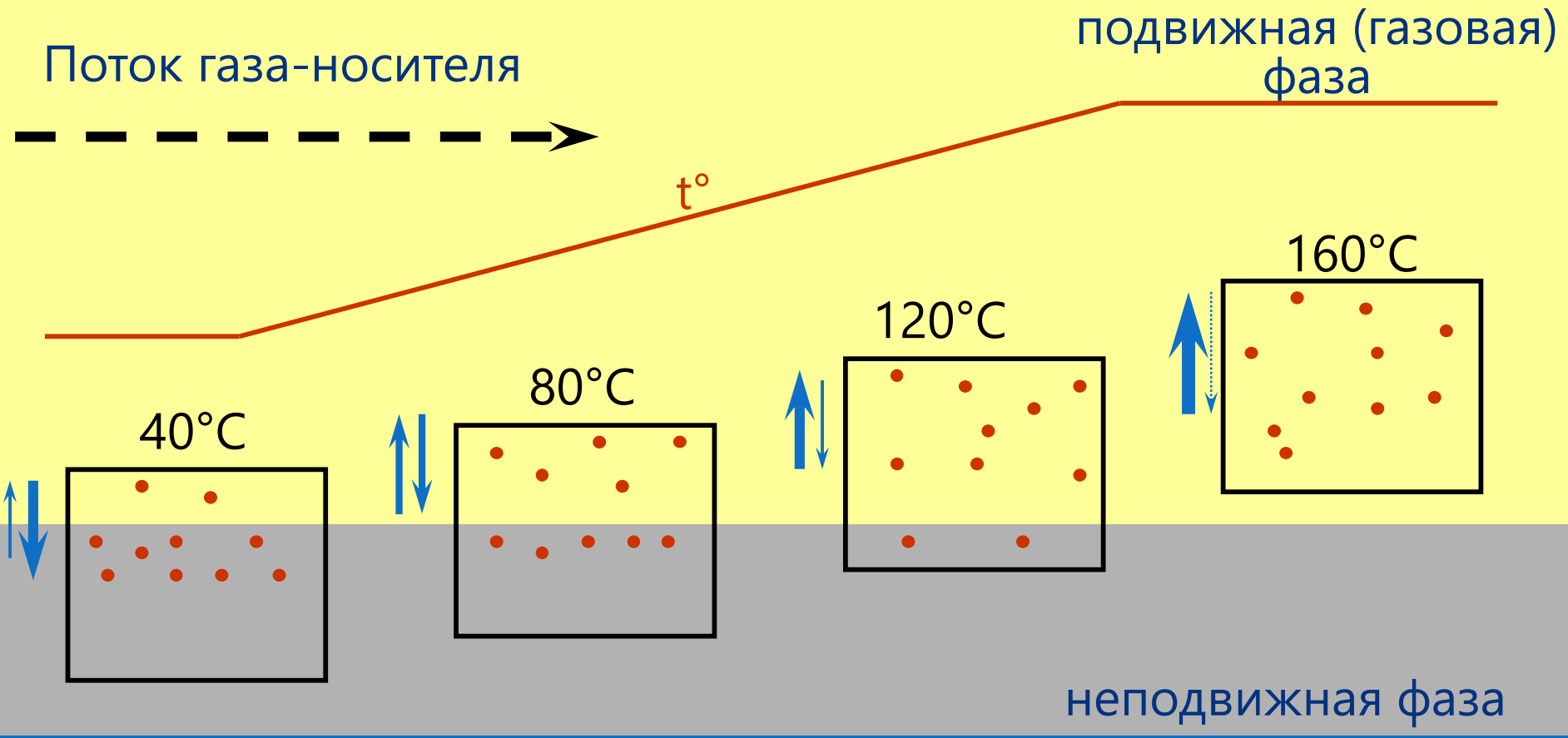
Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 1, с. 295 (Таблица 8.1).

Требования к жидким НФ:

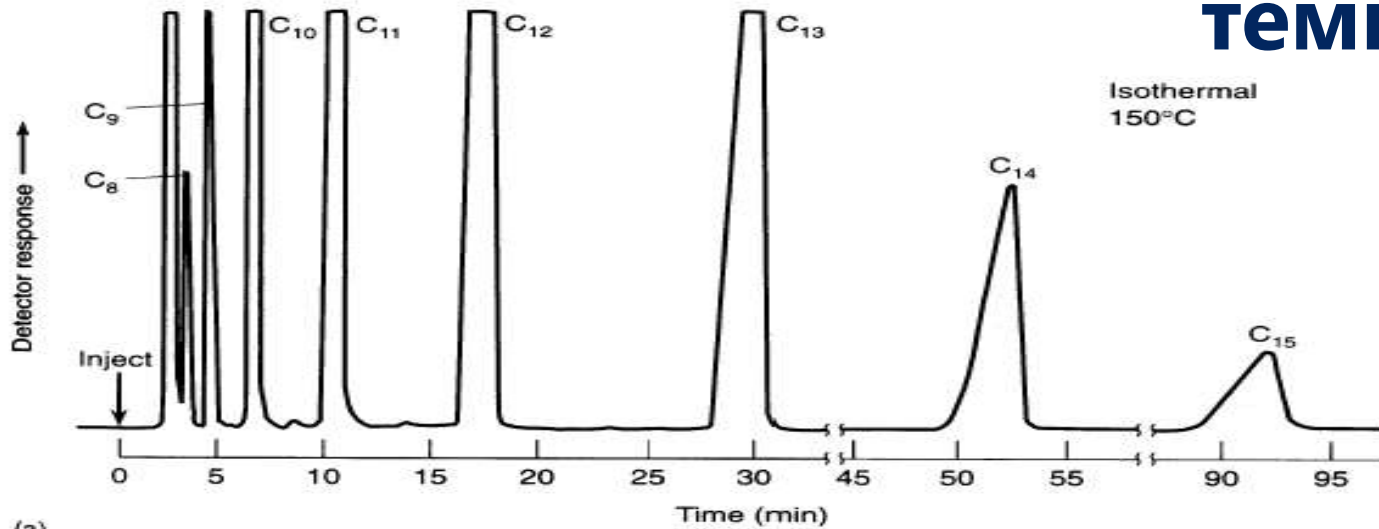
- хорошо растворяют компоненты смеси;
- нелетучие;
- небольшая вязкость;
- прочно связываются с носителем, образуя равномерную пленку;
- разделительная способность для компонентов смеси максимальная.



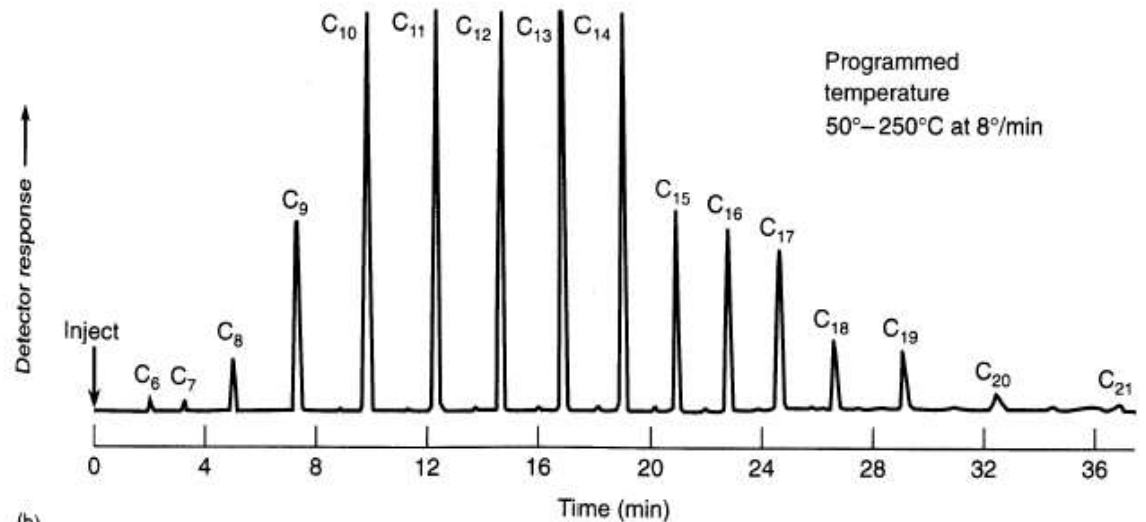
Влияние температуры на удерживание вещества в колонке



Программирование температуры



(a)



(b)

Идентификация компонентов и качественный анализ в ГХ

Исправленное время
удерживания

$$t'_R$$

Относительное удерживание

$$t_{отн} = \frac{t'_R}{t'_{R,st}}$$

Индексы Ковача

$$I = 100y \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+y)} - \lg t'_{R(z)}} + 100z$$

По закономерностям в
гомологическом ряду

$$\lg t'_R = A + Bz; \quad \lg t'_R = A + BT_{кун}$$

Индексы Ковача

Молярная масса, г·моль ⁻¹	Эмпирическая формула	Название	Индекс
16	CH ₄	Метан	100
28	C ₂ H ₄	Этилен	166
30	C ₂ H ₆	Этан	200
42	C ₃ H ₆	Пропилен	290
44	C ₃ H ₈	Пропан	300
56	C ₄ H ₈	1-Бутен	387
		2-Бутен	418
		Изобутилен	388
78	C ₆ H ₆	Бензол	656
92	C ₇ H ₈	Толуол	760
128	C ₁₀ H ₈	Нафталин	1163
166	C ₁₃ H ₁₀	Флуорен	155

Методы количественного хроматографического анализа

Метод внутренней нормировки

$$x, \% = \frac{S_x}{\sum_{i=1}^N S_i} \cdot 100$$

с учетом разной чувствительности детектора:

$$x, \% = \frac{f_x \cdot S_x}{\sum_{i=1}^N f_i \cdot S_i} \cdot 100$$

$$f_i = f_{st} \frac{c_i \cdot S_{st}}{c_{st} \cdot S_i}$$

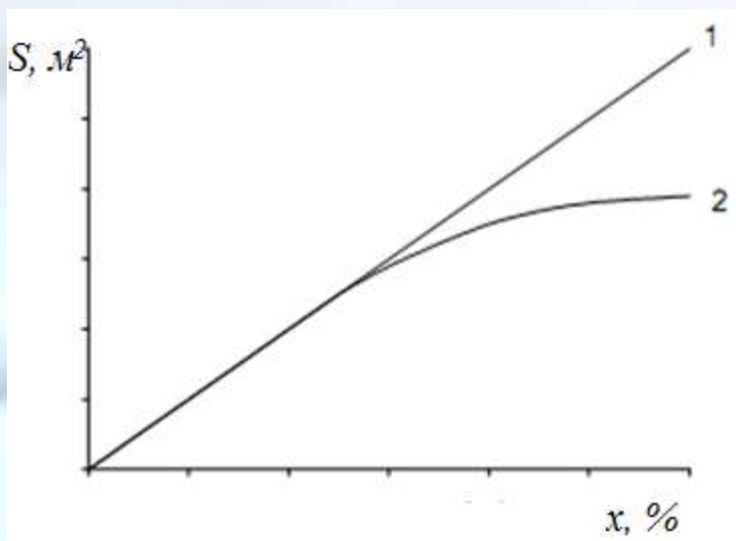
Необходимо разделение и идентификация всех компонентов смеси.

Трудоемкость определения поправочных коэффициентов.

Методы количественного хроматографического анализа

Метод внешнего стандарта

Графическое решение



Аналитическое решение

$$x, \% = k \cdot S_x$$

Строгая идентичность условий хроматографирования стандартных смесей и анализируемой пробы.

Методы количественного хроматографического анализа

Вводят вещество, которого нет в анализируемой смеси.

Вещество-стандарт:

- инертно;
- полностью отделяется от других компонентов смеси;
- параметры удерживания близкие к таковым для аналитов;
- концентрация близкая к концентрации аналитов.

Метод внутреннего стандарта

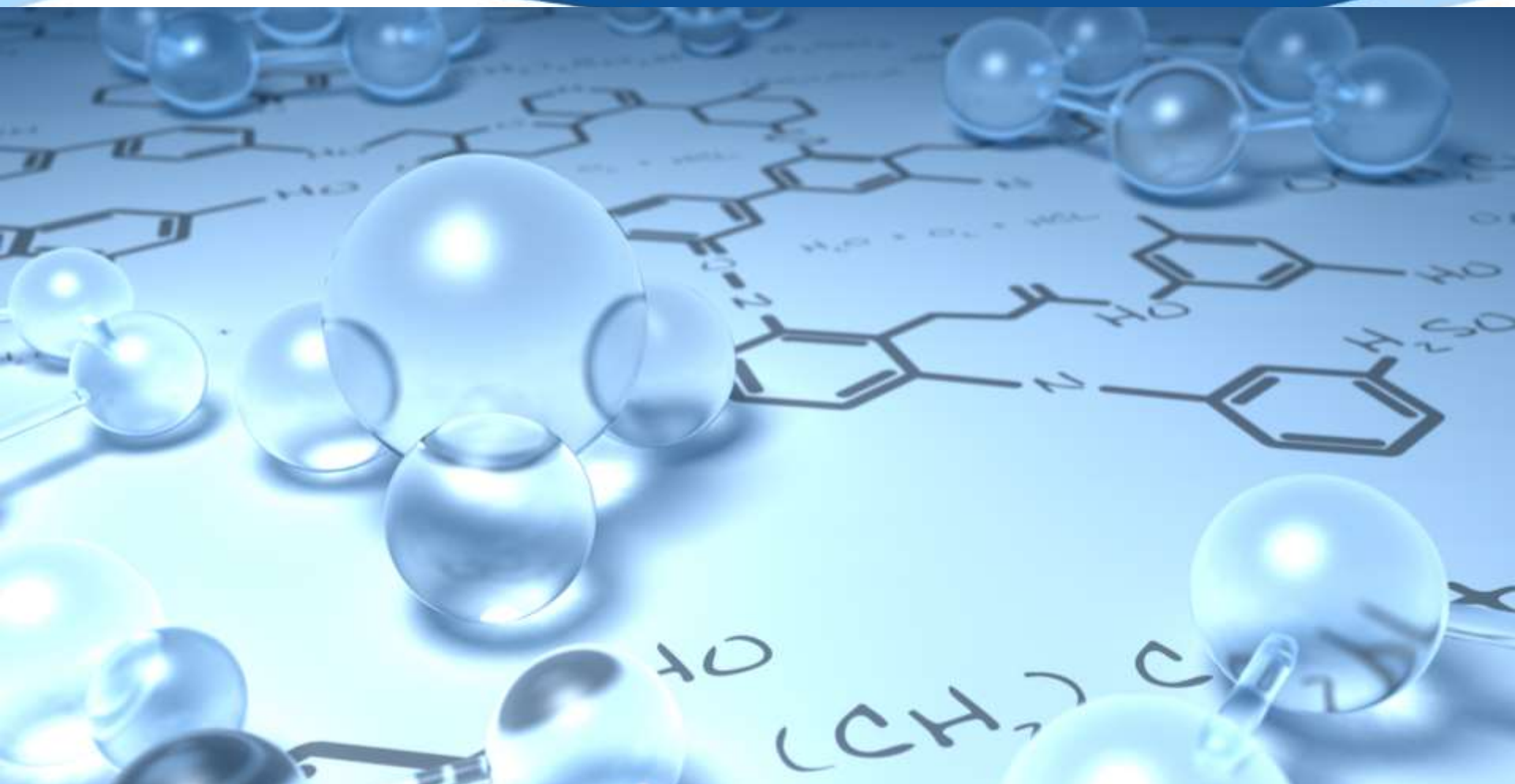
$$k = \frac{f_x}{f_{st}} = \frac{c_x \cdot S_{st}}{c_{st} \cdot S_x}$$



$$x_{(в\ пробе)}, \% = k \cdot \frac{S_{x(для\ пробы)}}{S_{st}} \cdot x_{st}$$

x_{st} в %

Трудно подобрать вещество – стандарт.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!