

Газовая хроматография



- Газовая хроматография представляет собой быстрый, точный и удобный метод хроматографического анализа.
- **Этот метод подходит для разделения и проведения количественной оценки аналитов в том случае, если они могут переходить в газообразное состояние без разложения и не разрушаются в процессе хроматографирования.**
- **При этом молекулярные массы M анализируемых компонентов, как правило, должны быть менее 500 Дальтон (Да), а температуры кипения T — ниже 400 °С.**
- Хроматографический анализ газообразной пробы в ГХ может проводиться непосредственно в ГХ-системе, а для проведения ГХ твердых веществ их необходимо вначале перевести в газообразное состояние.

Следует отметить и существующие *ограничения* метода газовой хроматографии:

- невозможность разделения и анализа смесей нелетучих соединений;
- осложнения при разделении и анализе термически нестабильных соединений;
- невозможность разделения и анализа соединений, способных к диссоциации в анализируемых растворах (разделение ионов).

К достоинствам газовой хроматографии можно отнести:

- 1) возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;
- 2) возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твердых тел;
- 3) высокую четкость разделения и быстроту процесса, обусловленную низкой вязкостью подвижной фазы;
- 4) возможность использования микропроб и автоматической записи получаемых результатов, обусловленную наличием высокочувствительных и малоинерционных приборов для определения свойств элюата;
- 5) возможность анализа широкого круга объектов — от легких газов до высокомолекулярных органических соединений и некоторых металлов;

Схема газового хроматографа с вводом проб с делением потока

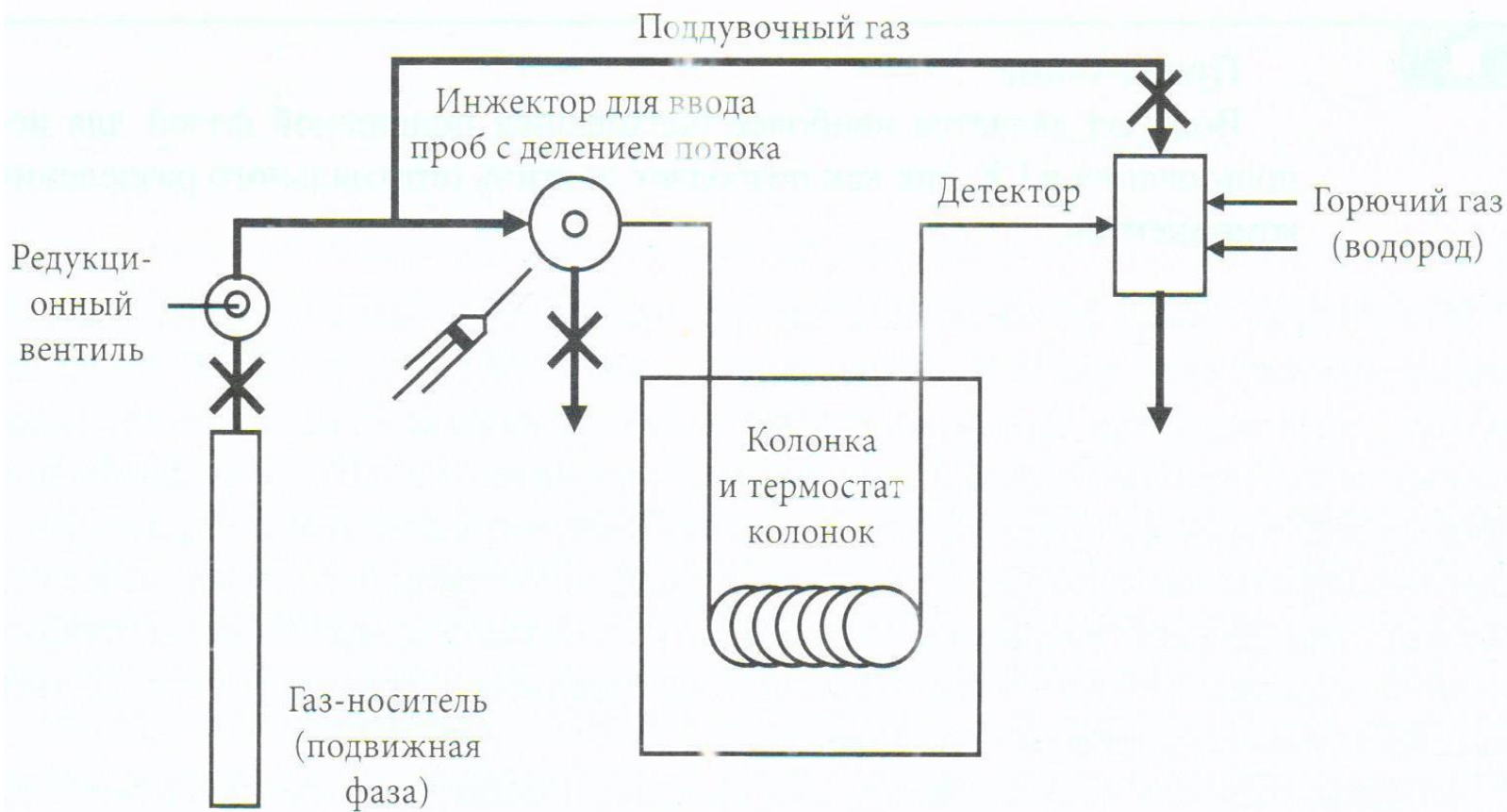


Рис. 2.44. Принцип работы газового хроматографа с вводом проб с делением потока

Принцип, лежащий в основе газовой хроматографии

- При проведении **ГХ** в качестве подвижной фазы используют газ (газ-носитель), скорость подачи **U** которого (в см/с) устанавливает пользователь.
- Газ-носитель (подвижная фаза) протекает через устройство для ввода пробы и перемещает пробу (в жидком или газообразном состоянии) вдоль хроматографической колонки.
- **В зависимости от метода разделения в качестве неподвижной фазы используют жидкость или твердое вещество, на которой(-ом) происходит разделение компонентов.**
- После прохождения хроматографической колонки проба попадает в детектор, который регистрирует наличие аналитов, разделенных в колонке, и генерирует сигнал, интенсивность которого пропорциональна концентрации аналита.
- **Аналитическим сигналом в ГХ является хроматограмма.**

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

- В качестве газа-носителя (подвижной фазы) в ГХ используют **водород, гелий и азот**.
- При применении **электронно-захватного детектора** (ЭЗД) в некоторых случаях в качестве подвижной фазы, используют **смесь метана и аргона**.

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

Требования газам-носителям

- **Газы**, применяемые в качестве подвижной фазы в ГХ, **должны иметь маленький размер молекул или атомов** — такие газы обладают **высокой подвижностью**.
- Высокое теплопоглощение газов может привести к быстрому подъему температуры внутри колонки при протекании через нее подвижной фазы. Кроме того, большая подвижность подвижной фазы обеспечивает более эффективный массообмен с неподвижной фазой, поэтому газы, молекулы которых имеют большой объем, не столь эффективны
- Вместе с тем следует помнить, что необходимо использовать такие газы-носители, которые **не взаимодействуют с аналитами** (например, при использовании водорода).

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

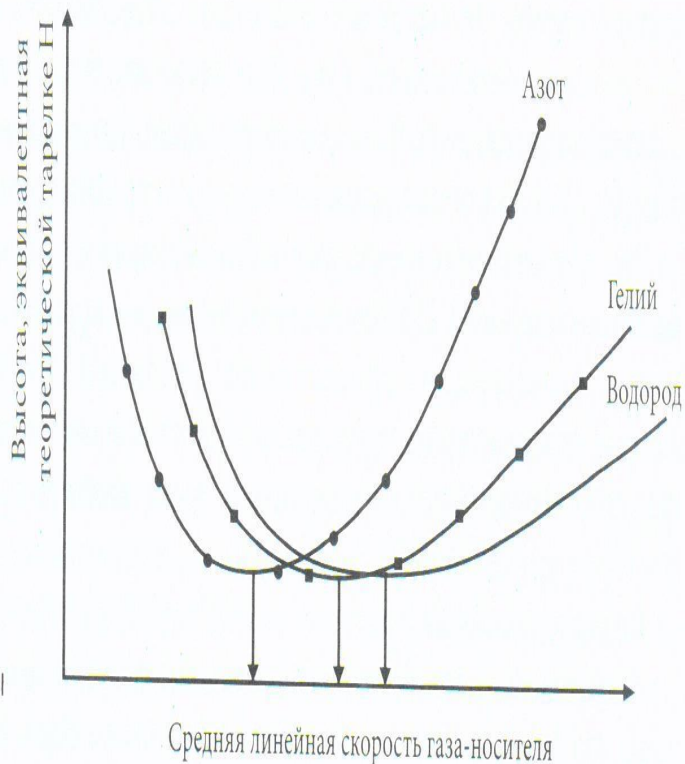


Рис. 2.45. Кривая ван Деемтера и типы газов-носителей

- Среди всех типов газов-носителей **водород является наиболее оптимальным видом подвижной фазы** и используется, прежде всего, для быстрого и точного разделения компонентов.
- На основании кривой ван Деемтера можно сделать вывод о том, что применение водорода позволяет обеспечить высокую способность разделения анализов благодаря большой скорости потока газа.

Примечание

- **Водород является наиболее подходящей подвижной фазой для использования в ГХ, так как позволяет достичь оптимального разделения компонентов.**

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

- Из представленных типов подвижных фаз наихудшими разделительными свойствами обладает азот, при этом разделительные свойства гелия лучше, чем у азота, но хуже, чем у водорода.
- Однако многие пользователи опасаются использовать водород в качестве подвижной фазы и отдают предпочтение гелию.
- Широкое применение азота для ГХ-анализа в прошлом определяет тот факт, что и в настоящее время существует множество методов ГХ, где в качестве подвижной фазы используется именно этот газ.
- Замена азота водородом или гелием в качестве подвижной фазы требует новой валидации метода, а значит высоких материальных затрат.
- Кроме того, азот является наиболее дешевым газом-носителем.

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

- Все газы-носители **должны быть очень чистыми**.
- Особо строго регламентируется **содержание кислорода** (его должно быть менее 0,1 ppm) и **воды** (т. е. эти вещества могут содержаться лишь в следовых количествах).
- **Большие концентрации кислорода и воды при температуре колонки привели бы к гидролизу или разрушению неподвижной фазы.**
- Поэтому вся ГХ-система должна быть хорошо герметизирована: даже незначительные **следовые количества кислорода могут существенно сократить продолжительность работы колонки.**

Примечание

- **Применяемые в ГХ газы-носители должны иметь высокую степень чистоты!**

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

- Производство газов для ГХ требует их высочайшего качества: например, поставляемый **гелий имеет чистоту 99,999%**.
- Газы **поставляются в специальных газовых баллонах**.
- Многие пользователи хранят их в отдельных помещениях или снаружи здания, при этом **газ от баллона поступает в хроматограф по кольцевому трубопроводу**.
- **Давление газа в баллонах p может составлять до 300 бар**.
- Для его снижения используется специальный **редукционный вентиль**. Он обеспечивает подачу газа в хроматограф под нужным давлением, обычно составляющим **около 2-4 бар**.
- **Давление должно быть достаточным**, чтобы газ-носитель непрерывно поступал в хроматограф.
- Однако использование **слишком высокого давления**

Газ-носитель — подвижная фаза, применяемая в газовой хроматографии

- Величины потоков газа-носителя в ГХ контролируют с помощью регуляторов давления и/или потока.
- При этом величина потока газа, подаваемого в «набивную колонку», устанавливается с помощью регулятора потока, а для капиллярных колонок, которые находят широкое применение в настоящее время, используют регуляторы давления.
- Многие приборы оснащены сразу двумя типами регуляторов.

Регулятор давления

- Регулятор давления обеспечивает подачу газа под постоянным давлением, значение которого задает пользователь, при этом давление газа в хроматографической колонке пропорционально давлению газа на входе в хроматографическую систему в целом.
- Давление на входе в систему должно быть постоянным и превышать давление в колонке.
- Регулятор давления применяют преимущественно в тех случаях, когда хроматограф оснащен капиллярной хроматографической колонкой, поскольку в таких колонках вязкость газа не должна зависеть от первоначального давления на входе.
- Регулятор давления не способен выравнивать изменения величины объемного потока

Регулятор потока

- Величина объемного тока газа-носителя изменяется при его прохождении через колонку, так как газ в последней нагревается и его вязкость увеличивается.
- При эксплуатации «набивных» колонок условием бесперебойной работы является обеспечение постоянства **величины потока** газа-носителя (измеряется в мл/мин).
- **Между тем современные газовые хроматографы оснащены и регуляторами давления, и регуляторами потока газа-носителя.**
- **Для контроля величины потока газа-носителя в конце колонки, как правило, устанавливают специальный измеритель скорости потока — мыльно-пленочный измеритель (пузырьковый расходомер)**

Регулятор потока

- На нижней стороне устройства для измерения потока расположен обратный клапан в виде резинового шара. Такой клапан вырабатывает маленькие мыльные пузырьки, которые перемещаются потоком газа и переносятся через измерительную трубку. Засекается время, необходимое для перемещения одного пузырька от одной мерной отметки к другой. На основании этих данных можно рассчитать скорость потока газа-носителя.
- В настоящее время существуют устройства, которые **измеряют скорость перемещения мыльного пузырька в потоке подвижной фазы между двумя световыми клапанами (фотоячейками).**
- В некоторых приборах встроены полностью автоматические измерители потока **по теплопроводности протекающего через них газа.**

Регулятор потока

- Мыльно-пленочные измерители используют также для того, чтобы установить потоки вспомогательных газов, например для охлаждения уплотнений испарителя или установки деления потока при вводе проб.
- Простой метод определения «среднего линейного объемного потока» и «средней линейной скорости» заключается в том, что в инжектор вводят пробу, которая не вступает во взаимодействие с неподвижной фазой. Такое вещество, предназначенное для определения «мертвого» времени удерживания, перемещается вместе с подвижной фазой вдоль колонки и не удерживается неподвижной фазой.
- С помощью измерения времени несорбируемого компонента t_M такого анализатора («мертвого» времени удерживания) можно рассчитать среднюю скорость U и среднее значение потока подвижной фазы V .

$$V = \frac{d_i^2 \cdot \pi}{4} U$$

Регулятор потока

- В качестве веществ-маркеров для определения t_M используют метан, пропан, бутан, а также бытовой газ.
- Если вещество-маркер вводится в устройство для ввода пробы с помощью газонепроницаемого шприца и далее осуществляется разделение полученного пара в капиллярной колонке при нагревании (при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$), то измеренное время удерживания компонента будет соответствовать времени удерживания несорбируемого компонента t_M .

Регулятор потока

- Устанавливаемое значение потока подвижной фазы или ее скорость задается изготовителем.
- Рассчитанное значение потока подвижной фазы не должно полностью совпадать с величиной потока, измеренной с помощью мыльно-пленочного измерителя, так как значение потока (рассчитанное), представляет собой среднее значение между впрыскиванием пробы и ее детектированием, а измеренное значение потока — только значение на выходе из колонки.

Регулятор потока

Таблица 2.5

Соотношения между линейной и объемной скоростями газа-носителя
через хроматографические колонки

Внутренний диаметр колонки d_i , мкм	Линейная скорость потока \bar{U} , см/с		Скорость потока \bar{V} , л/мин	
	Гелий, азот	Водород	Гелий, азот	Водород
180	30-50	40-60	0,4-0,8	0,7-1,0
240	30-50	40-60	0,8-1,4	1,2-1,9
320	30-50	40-60	1,3-1,8	1,5-2,0
530	30-50	40-60	3,8-6,3	6,0-8,0

- Согласно табл. 2.5, рекомендуемая средняя скорость U , см/с, не зависит от внутреннего диаметра колонки, а только от типа газа-носителя.
- Величина потока, мл/мин, наоборот, должна устанавливаться в соответствии со значением внутреннего диаметра.
- Несмотря на приведенные в табл. 2.5 рекомендуемые значения скорости газа-носителя, производители колонок должны учитывать это обстоятельство.

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- Задачей ввода проб в ГХ является их внесение в хроматографическую систему.
- При вводе проб нельзя допустить их потери, при этом система должна быть защищена от попадания воздуха.
- **Перед впрыскиванием в устройство для ввода проб жидкие пробы должны быть переведены в парообразное состояние.**
- Существуют, однако, специальные устройства для ввода проб, с помощью которых жидкая проба непосредственно вводится в холодную колонку и далее при последующем нагревании в начале колонки переводится в парообразное состояние.
- Такие устройства называются **инжекторами**.

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- **Для ввода жидких проб** также используют специальные устройства, в которых пробы предварительно переводятся в парообразное состояние (при так называемом **парофазном дозировании**).
- При выборе устройства для ввода проб, метода их ввода **с помощью специальных шприцов или техники дозирования** следует обращать внимание на то, чтобы разделительная способность колонки не изменялась и состав пробы оставался постоянным.
- **Устройства для ввода проб, снабженные системой их перевода в парообразное состояние, должны быть оснащены специальными уплотнителями, изготовленными из силиконового каучука, препятствующими попаданию кислорода в ГХ-систему**

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- Уплотнитель прокалывают особой иглой, и проба вводится через нее в дозирующее устройство в количестве $V = 0,5-2$ мкл.
- Многие пользователи перед вводом пробы набирают в шприц до 5 мкл воздуха. Благодаря этому полая трубочка иглы шприца наполняется воздухом и при вводе иглы в инжектор жидкость преждевременно не переходит в парообразное состояние.
- После прокалывания уплотнителя иглой нужно ввести пробу, а затем резко извлечь иглу.

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- При удалении иглы уплотнитель дозирующего устройства должен обеспечить герметизацию системы.
- Для этого **уплотнители** рекомендуется **использовать не более 40-80 раз**, **затем их надлежит сменить**.
- Кроме того, материал уплотнителей должен выдерживать действие высоких температур без разрушения.
- В противном случае продукты его разрушения попадают в подвижную фазу, что может привести к подъему базовой линии на хроматограмме.
- Для ввода проб при высоких температурах (более $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) используют уплотнители из специальных материалов.

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

Уплотнители дозирующих устройств должны отвечать следующим требованиям:

- легко прокалываться иглой;
- не образовывать продуктов разложения;
- быть термостойкими (до $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- при введении иглы и ее последующем извлечении газ-носитель не должен выходить наружу.

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- Температура дозирующего устройства должна быть настолько высокой, чтобы обеспечить быстрое и полное испарение пробы.
- Однако не следует устанавливать слишком высокие температуры, так как при взрывоподобном испарении часть пробы может выделиться из инжектора в окружающую среду.
- Большинство устройств для ввода пробы (инжекторов) оснащено системой *обдува уплотнителей* слабым непрерывным потоком газа-носителя. Это помогает избежать конденсации высококипящих компонентов проб на относительно холодных поверхностях, а также разрушения составляющих их материалов. *Скорость обдува составляет приблизительно 1 мл/мин.*

Примечание

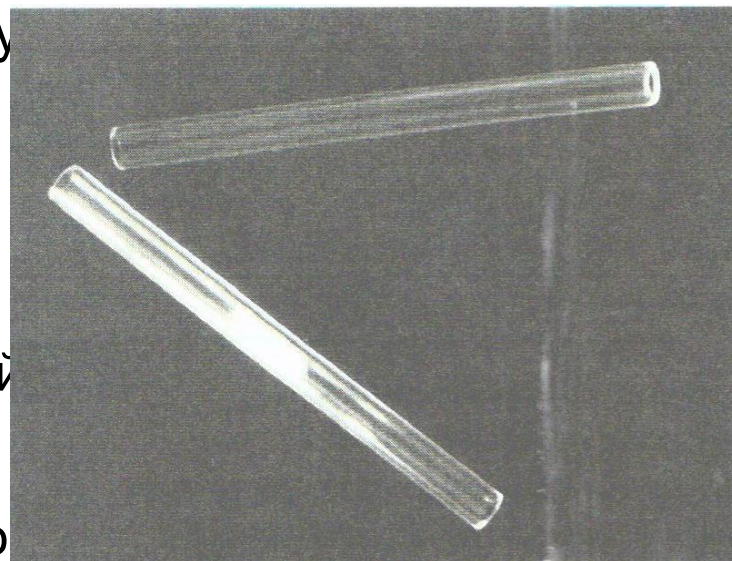
- **Скорость обдува уплотнителей дозирующих**

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- Жидкие пробы, введенные в инжектор, попадают во «внутреннюю трубку» («вкладыш» испарителя, англ. *insert*).
- Она представляет собой маленькую дезактивированную стеклянную трубочку которая может быть частично заполнена дезактивированной стекловатой.

Внутренняя трубка выполняет следующие функции:

- направляет иглу в инжекторе;
- играет роль сосуда с высокой внутренней температурой для ускорения процесса испарения пробы;
- служит оптимальному смешиванию паров пробы и газаносителя;
- предотвращает загрязнение колонки;
- предупреждает разрушение пробы на горячих металлических стенках инжектора.



Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- **Наполненная внутренняя трубка** используется для анализа высококипящих соединений.
- Незначительное время воздействия введенной пробы на «стекловату» и увеличение поверхности способствуют оптимальному переводу в парообразное состояние высококипящих соединений.
- При анализе **низкокипящих соединений** (температура кипения $T_{кип}$ которых менее 150 С) использовать наполненную внутреннюю трубку не требуется (особенно если это приводит к уширению хроматографических

Блок подачи газа –носителя в газовый хроматограф

- Принципиально различают **две системы инжекторов:**
 - **прямого ввода проб** — те, в которых проба в парообразном состоянии целиком попадает в колонку;
 - **ввода проб с делением потока** — те, в которых только **небольшая часть пробы**, переведенной в парообразное состояние, попадает в колонку.

Прямой ввод проб

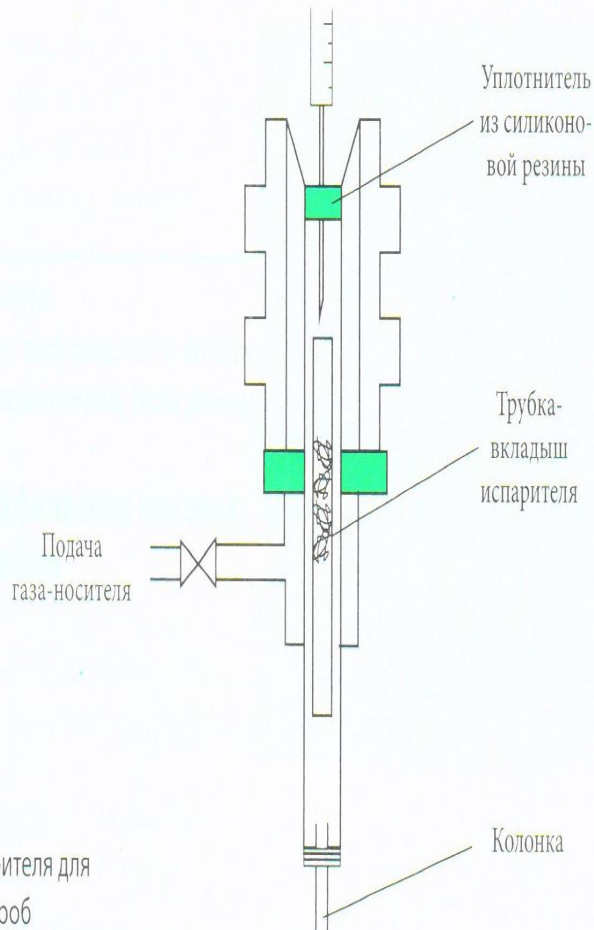


Рис. 2.47. Схема испарителя для прямого ввода проб

- При применении инжекторов с непосредственным вводом проб, **вся проба** после испарения попадает в хроматографическую колонку.
- **Температура испарителя может быть заметно ниже температур кипения компонентов проб без существенного размывания хроматографических зон.**
- Таким образом, проба быстро переходит в парообразное состояние, однако ее взрывоподобного испарения не происходит.
- Вся проба в виде пара попадает в хроматографическую колонку через внутреннюю трубку.
- **Подобный метод прямого ввода проб применяют в тех случаях, когда используют набивные колонки или капиллярные колонки с внутренним диаметром d , более 530 мкм.**
- При использовании капиллярных колонок d_i которых меньше 530 мкм

Ввод проб с делением потока

- **Ввод проб с делением потока необходим в тех случаях, когда d_i колонок составляет меньше 530 мкм.**
- После ввода проба объемом 1-5 мкл переходит в парообразное состояние во внутренней трубке и далее переносится подвижной фазой вдоль колонки.
- **При этом ее основное количество отводится через линию сброса и только небольшая часть поступает в колонку.**
- Соотношение потоков можно устанавливать с помощью игольчатого вентиля (рис. 2.48), в зависимости от условий работы прибора и типа колонки.
- По уравнению можно рассчитать соотношение деления потока газа, отводимого в линию сброса, и потока газа, поступающего в колонку.
- Как правило, оно составляет от 1:10 до 1:40.

Отводимый поток газа, мл/мин

Деление потока =

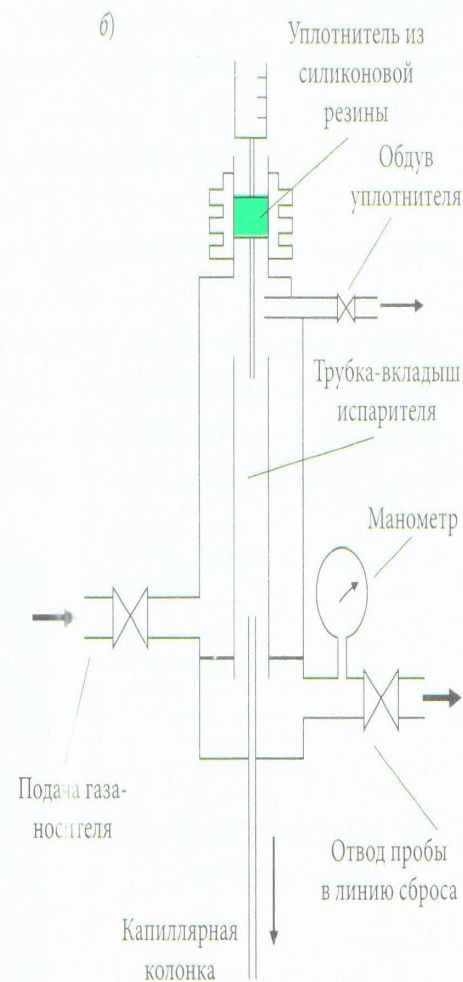
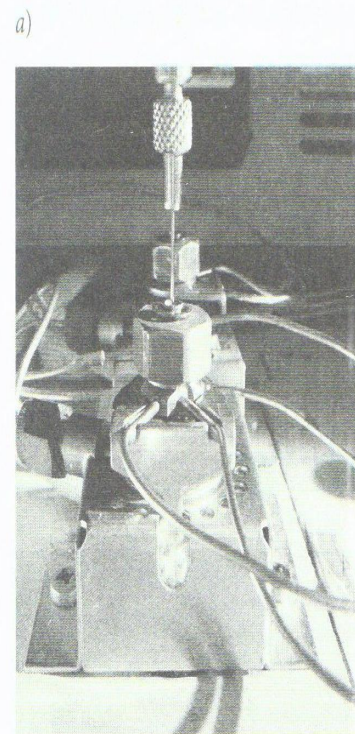


Рис. 2.48. Общий вид (а) и принцип работы (б) инжектора для ввода проб с делением потока

Ввод проб с делением потока

- Применение данного метода ввода пробы обычно осложняется так называемым *«нарушением деления потока»*.
- Если в пробе одновременно присутствуют и низко-, и высококипящие компоненты, то вследствие взрывообразного испарения первых состав пробы, поступающей в колонку, может измениться.
- При этом детектор будет регистрировать отношения масс компонентов, не соответствующие действительному составу пробы.
- Создание необходимых условий и разумное устройство инжектора могут существенно снизить вероятность такого явления.
- Если желаемого результата достичь не удастся, пробу вводят в колонку с использованием специальных инжекторов (например, **методом «в колонку»**).

Ввод проб с делением потока

Примечание

- *При вводе проб с делением потока происходит, в большей или меньшей степени, их разбавление. Поэтому выбор этого способа ввода проб для определения следовых количеств вещества достаточно сомнителен. Конечно, такой тип инжектора может применяться и для ввода проб без деления потока.*

Программируемая температура испарителя

- При этом способе жидкая проба вводится в холодную внутреннюю трубку испарителя, где температура повышается по запрограммированному режиму (около $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$).
- Преимуществом такого запрограммированного повышения температуры является медленный перевод в газообразное состояние неустойчивых к нагреванию аналитов и возможность введения пробы в больших (объемом в 10-1000 мкл) количествах.
- К недостаткам способа можно отнести высокую стоимость оборудования и некоторую инерционность таких инжекторов.

Хроматографические колонки, применяемые в газовой хроматографии

Наиболее эффективное газохроматографическое разделение компонентов проб предполагает оптимальный выбор следующих параметров анализа:

- типа колонки;
- типа неподвижной фазы;
- длины колонки;
- внутреннего диаметра колонки;
- толщины слоя неподвижной фазы.

Хроматографические колонки, применяемые в газовой хроматографии

Следующим важным параметром разделения является **регулирование температуры** в хроматографической колонке. Это осуществляет специальный термостат, внутри которого располагается спиралевидная колонка.

В нем устанавливают:

- начальную температуру, °С;
- продолжительность начального изотермического периода, мин;
- скорость нагрева, °С/мин (не более 20 °С/мин);
- конечную температуру, °С.

Программу повышения температуры следует выбирать так, чтобы пики на хроматограмме не появлялись преждевременно ($k' > 1$), а время хроматографирования при этом не было чрезмерно длительным ($k' < 10$). Оптимальную скорость программированного нагрева можно определить в ходе предварительных испытаний.

Виды хроматографических колонок

- Все хроматографические колонки, применяемые в ГХ можно разделить на две основные группы:
- **набивные колонки;**
- **капиллярные колонки.**

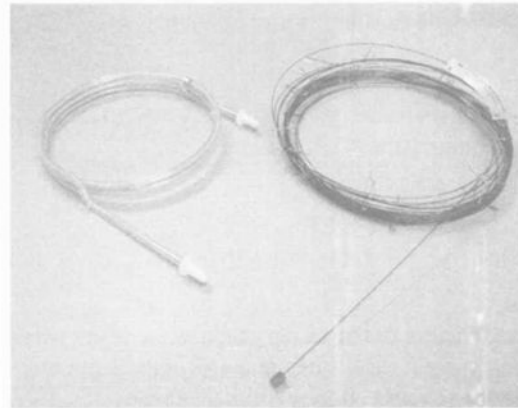
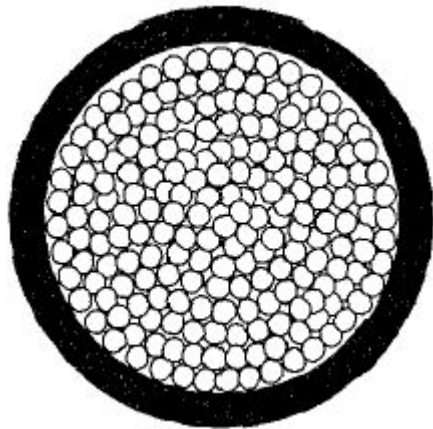


Рис. 2.49. Набивные и капиллярные газохроматографические колонки



Набивные (насадочные) – Внутренний диаметр **набивных колонок** составляет **1-4 мм**, а их длина варьируется в пределах **1-5 м**

Виды хроматографических колонок

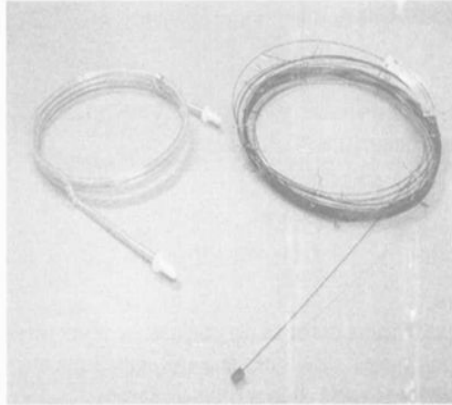
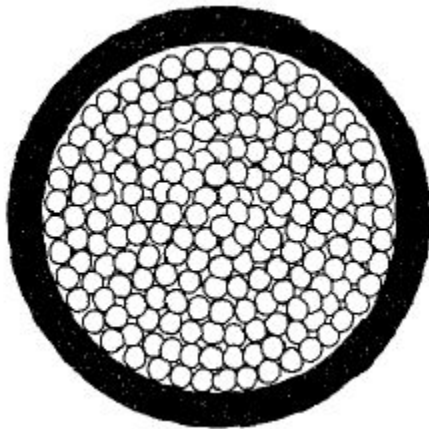
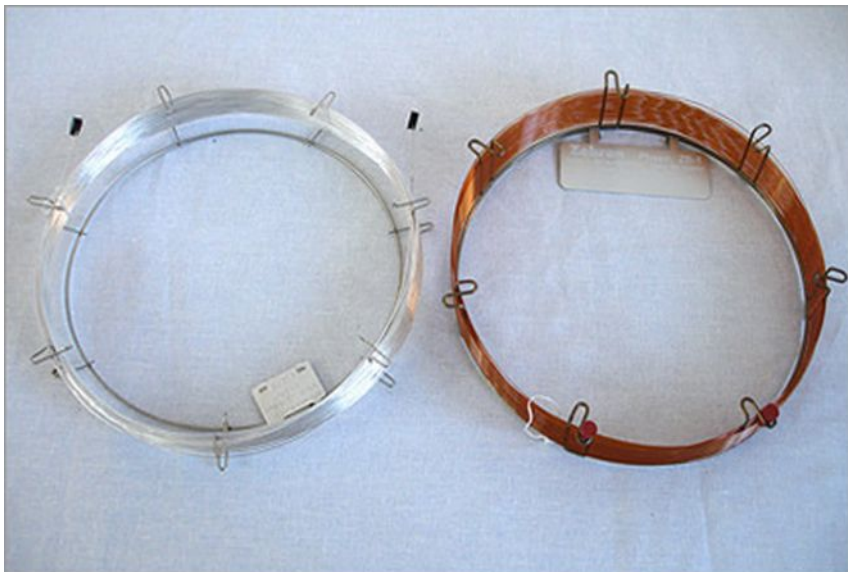


Рис. 2.49. Набивные и капиллярные газохроматографические колонки

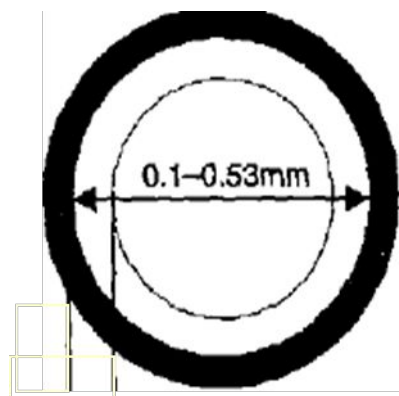


- Набивные колонки изготавливают из стали или дезактивированного стекла.
- Их заполняют твердым носителем, частицы которого в большинстве случаев имеют шарообразную форму и очень маленький размер.
- На поверхность этого носителя и нанесена неподвижная жидкая фаза.
- В качестве инертных носителей могут использоваться керамика, силикагель и специальное стекло.
- Чтобы обеспечить равномерное нанесение неподвижной фазы, размеры частиц носителя должны быть одинаковыми ($d \sim 100$ мкм).
- Предварительно на сорбенты наносят НЖФ.

Виды хроматографических колонок



- Однако чаще всего в ГХ применяют **капиллярные колонки**.
- Их внутренний диаметр составляет от 180 до 530 мкм, а длина варьируется в пределах 10-100 м.
- Колонки изготавливают из дезактивированного кварцевого стекла *FS* (англ. *fused silica*), которое покрывают высокоэластичным и термостойким полимером «**полиимидом**».
- В принципе, они являются «пустыми».
- На внутреннюю поверхность такой колонки наносят очень тонкий слой пленки неподвижной жидкой фазы.
- Толщина пленки d_F определяется внутренним диаметром капилляра d_i и составляет от 0,1 до 0,5 мкм.
- Объем проб, разделение которых можно осуществить в капиллярной колонке, зависит от d_i и d_F



Виды хроматографических колонок

Соотношение между внутренним диаметром капиллярной колонки d_i , толщиной пленки неподвижной фазы d_F и максимальным количеством дозируемых в них проб m

Внутренний диаметр d_i , мкм	Толщина пленки d_F , мкм	Максимальное количество m аналита, нг*
180	0,1-0,2	15-30
	0,2-0,3	30-50
	0,3-0,5	50-80
320	0,1-0,5	30-150
	0,5-1,0	150-250
	1,0-5,0	250-1500
530	0,1-1,0	50-400
	1,0-3,0	400-1000
	3,0-5,0	1000-2000

*Нанограммов.

- В таблице представлена корреляция значений d_i и d_F и массы проб m аналита при использовании капиллярных колонок.

- На основании значений d_i и d_F можно рассчитать соотношение фаз β :

$$\beta = d_i / 4d_F$$

- где β — соотношение фаз; d_i — внутренний диаметр колонки, мкм; d_F — толщина пленки, мкм.
- Если при замене колонки выбирают колонку с другим внутренним диаметром, то следует обеспечить, чтобы соотношение фаз β было аналогично предыдущему. Этого достигают изменением толщины пленки.

Виды хроматографических колонок

Уменьшение толщины пленки слоя оказывает на процесс разделения следующие воздействия:

- снижается количество пробы, разделение которой можно осуществить (пленка не может удерживать такое большое количество анализа);
 - уменьшаются времена удерживания компонентов;
 - пики становятся более узкими;
- возрастает эффективность колонки;
- снижается склонность пленки к «уносу неподвижной фазы из колонки» (переходу в газовую фазу).

Примечание

- *Снижение толщины пленки является очень действенным способом повышения эффективности разделения в хроматографическом анализе.*

Виды хроматографических колонок

- Изготовители колонок наносят пленку жидкости на внутреннюю поверхность колонки и фиксируют (**осуществляется «химическая иммобилизация» пленки**). Этот процесс является достаточно дорогостоящим. Такой тип колонок, в котором неподвижная фаза является жидкостью, **называют WCOT-колонок** (англ. *Wall Coated Open Tube*). В основе работы - WCOT-колонок лежит описанный выше принцип распределительной хроматографии.
- В отличие от WCOT--колонок, неподвижная фаза **в PLOT-колонках** (англ. *Porous Layer Open Tube*) представлена тонким слоем твердого вещества, нанесенного на внутреннюю поверхность стенок. Толщина слоя сорбента составляет порядка 5-50 мкм.
- Такие **PLOT-колонки** функционируют по принципу адсорбционной хроматографии.
- Они используются преимущественно для разделения неконденсирующихся газов (таких как метан, бутан, диоксид углерода и воздуха) и низкокипящих соединений, например пентана или метиленхлорида.
- **Примечание**
- **PLOT-копонки** применяю, для разделения низкокипящих соединений и

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

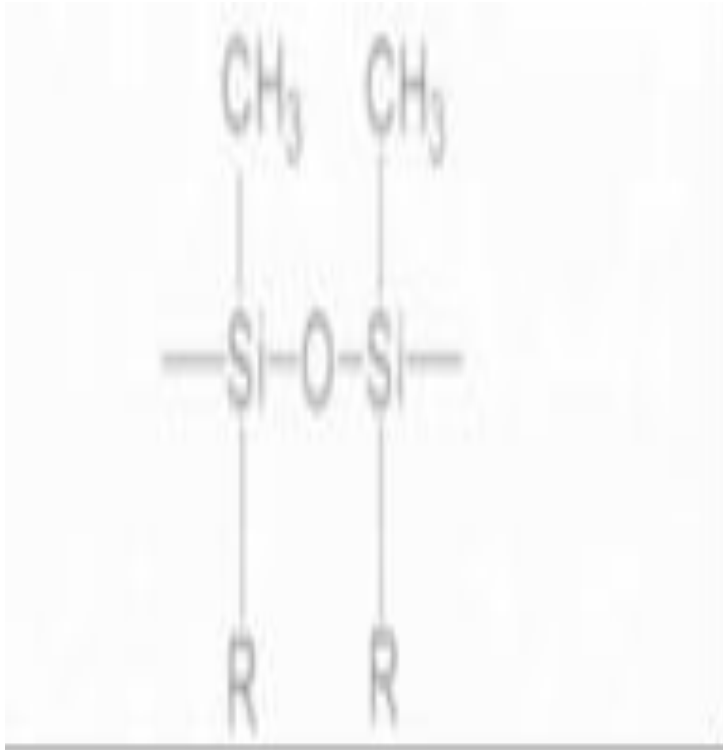
- В адсорбционной ГХ неподвижная фаза PLOT-колонок представляет собой:
 - оксид алюминия;
 - пористый полистирол (Порапак Q™);
 - молекулярные сита;
 - силикагель.

Наиболее часто в качестве неподвижной фазы используют «молекулярные сита», которые наиболее пригодны для разделения неполярных молекул с маленькими размерами.

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

- **В распределительной хроматографии при применении WCOL-колонок неподвижная фаза является жидкой.** Компоненты проб распределяются между жидкой и газовой фазами.
- Такое разделение во многом зависит от типа вещества и выбранных режимов процесса.
- **Применяемые в качестве неподвижной фазы в WCOL -колонках жидкости должны отвечать следующим требованиям:**
 - вступать во взаимодействие с молекулами аналитов;
 - не изменяться под действием молекул аналитов;
 - выдерживать действие высоких температур в течение длительного времени без разрушения.

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии



- Все жидкости, применяемые в ГХ в качестве неподвижной фазы, принципиально можно разделить на две большие группы:
 - - неполярные неподвижные фазы;
 - - полярные неподвижные фазы.
- **Неполярные** неподвижные фазы в большинстве случаев представляют собой варианты **метилсиликоновых «каучуков» (полисилоксанов)**.
- Общая формула этих веществ изображена на слайде.

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

Модификации полисилоксановых эластомеров

Боковая группа (-R)	Название	Хроматографические свойства
$-\text{CH}_3$	Метилсилоксан	Неполярная
$-\text{C}_6\text{H}_5$	Фенилсилоксан	Среднеполярная
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	Цианоэтилсилоксан	Высокополярная

- Полярность неподвижной фазы может изменяться введением различных боковых групп (R). В таблице приведены некоторые варианты такой модификации

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

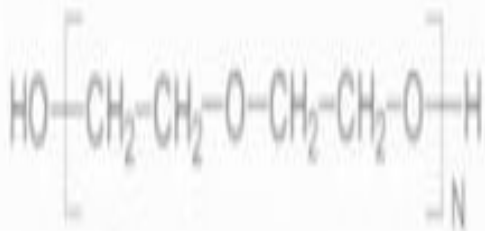


Рис. 2.51. Полиэтиленгликоль WAX — пример полярной неподвижной фазы для газохроматографических колонок

- При смешении различных силиконов можно получить неподвижные фазы с различной полярностью. Например, неподвижная фаза OV-3 содержит 5% фенильных групп в метилсилоксановой полимерной цепи и проявляет неполярные свойства, а неподвижная фаза OV-25 содержит 75% фенильных групп, вследствие чего проявляет более полярные свойства.
- **Высокополярные** колонки часто заполнены пленкой **полиэтиленгликоля (WAX)**. Основная часть такой фазы представляет собой сшитый полиэтиленгликоль, молекулярная масса которого M достигает, например, 20 000 Да.

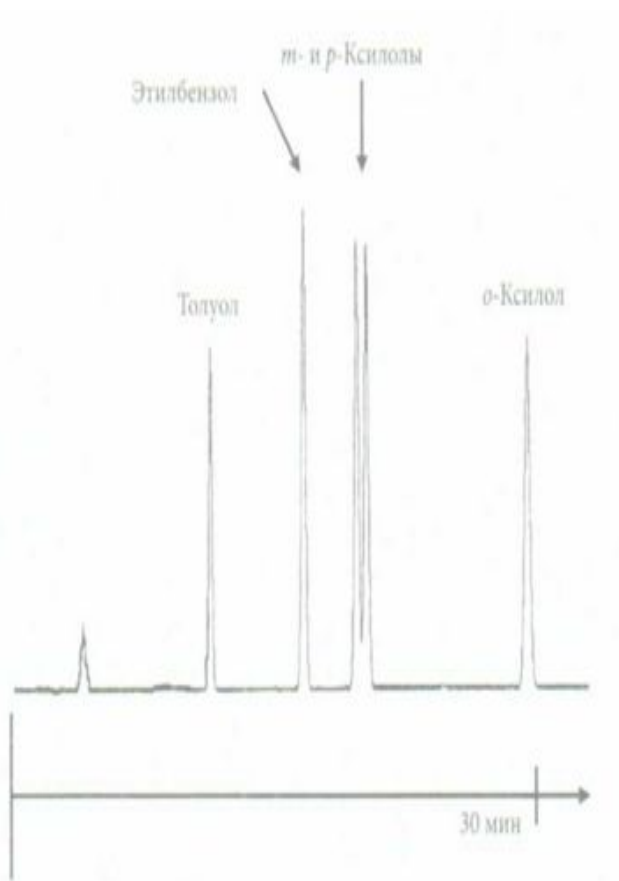
Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

- Однако в последнее время преимущественно применяют **полярные** колонки, которые содержат только **цианосиликоны или цианопропилсиликоны**. Такие колонки являются более термостойкими, чем WAX -колонки.
- **Примечание**
- *Используется следующее правило:*
- *если аналиты необходимо разделить в соответствии с их температурами кипения при существенном варьировании последних ($\Delta T_B > 3 \text{ }^\circ\text{C}$). то следует использовать колонку с неполярной неподвижной фазой (**неполярную колонку**);*
- *если компоненты необходимо разделить в соответствии с их полярностями, то следует использовать колонки с полярной неподвижной фазой (**полярные колонки**).*

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

- Например, полного разделения трех изомеров ксилола (**орто-**, **пара-** и **мета-**ксилолов) в процессе сложно достичь с использованием как неполярных, так и полярных неподвижных фаз, поскольку как температуры кипения, так и полярности анализов различаются между собой весьма несущественно. Оптимальной неподвижной фазе в данном случае следует предпочесть колонку с достаточно большой эффективностью.

Рис. 2.56. Результаты хроматографического разделения компонентов в процессе Р 2.1 с использованием капиллярной колонки с полярной неподвижной фазой



Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

- Для каждой неподвижной фазы изготовитель устанавливает *критическую (максимальную рабочую) температуру.*
- Нельзя повышать температуру колонки выше установленного критического значения, иначе неподвижная фаза будет отделяться от стенок колонки и попадать в подвижную фазу.
- При слишком высокой температуре может произойти дополнительное сшивание либо затвердевание подвижной фазы, что чревато ухудшением свойств колонок.
- Следствием этого может быть быстрое уменьшение разделительной способности колонки и увеличение базовой линии. Значение «критической температуры» зависит от полярности неподвижной фазы.
- Общеизвестно, что чем полярнее неподвижная фаза, тем ниже значение критической температуры.

Неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии

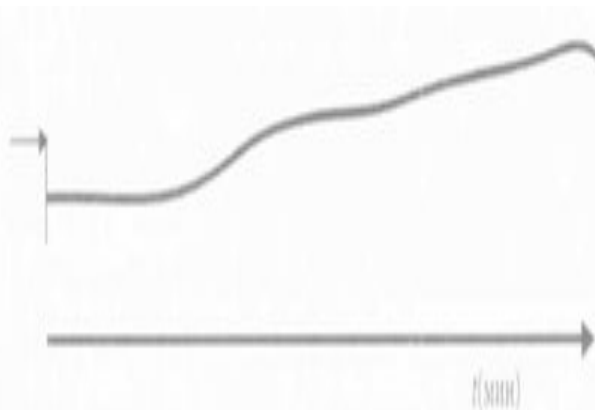


Рис. 2.52. Хроматограмма, иллюстрирующая унос неподвижной фазы из колонки

- Например, критическая температура T неполярной фазы OV-1 составляет около 300-320 °С (согласно данным изготовителя), а критическая температуры полярной фазы Карбовакс-1000 — только 200 °С.
- Если в термостате колонок хроматографа установлены сразу две колонки с различной термостабильностью, следует соблюдать особую осторожность. На рис. 2.52 представлен типичный вид хроматограммы, по которому можно установить наличие уноса неподвижной фазы из колонки.
- *Температура термостата колонок не должна превышать критической температуры колонки*