Лекция №6

КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Введение

Как происходит разделение в обычной хроматографической колонке?

В процессе передвижения компонентов через слой сорбента.

⇩

Путь газа отличается исключительно большой извилистостью.

⇩

- **труднее устанавливается сорбционное равновесие**
- **увеличивается размывание полос компонентов, движущихся по слою**
- **ухудшаются условия для разделения компонентов**

<u>Возможное решение</u>: увеличение длины колонки. НО! При этом будет возрастать сопротивление потоку и сокращаться зона колонки с оптимальной скоростью потока.

Введение

1958 г., М. Голей

Капиллярная хроматография

Вариант колоночной хроматографии, в котором для разделения смесей соединений используют колонки малого диаметра, т.е. капиллярные колонки. *Капиллярные колонки являются незаполненными*.

В современной хроматографии более 70% анализов проводят с использованием капиллярных колонок.

Особенности капиллярной хроматографии

1. **Сопротивление газа в колонке невелико, т.к. колонка полая. Следовательно, есть возможность применения колонок очень большой длины (до 1000 м) без чрезмерного увеличения при этом давления на входе.**
2. **Уменьшение размывания движущихся полос и, как следствие, получение узких пиков на хроматограмме.**
3. **Достижение небольших высот теоретической тарелки при их большом общем количестве. Следовательно, *увеличение эффективности колонки.***

Особенности капиллярной хроматографии

- **возможность получения во много раз лучшего разделения**
- **возможность значительного ускорения анализа сложных смесей**

⇩

Разделение хорошо сорбирующихся высококипящих веществ (тяжелые фракции углеводородов)

Варианты капиллярной хроматографии

Капиллярная хроматография

Газожидкостная

На внутреннюю поверхность капилляра колонки нанесена плёнка жидкой НФ.

***Недостатки*:**

- ограниченный срок службы вследствие летучести жидкой фазы

- жидкую фазу невозможно регенерировать

Газоадсорбционная

На внутреннюю поверхность капилляра колонки нанесен слой сорбента.

***Достоинства*:**

- большая селективность

- отсутствие недостатков капиллярной хроматографии в ГЖХ варианте

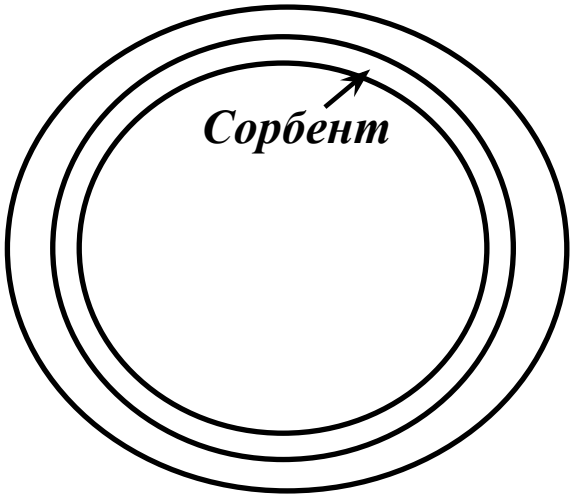
Виды капиллярных колонок

1. **WCOT – Wall Coated Open Tabular**
ОКК – открытые капиллярные колонки

Тонкая плёнка жидкой НФ нанесена непосредственно на внутреннюю поверхность колонки.
Толщина: 0,01 – 1 мкм.

2. PLOT – Porous Layer Open Tabular
ОКК-ТН – открытые капиллярные колонки с твёрдым носителем

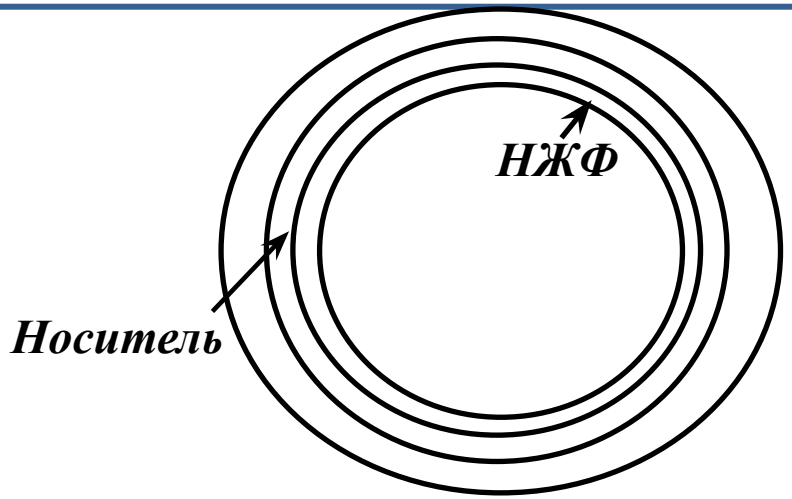
На внутренние стенки капилляра нанесён пористый слой сорбента.
Толщина: > 10 мкм.



Виды капиллярных колонок

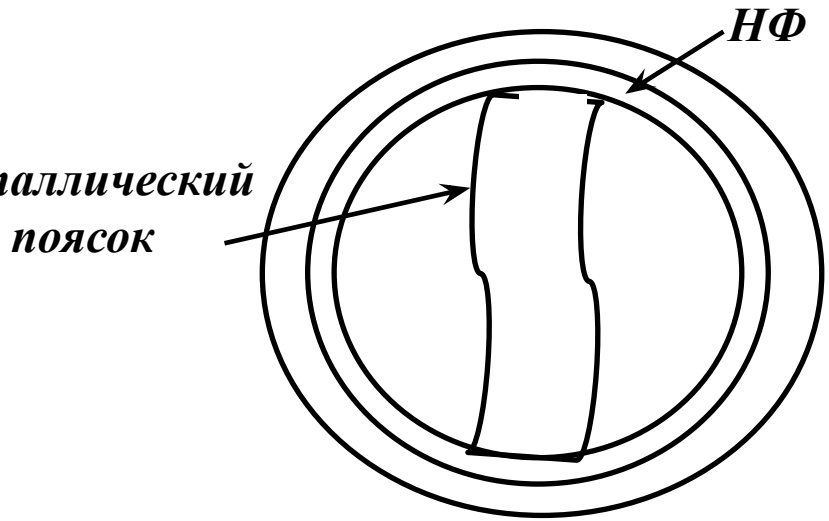
3. SCOT– Support Coated Open Tabular
ОКК-ПС – открытые капиллярные колонки с пористым слоем

На внутренних стенках расположен слой носителя, несущего НЖФ.
Толщина: 1 – 5 мкм.



4. HOT– Helically Coiled Open Tabular
ОСКК – открытые спиральные капиллярные колонки

НФ нанесена на внутреннюю поверхность капиллярной колонки, внутри которой имеется винтообразный металлический поясок, предназначенный для нарушения ламинарного характера течения газа-носителя.



Виды капиллярных колонок

5. Колонки с химический привитой НФ

НФ химически связана с внутренней поверхностью капилляра.

Материалы для изготовления капиллярных колонок

I. Металлы:

1. **Медь**
2. **Латунь (сплав Cu, Zn, Sn)**
3. **Алюминий**

Обладают активной поверхностью

4. **Нержавеющая сталь (легированная Cr)**
5. **Никель**
6. **Золото**
7. **Серебро**

Обладают инертной поверхностью

II. Стекло

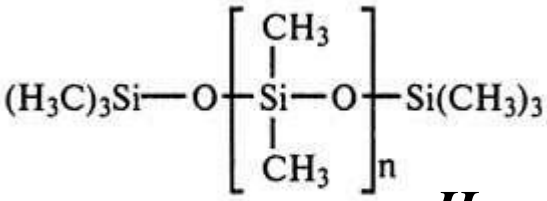
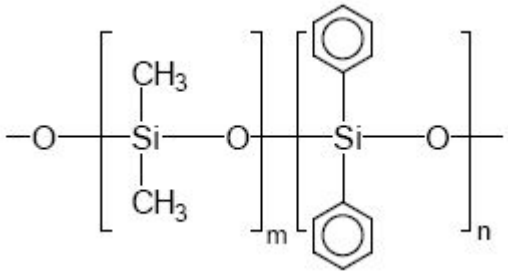
III. Кварц → *Удобны в работе, т.к. обладают гибкостью и механической прочностью.*
Используют при анализе сложных многокомпонентных смесей, т.к. поверхность стенок каталитически неактивна.

IV. Полимерные материалы (полиамиды, фторопласты)

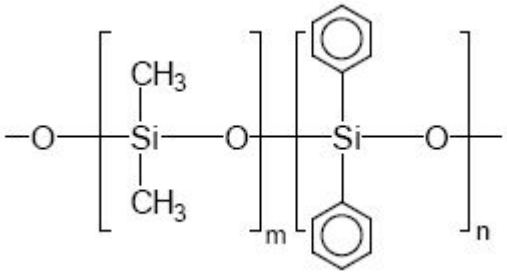
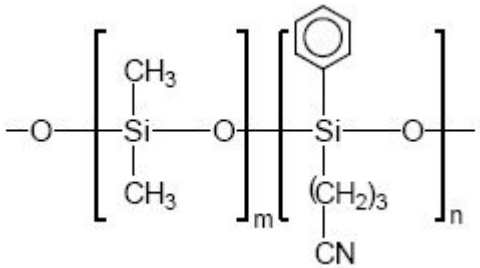
НФ адсорбционных колонок

Адсорбционный слой	Разделяемые смеси
1. Оксид алюминия (лучше разделяет, когда модифицирован KCl)	Углеводороды $C_1 – C_{10}$
2. Силикагели	Углеводороды $C_1 – C_{10}$
3. Аэросилы (коллоидный диоксид кремния)	Неполярные и слабополярные соединения
4. Цеолит 5А	Неорганические газы и лёгкие углеводороды
5. Цеолит 13Х	Групповое разделение углеводородов
6. Пористые полимеры	Неорганические газы, кислородсодержащие органические соединения
7. Графитированные термические сажи	Полярные и неполярные соединения, изомеры

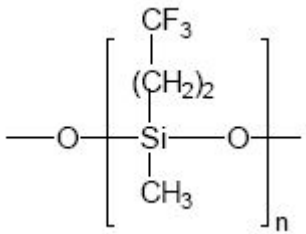
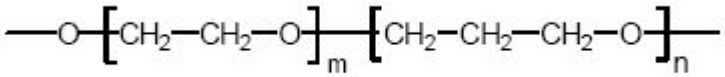
НЖФ, применяемые в капиллярной хроматографии

Фаза	Разделяемые компоненты
1. 100% полидиметилсилоксан  где среднее значение n = 90–410. *Неполярный*	Анализ нефтехимической продукции и промышленных растворителей: спирты, ароматические соединения, эфиры, галогенсодержащие углеводороды, кетоны, стероиды, парафины, полимеры.
2. 95%-диметил-5% дифенилполисилоксан 	Экологический контроль: диоксины, полиароматические соединения, гербициды, хлорорганические и фосфорорганические пестициды, наркотические вещества, нефтепродукты. Анализ соединений с высокой температурой кипения.

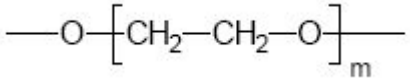
НЖФ, применяемые в капиллярной хроматографии

Фаза	Разделяемые компоненты
3. 14%дифенил-86% диметилполисилоксан  *Средняя полярность*	Амины, ароматические углеводороды, фенолы, фталаты, сложные эфиры, стероиды, сахара, галогенуглеводороды.
4. 14%нитрилопропилфенил-86% диметилполисилоксан  *Средняя полярность*	Анализ пестицидов и гербицидов. Анализ смеси кислотных и щелочных компонентов с широким интервалом полярности.

НЖФ, применяемые в капиллярной хроматографии

Фаза	Разделяемые компоненты
5. 50%трифторпропил-50% метилполисилоксан  ***Сильно полярная***	**Анализ полярных веществ: спиртов, альдегидов, кетонов, ароматических изомеров.**
6. 50%полиэтилен-50% полипропиленгликоль  ***Полярная***	**Анализ полярных веществ: спиртов, альдегидов, кетонов, фенолов, гликоли**

НЖФ, применяемые в капиллярной хроматографии

Фаза	Разделяемые компоненты
7. 100% полиэтиленгликоль  ***Сильно полярная***	**Анализ полярных веществ: спиртов, альдегидов, кетонов, ароматических изомеров.**

Соответствие колонок различных производителей

Химический состав	Phenomenex Zebron	Restek	J&W	Agilent	SGE	Varian (Chrompack)	OV
100% диметилполисилоксан	ZB-1	Rtx-1, RTX-1ms, RTX-1PONA, MXT-1, Rtx-1 F&F	DB-1, DB-1ms, DB-1ht, SE-30, DB-2887, DB-1EVDX	HP-1, HP-1ms, MET-1, HP-101, Hp-PONA	BP1, BP1-PONA, BPX1-SimD	CP-Sil 5 CB, CP-Sil 5, Cb VS	OV-1
Полиэтилен-гликоль	ZB-WAX	Stabilwax Rtx-Wax, Famewax, Stabilwax-B	Crbowax-20M, DB-Wax, DB-WAXetr, CAM	HP-Wax HP-INNOwax, HP-Basic Wax, HP-20M	BP20	CP-Wax 52 CB, CP-Wax 57 CB	Carbo-wax 20M

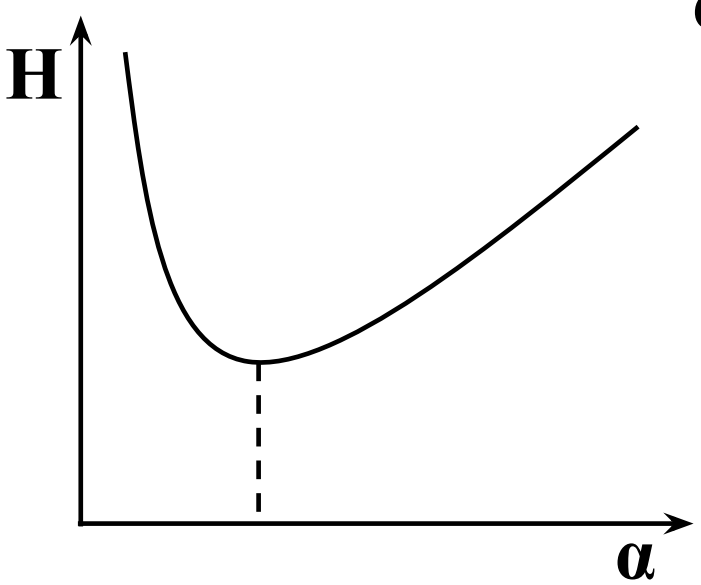
Уравнение Голея

Допущения

1. **Размывание зоны вещества в колонке происходит только вследствие процессов диффузии в потоке газа-носителя (вихревая диффузия отсутствует).**
2. **В хроматографической колонке реализуется ламинарный характер течения газа-носителя по колонке (у оси потока скорость максимальна, а непосредственно вблизи стенок скорость перемещения среды равна нулю).**
3. **Неподвижная жидкая фаза зафиксирована на стенке капилляра в виде гомогенной жидкой плёнки.**

Уравнение Голея

$$H = \frac{B}{\alpha} + (C_g + C_l) \cdot \alpha$$



C_g, C_l – сопротивление массопередаче в газовой и жидкой фазах

$$C_g >> C_l$$

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

ВЭТТ пропорциональна радиусу капилляра и является функцией коэффициента ёмкости колонки

Факторы, влияющие на эффективность разделения в капиллярной газовой хроматографии

1. Толщина плёнки жидкой фазы

Определяется в зависимости от аналитической задачи и может меняться в широких пределах.

0,5 – 1 мкм

<u>Тонкие плёнки:</u> **усиливается роль адсорбционных эффектов** 👎

<u>Толстые плёнки:</u> **усиливается размывание хроматографических полос вследствие замедления массообмена.** 👎

Факторы, влияющие на эффективность разделения в капиллярной газовой хроматографии

2. Размер пробы

Не должна сильно превосходить ёмкость теоретической тарелки (тогда – перегрузка и ухудшение эффективности).

$$\leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

Нужны высокочувствительные методы детектирования: масс-спектрометрические, пламенно-ионизационные, флуоресцентные.

3. Диаметр колонки

0,2 мм

Факторы, влияющие на эффективность разделения в капиллярной газовой хроматографии

4. Длина колонки

Минимальная: **определяется числом тарелок, необходимых для получения требуемой степени разделения.**

Максимальная**: зависит от объёма термостата хроматографа и максимально допустимого перепада давления (определяется используемым оборудованием).**

Степень разделения возрастает как корень квадратный от длины колонки.

10 – 200 м, но чаще 25 – 50 м

Приготовление капиллярных колонок

Нанесение жидкой НФ

Динамический

- раствор с жидкой фазой пропускают через колонку под давлением сухого газа-носителя

- концентрация раствора 5 – 30%

- абсолютная толщина получаемой плёнки 0,1 – 2 мкм

- раствор должен быть предварительно отфильтрован

ВАЖНО: сохранение постоянной скорости пропускания раствора через капилляр! (для равномерности толщины плёнки)

Статический

- капилляр заполняют раствором НЖФ в летучем растворителе; последовательно нагревают отдельные участки колонки для удаления растворителя

- концентрация раствора 1– 2%

- **недостаток:** необходимость выпрямления свёрнутых в спирали колонок

Приготовление капиллярных колонок

Нанесение пористого слоя

1. Химическое воздействие на внутреннюю поверхность капилляра

Используют те же реагенты, которыми обрабатывают внутреннюю поверхность стеклянных капилляров для придания им шероховатости: кислоты, щелочи, газообразные реагенты, NaCl, $BaCO_3$, насеивание сажи.

Толщина зависит от концентрации реагента, температуры и длительности обработки.

Приготовление капиллярных колонок

2. Вытягивание капилляра из трубки, наполненной адсорбентом

- получают капилляры с толстым слоем сорбента (> 100 мкм)

- в исходную стеклянную трубку помещают стержень с проволокой, а оставшееся пространство заполняют сорбентом. При вытягивании материал трубки нагревается до $T_{размягчения}$ и частицы сорбента закрепляются на размягченных стенках капилляра

- **недостаток:** необходимость поддержания строго постоянных условий при вытягивании капилляра.

3. Смачивание внутренней поверхности капилляра суспензией носителя

Те же методы, что и для нанесения жидкой фазы.

Преимущества и недостатки

1. Высокая эффективность
2. Микрометод
3. Возможность осуществления экспресс-анализов.

1. Сложность оперирования малыми расходами газа-носителя и введения небольших объёмов проб
2. Трудность обеспечения «представительности» пробы вследствие небольшого объёма пробы

Литература

1. Аналитическая хроматография // Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. Москва, «Химия», 1993, 464 с.

2. Высокоэффективные хроматографические процессы. Т1 Газовая хроматография // Руденко Б.А., Руденко Г.И. Москва, «Наука», 2003, 425 с.

3. Газовая хроматография // Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин, А.Я. Москва, «ТрансЛит», 2009, 528 с.

4. http://www.portlab-spb.ru/catalog/gh/kolonka-kappilarnaya/

5. https://www.fizlabpribor.ru/TRB/GC_Columns1.htm

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!

Введение

Уравнение Голея

$$H = \underbrace{\frac{2D_g}{\alpha}}_{\text{Продольная молекулярная диффузия}} + \underbrace{\frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1 + k)^2} \bullet \frac{r^2}{D_g} \bullet \alpha}_{\text{Сопротивление массообмену в газовой фазе}} + \underbrace{\frac{2k}{3(1 + k)^2} \bullet \frac{d_f^2}{D_l} \bullet \alpha}_{\text{Сопротивление массообмену в НЖФ}}$$

H – ВЭТТ

D_g – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в газовой фазе

D_l - коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в НЖФ

r – внутренний радиус колонки

d_f – эффективная толщина плёнки НЖФ

α – линейная скорость газа-носителя

k – коэффициент ёмкости колонки, $= t_R'/t_{R0}$

Уравнение Голея

Для несорбирующегося компонента (k = 0)

$$H_{min} = 0{,}58r$$

Для компонента с k > 100

$$H_{min} = 1{,}9r$$

Оптимальная скорость газа-носителя при $C_g >> C_l$

$$\alpha_{опт} = 4\frac{D_g}{r} \bullet \sqrt{\frac{3(1+k)^2}{1+6k+11k^2}}$$

! С уменьшением радиуса капилляра оптимальная скорость газа-носителя возрастает пропорционально коэффициенту диффузии исследуемого соединения в газе-носителе и величине коэффициента ёмкости колонки.