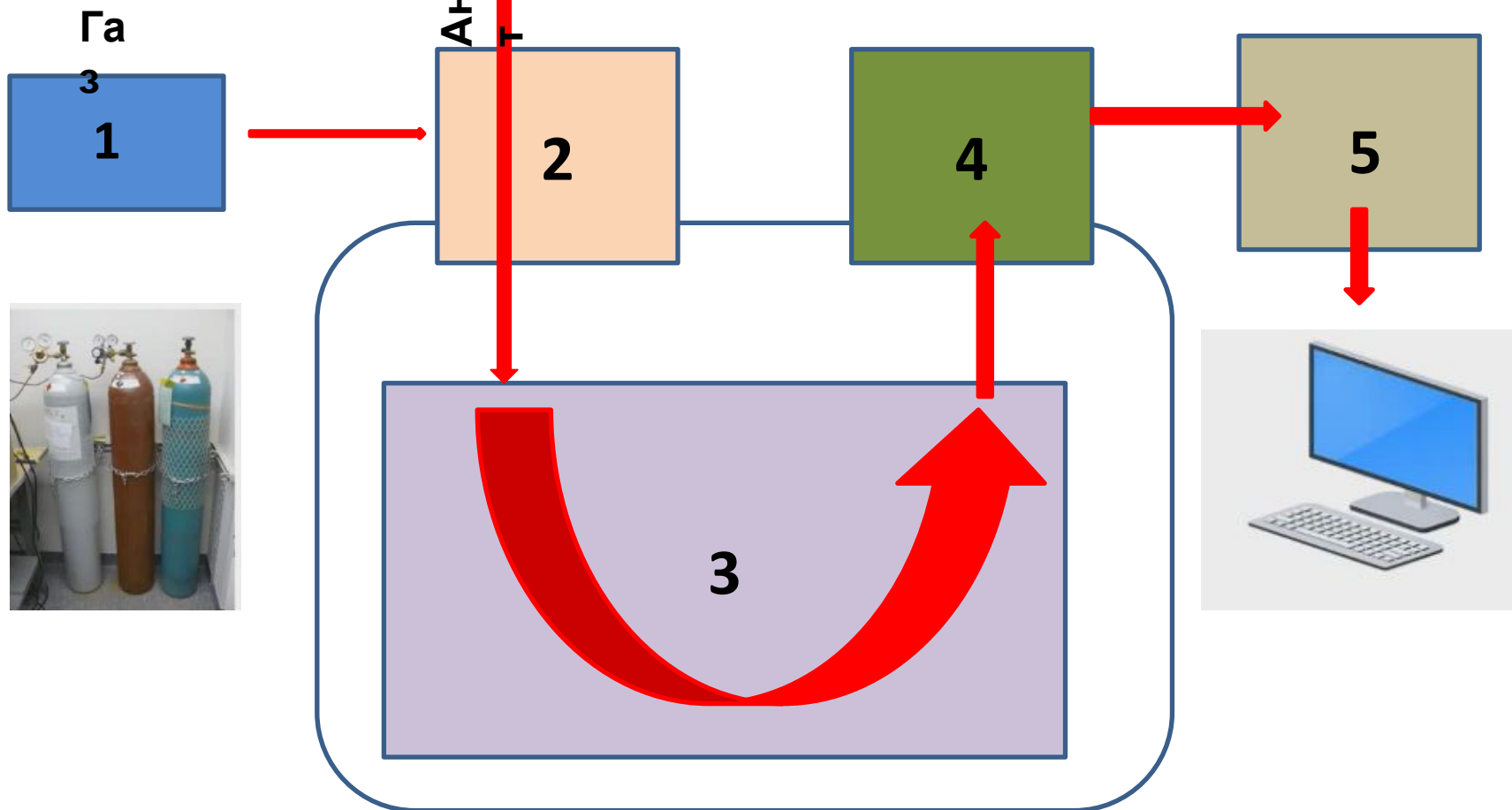


Газовая Хроматография

Блок-схема газового хроматографа

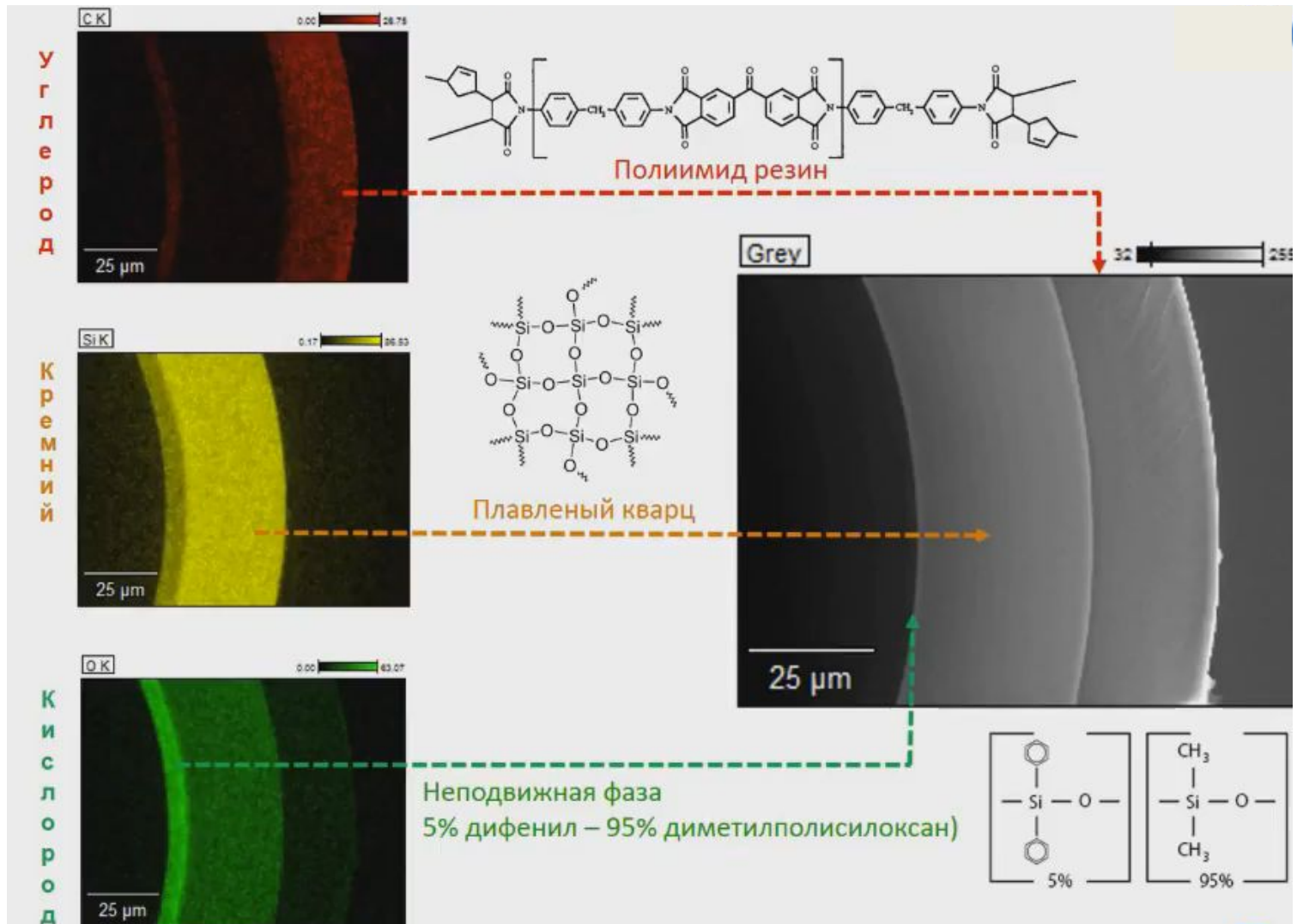


- 1 – модуль подготовки потоков газ-носителя (баллон + фильтры + ЕРСмодуль);
2 – испаритель; 3 – хроматографическая колонка; 4 – детектор;
5 – усилитель детектируемого сигнала.

Хроматографическая колонка – подразумевает под собой некий сосуд из нескольких равномерно уложенных слоев, в частности:

- Слой полиимидного покрытия
- Слой кварца
- Слой неподвижной фазы

Строение капиллярной колонки



Основные характеристики хроматографической колонки

1. Тип неподвижной фазы
2. Длина колонки
3. Внутренний диаметр
4. Толщина пленки неподвижной фазы

Хроматографические колонки

Насадочные (набивные)
микронасадочные

капиллярные

Насадочные колонки. Основные характеристики

Металлическая, стеклянная или фторопластовая трубка, заполненная сорбентом .

Внутренний диаметр – от 2 до 4 мм, длина – от 0,5 до 3,0 м.

Микронасадочные – диаметр трубки 0,8 мм.

Используются для разделения газов и простых легколетучих смесей.



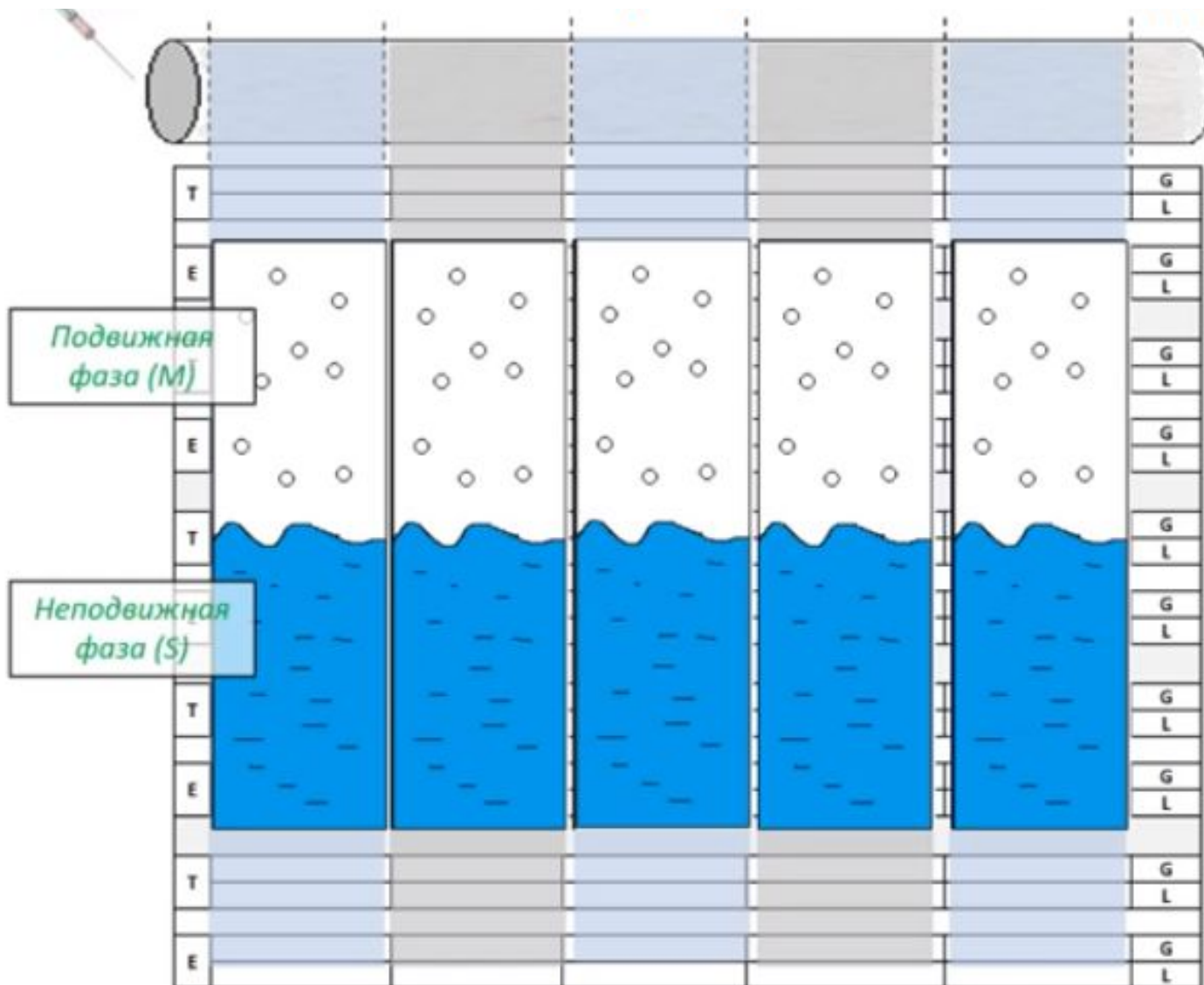
Насадочные колонки. Типы адсорбентов.

- 1. Неспецифические неполярные адсорбенты** - насыщенные углеводороды, химически инертные поверхности атомных решеток. Например, углеродные адсорбенты – графитовая термическая сажа, активированные угли, углеродные молекулярные сита.
- 2. Специфические адсорбенты** с локализованными на поверхности положительными зарядами и др. электронно-акцепторными центрами. Например адсорбенты с большим содержанием кремниевой кислоты - силикагель, пористые стекла, цеолитовые молекулярные сита.
- 3. Специфические адсорбенты**, несущие на поверхности отрицательные заряды. Это могут быть поверхности пористых полимеров с выходящими наружу нитрильными карбонильными группами – сополимеры стирола и дивинилбензола

Типы капиллярных колонок

Классические открытые колонки (WCOT)	Открытые с пористым слоем неподвижной фазы (PLOT)	Металлические капиллярные (MXT)
Для разделения большинства органических соединений	Для смеси газов, низкомолекулярных соединений	Металлические колонки открытого типа. Выдерживают температуры $> 400^{\circ}\text{C}$
Капилляр равномерно покрыт тонким слоем неподвижной фазы	Капилляр покрыт пористым слоем неподвижной фазы	Капилляр покрыт тонким слоем неподвижной фазы

Непрерывный хроматографический процесс

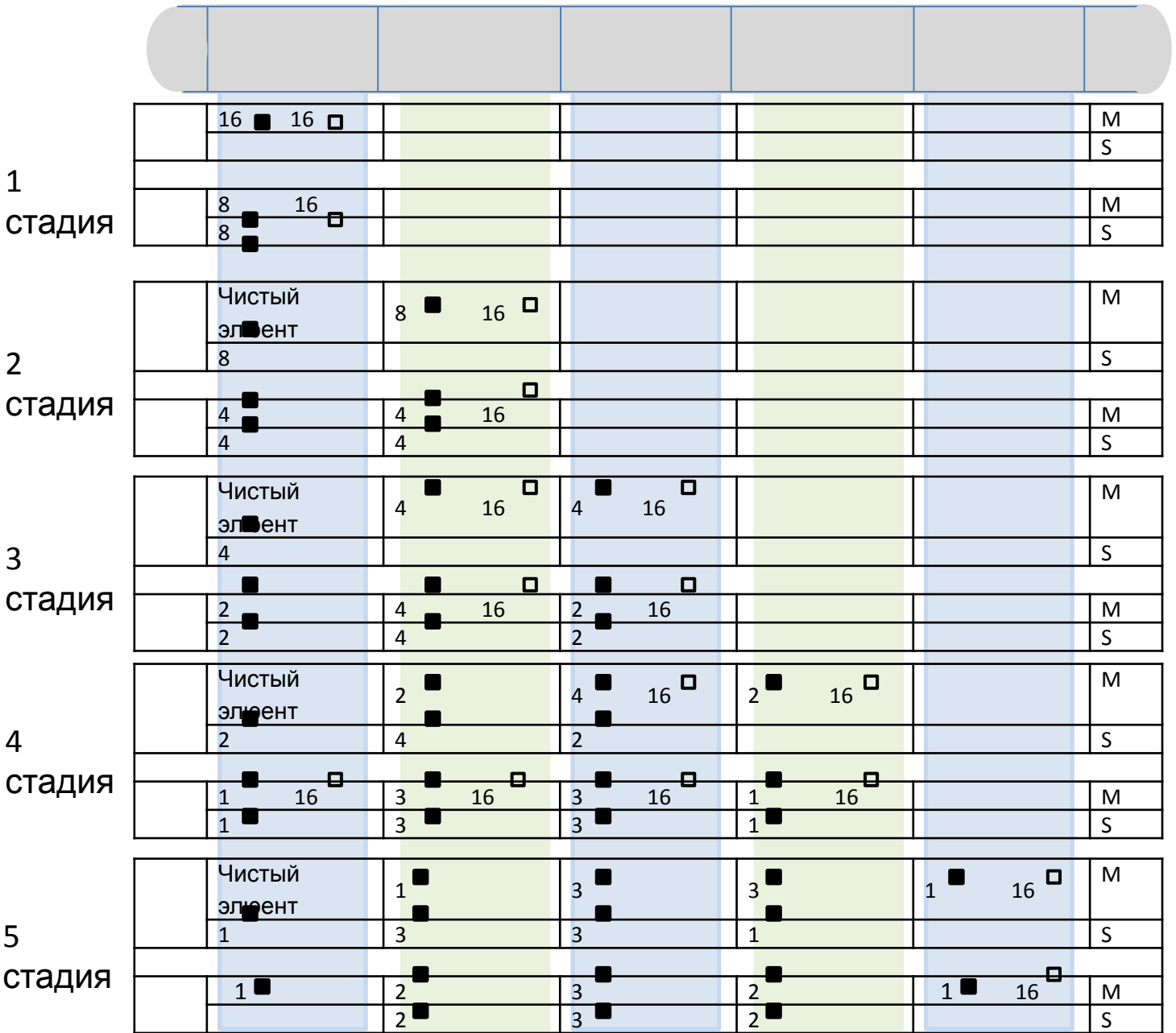


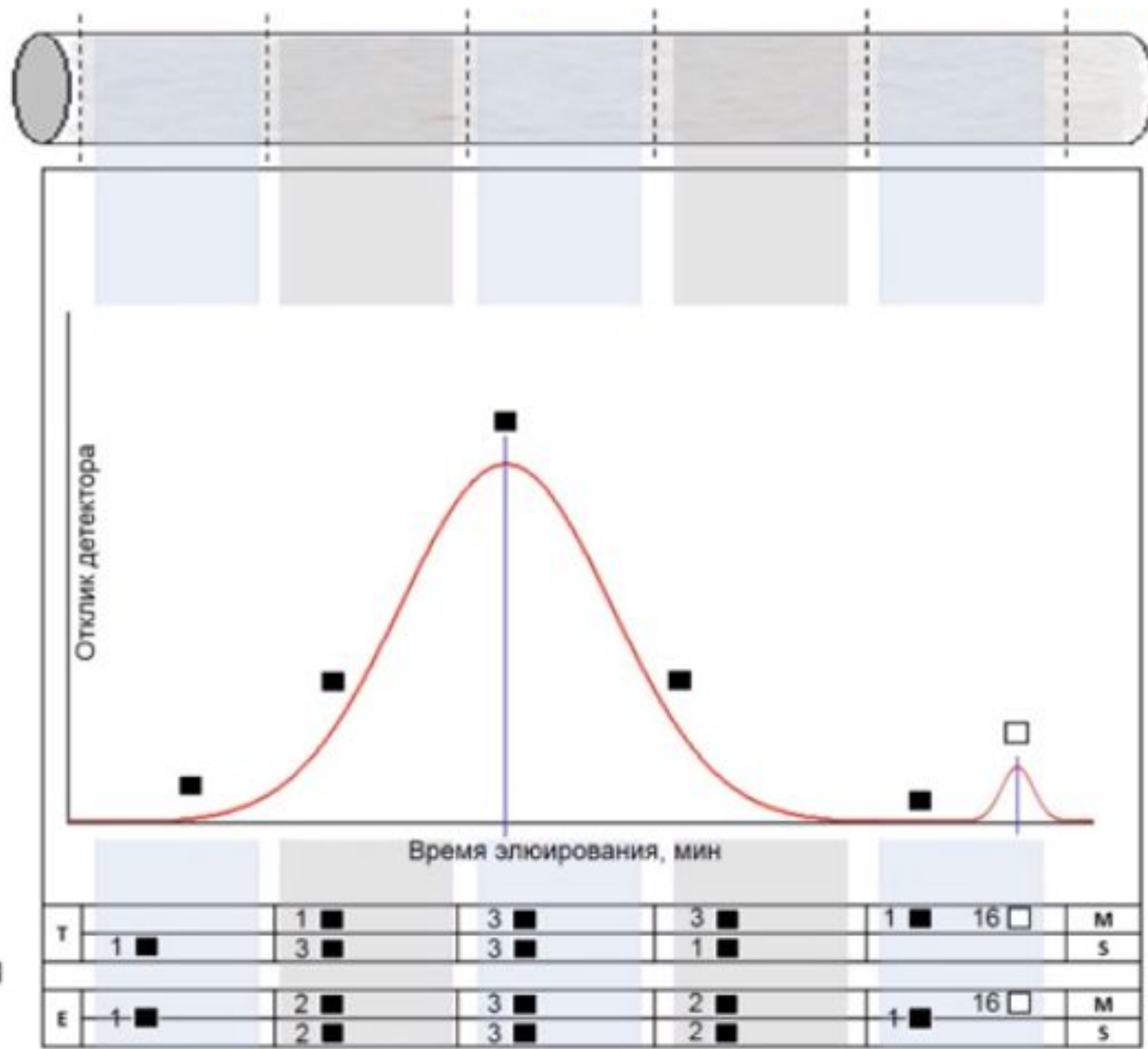
Непрерывный хроматографический процесс проходит с помощью двух стадий:

- переход некоторого объема подвижной фазы из одного реактора в другой;

- достижение межфазового равновесия компонентов пробы.

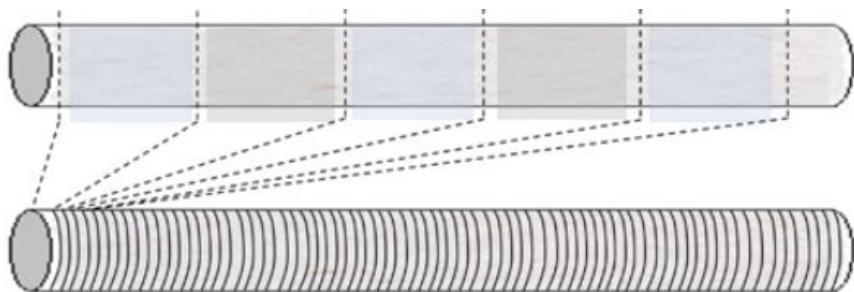
Схема хроматографического разделения смеси на отдельные компоненты





5 стадия

Модель «Теоретических тарелок»



предполагает, что колонка содержит множество слоев, называемых «теоретическими тарелками», на которых происходят единичные акты сорбции/десорбции.

«Т.Т.» – это условный участок хроматографической колонки в пределах которого устанавливается равновесие частиц между подвижной и неподвижной фазами.

Теория «теоретических тарелок» предполагает, что:

- ✓ **каждая** хроматографическая колонка состоит из некоторого количества одинаковых по величине абстрактных узких слоёв, называемых теоретическими тарелками;
- ✓ **на каждой** тарелке происходит один элементарный акт сорбции-десорбции;
- ✓ **на каждой** тарелке происходит мгновенное установление равновесия между веществом, находящимся в подвижной и неподвижной фазе;
- ✓ **переход** вещества с одной тарелки на другую происходит дискретно - при попадании на тарелку новой порции смеси равновесие нарушается, и часть вещества мгновенно переносится на следующую тарелку, где вновь мгновенно наступает равновесие и т. д.;
- ✓ **на любой** тарелке в любой момент времени число сорбируемых частиц вещества значительно больше числа сорбируемых частиц растворителя;
- ✓ **изотерма** сорбции является линейной.

Положение и вид хроматографических зон разделяемых веществ зависят от **формы изотермы сорбции**, скорости установления **равновесия**, степени **диффузии** вещества в подвижной фазе.

Изотермой сорбции называется зависимость концентрации вещества, сорбированного неподвижной фазой, от его концентрации в подвижной фазе при постоянной температуре.

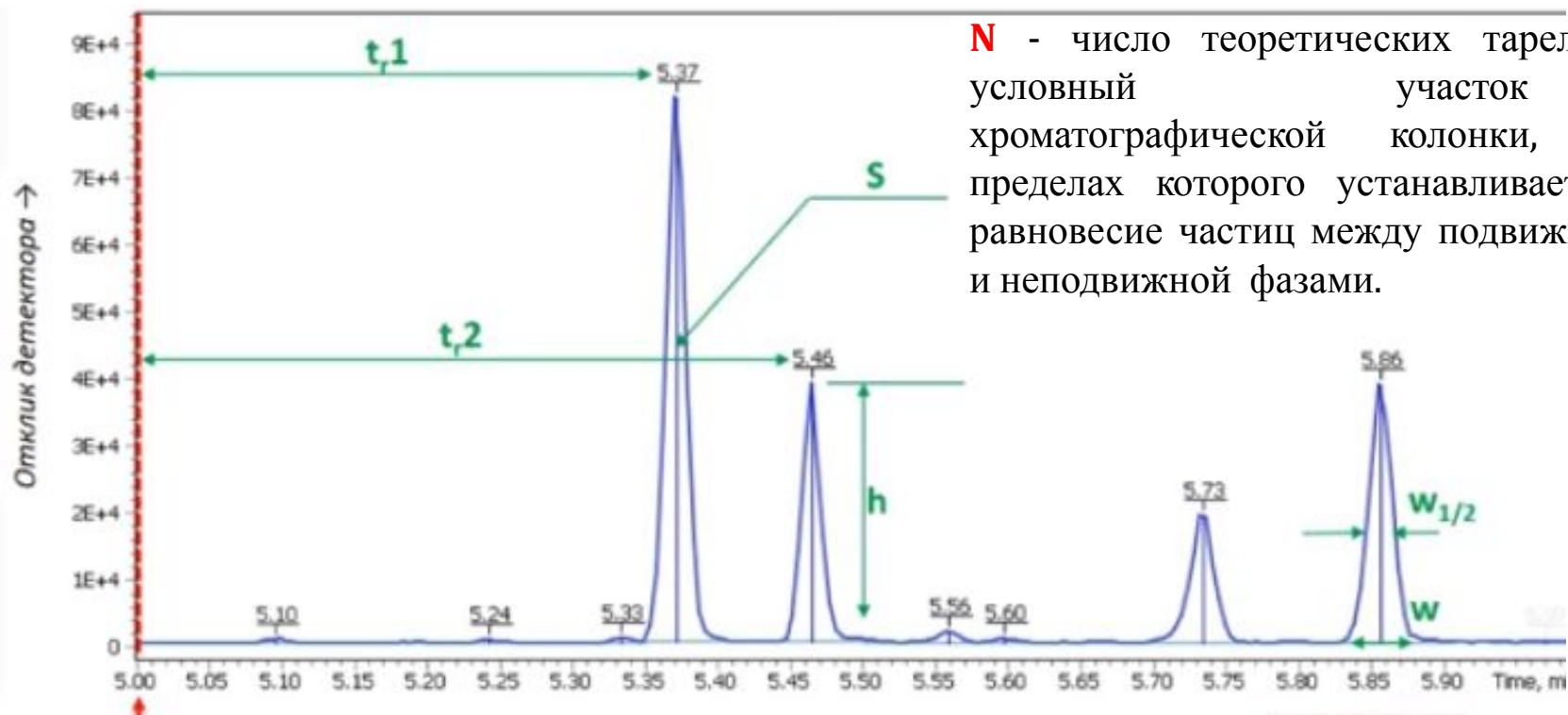
Если изотерма сорбции линейна, установление равновесия происходит мгновенно и степень диффузии вещества в подвижной фазе пренебрежимо мала, идеальный хроматографический пик описывается кривой нормального распределения (Гауссова кривая).

Количественной характеристикой
хроматографической колонки являются:

- высота эквивалентная теоретической тарелке (H)
- число теоретических тарелок (N).

Чем меньше H и больше N , тем в меньшей степени происходит размывание пика и тем эффективнее хроматографическое разделение.

Как рассчитать число «ТТ»



N - число теоретических тарелок, условный участок хроматографической колонки, в пределах которого устанавливается равновесие частиц между подвижной и неподвижной фазами.

$$N = 5.54 \left(t_R / W_{1/2} \right)^2$$

t_R - время выхода пика (время элюирования)

$W_{1/2}$ - ширина пика на его полувысоте

Чем выше число «ТТ» (N)

тем **выше эффективность** колонки,

тем **меньше расширение** пика

Как рассчитать высоту эквивалентную ТТ (Н)

Зная число «ТТ», приходящихся на компонент, а также зная длину колонки легко получить значение высоты эквивалентной одной «ТТ».

$$H=L/N$$

Разрешение хроматографического разделения

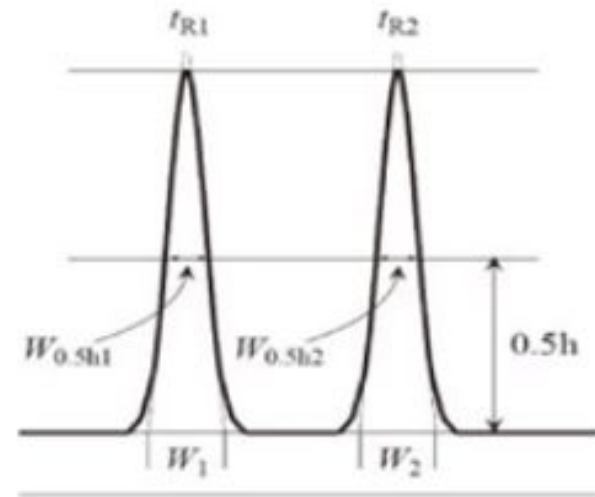
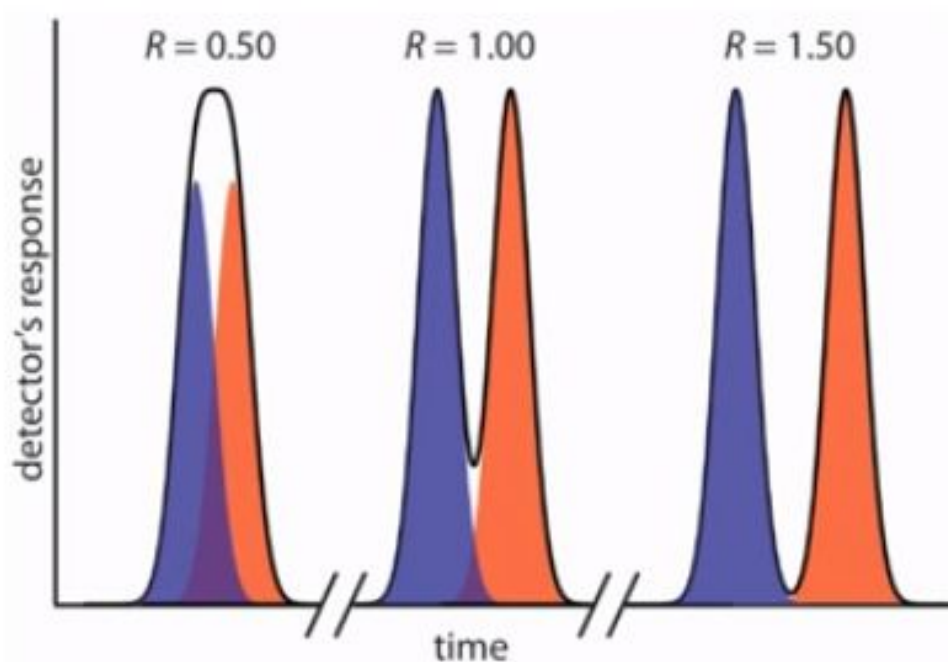
Разрешение двух пиков друг от друга, определяется отношением разницы времен удерживания (элюирования) пиков к среднему значению ширин пиков на их полувысоте.

Необходимое разрешение рекомендуется $>1,5$.

$$\Delta tr_2 - tr_1$$

$$W_{av} = (W_{0.5h1} + W_{0.5h2}) / 2$$

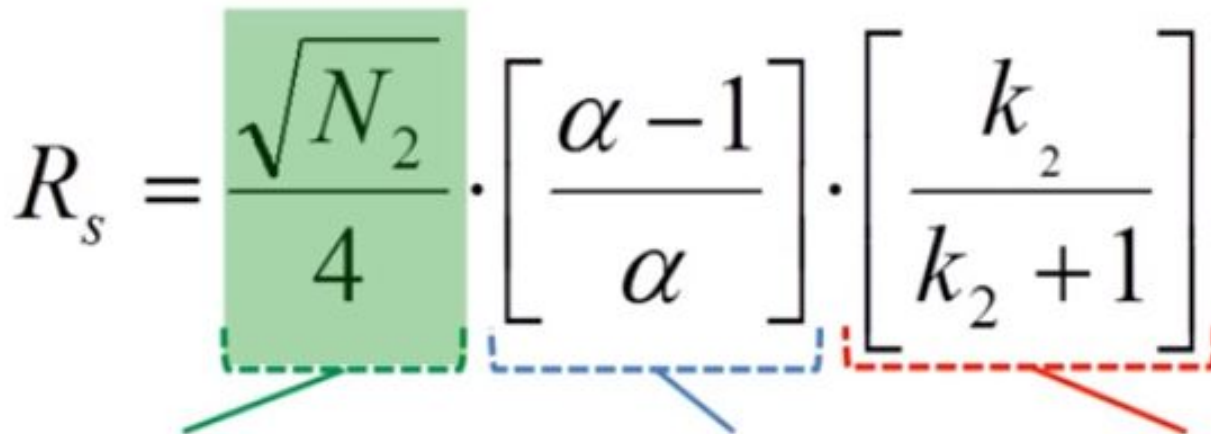
$$R = \Delta tr / W_{av}$$



Способность хроматографической системы разделять «критическую пару» веществ (т.е. два наиболее трудно разделяемых соединения) зависит не только от их абсолютных времен удерживания, но и от формы пиков этих соединений, т.е. от эффективности разделительной колонки.

Разрешение хроматографической колонки

Это способность хроматографической системы делить два близко стоящих друг у другу пика.

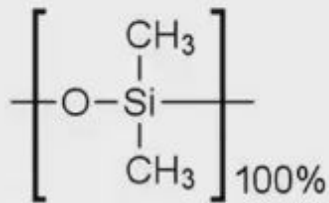
$$R_s = \frac{\sqrt{N_2}}{4} \cdot \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] \cdot \left[\frac{k_2}{k_2 + 1} \right]$$
The equation is presented with three main components highlighted by colored boxes and dashed lines. A green box surrounds the term $\frac{\sqrt{N_2}}{4}$. A blue dashed line underlines the term $\left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right]$. A red dashed line underlines the term $\left[\frac{k_2}{k_2 + 1} \right]$. Lines from these boxes and dashed lines point to descriptive labels below the equation.

- Длина колонки
- Внутренний диаметр колонки

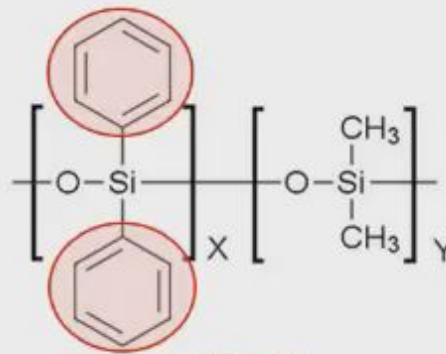
- Полярность подвижной фазы

- Толщина пленки НФ
- Внутр. диам. колонки

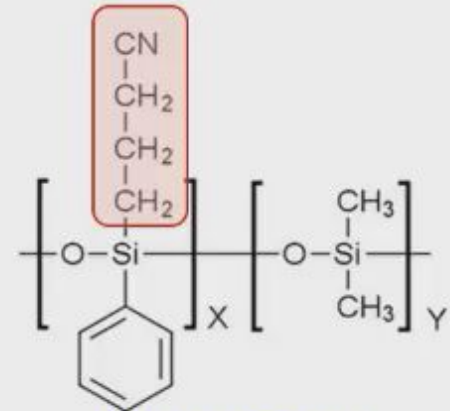
5 общих структурных формул, для различных неподвижных фаз



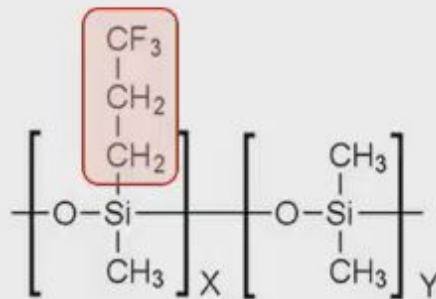
100%
ДиМЕТИЛполисилоксан



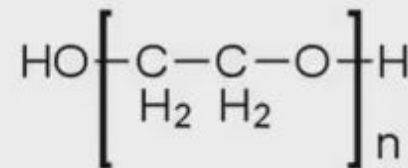
ДИФЕНИЛ
Диметилполисилоксан



ЦИАНОПРОПИЛ
Диметилполисилоксан



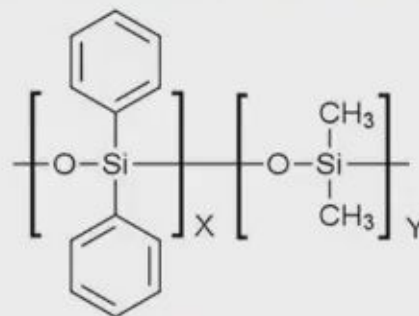
ТРИФТОРПРОПИЛ
Диметилполисилоксан



Полиэтиленгликоль (PEG) или WAX

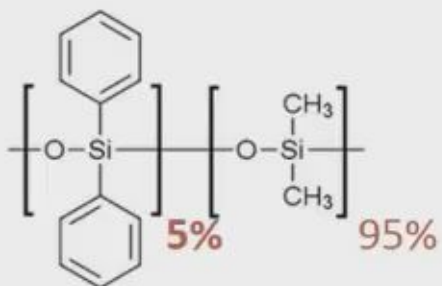
Принцип группирования

HP-5
Rtx-5
DB-5
ZB-5
Mtx-5

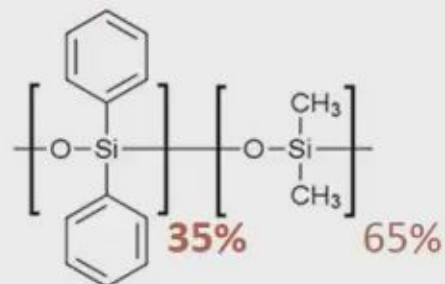


DB-35
Rtx-35
BPX-50
Rtx-50

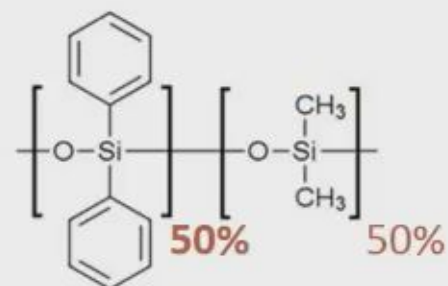
X% Дифенил – Y% Диметилполисилоксан



5% Дифенил – 95%
Диметилполисилоксан
(Rtx-5)



35% Дифенил – 65%
Диметилполисилоксан
(Rtx-35)



50% Дифенил – 50%
Диметилполисилоксан
(Rtx-50)

Увеличение полярности неподвижной фазы

Разрешение хроматографической колонки

Это способность хроматографической системы делить два близко стоящих друг у другу пика.

$$R_s = \frac{\sqrt{N_2}}{4} \cdot \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] \cdot \left[\frac{k_2}{k_2 + 1} \right]$$

The equation is annotated with three brackets and arrows pointing to the legend below:

- A green dashed bracket under $\frac{\sqrt{N_2}}{4}$ points to the first legend item.
- A blue dashed bracket under $\left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right]$ points to the second legend item.
- A red dashed bracket under $\left[\frac{k_2}{k_2 + 1} \right]$ points to the third legend item.

- Длина колонки
- Внутренний диаметр колонки

- Полярность подвижной фазы

- Толщина пленки НФ
- Внутр. диам. колонки

Длина колонки

5-15 метров

Характеристики:

Достаточная
эффективность
Короткое время анализа

Применение:

Для смесей с малым
количеством компонентов

> 15-30 метров

Характеристики:

Высокая эффективность
Среднее время анализа

Применение:

Стандартные смеси
(>10 компонентов)

30->60 метров

Характеристики:

Наивысшая эффективность
Длительное время анализа

Применение:

Комплексные смеси
(с тяжелой и насыщенной
матрицей)¹

Более длинные колонки увеличивают разрешение. Но! Разрешение пропорционально квадратному корню числа теоретических тарелок, следовательно увеличение колонки в два раза способно увеличить коэффициент разрешения в 1,4 раза. При этом цена колонки, а также время, затрачиваемое на эксперимент, увеличивается прямо пропорционально длине колонки (т.е. в 2 раза) .

Толщина пленки неподвижной фазы (μm)

0,1-0,5 мкм (часто)

Характеристики:

- Короткое время анализа
- Низкая эрозия колонки
- Высокие значения $\text{max } ^\circ\text{C}$ колонки
- Низкая загрузка образца
- Высокое разрешение для высокомолекулярных компонентов

Применение:

Средне- и высокомолекулярные соединения

1,0-10,0 мкм (редко)

Характеристики:

- Увеличенное время анализа
- Высокая эрозия колонки
- Низкое значение $\text{max } ^\circ\text{C}$ колонки
- Высокая загрузка образца
- Высокое разрешение для летучих низкомолекулярных компонентов

Применение:

Летучие, низкомолекулярные соединения

Высококонцентрированные образцы

Тонкие пленки способствуют повышению показателя сигнал/шум, но имеют низкую ёмкость. Толстые пленки способны чрезмерно удерживать компоненты в колонке и тем самым увеличивать время анализа. Также это будет следствием требования более высоких финальных температур печи и увеличения процесса «эрозии» колонки

Сравнение насадочных и капиллярных колонок

	Насадочная колонка	Капиллярная колонка
Длина, м	0.5-6	5-100
Внутренний диаметр, мм	2-4 (0.8*)	0,10-0,53
Число теоретических тарелок на метр длины	1000	5000
Общее число теоретических тарелок	6000	500000
Разрешение	Низкое	Высокое
Расход газа-носителя, мл/мин	10-60	0,5-15

*- микронасадочные колонки

