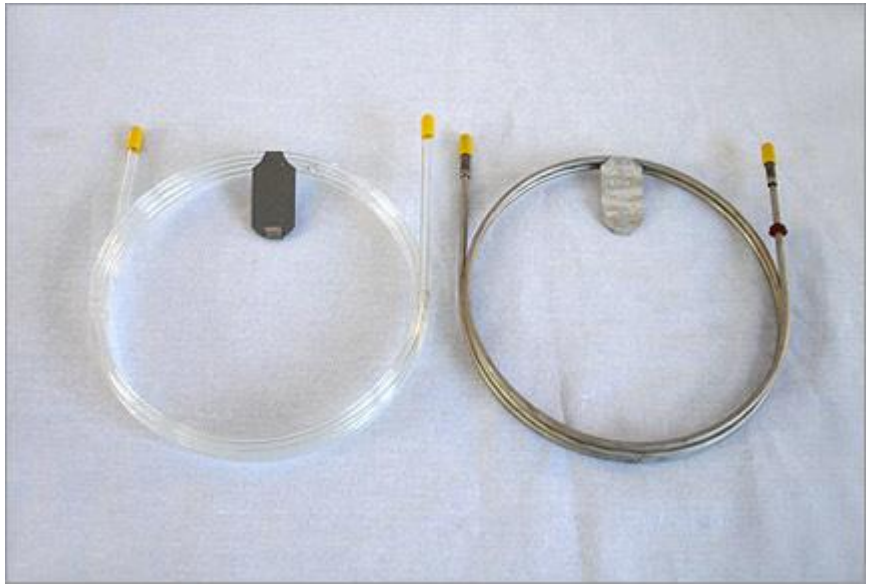
Газовая хроматография

Виды колонок

насадочные



капиллярные

Сравнение колонок

параметр	насадочные	капиллярные
селективность	выше	ниже
эффективность	порядок 1000 т. т.	порядок 100000 т.т.
длина	0.5-3 м	5-100м
объём вводимой пробы		в 10-100 раз меньше
аппаратурное оформление	простое	сложное
стоимость	10000 руб.	100000 руб.

Типы капиллярных колонок

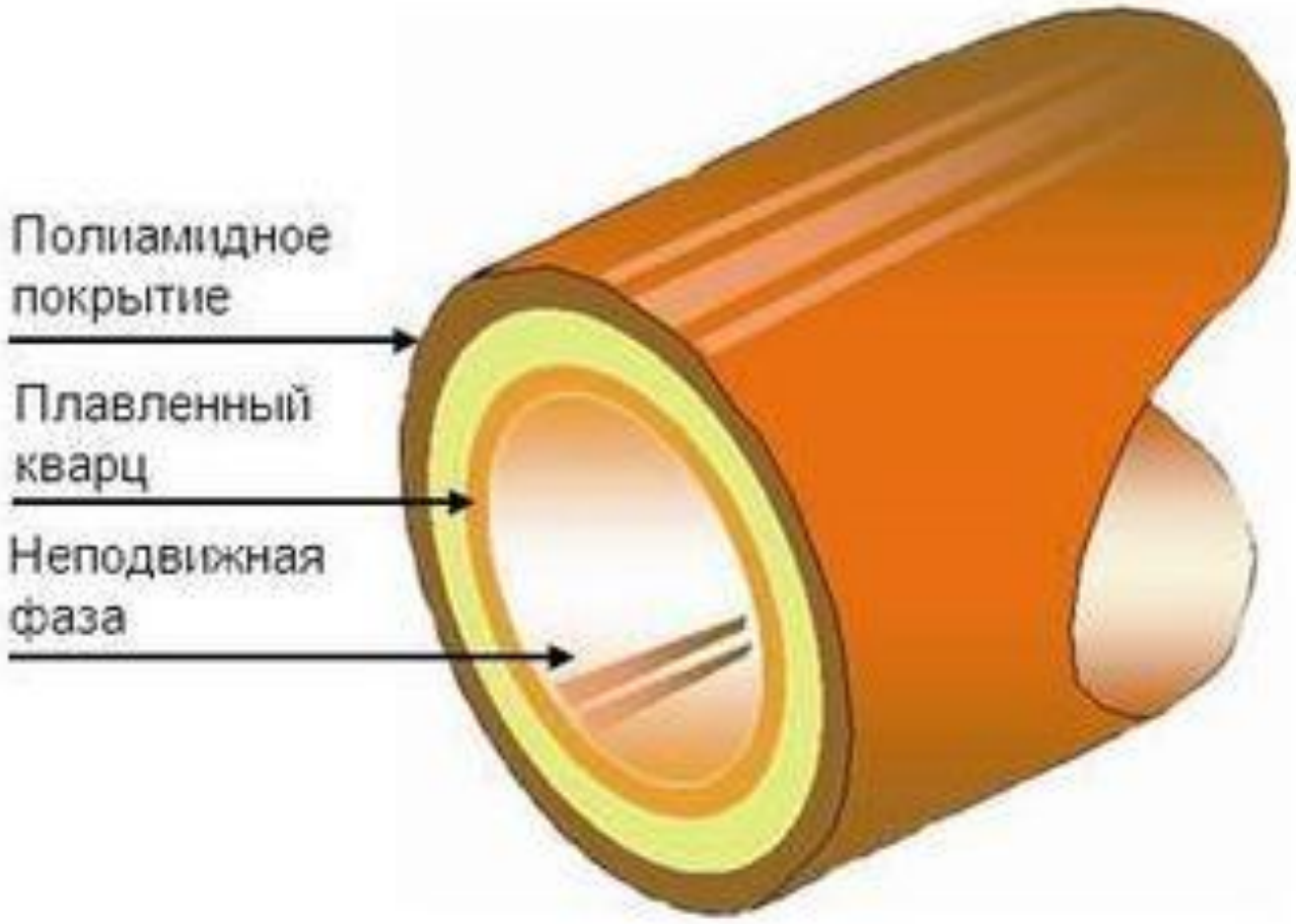
WCOT – wall-coated open tubular

SCOT – support-coated open tubular

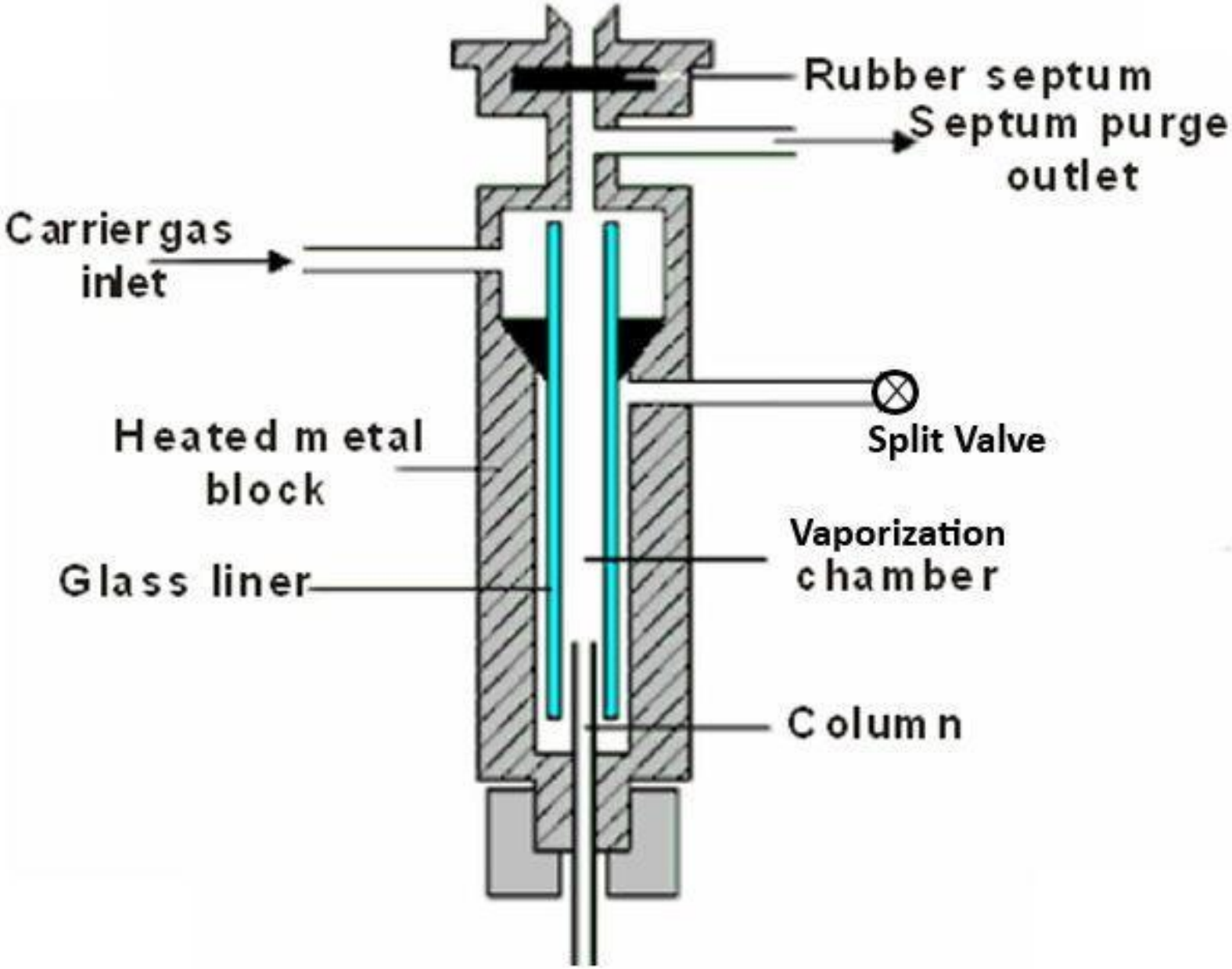
PLOT – porous layer open tubular

монолитные капиллярные колонки

Строение капилляра



Капиллярный испаритель



Неподвижная фаза

адсорбент
(Газо-адсорбционная Хроматография)

Жидкость
(Газо-жидкостная Хроматография)

Неподвижные жидкие фазы

Неполярные

Углеводороды, неполярные силоксаны

полярные

Полярные силоксаны, Полиэфиры, полигликоли, Фталаты и фосфаты

ИНЕРТНЫЙ НОСИТЕЛЬ

Неподвижная жидкая фаза в виде плёнки наносится на инертный твёрдый носитель

ТРЕБОВАНИЯ

1. Удельная поверхность 1-10 $м^2/г$
2. Отсутствие взаимодействия с молекулами разделяемой смеси – носитель к ним должен быть «инертен», как будто его нет.
3. Механическая прочность
4. Способность к равномерному заполнению колонки
5. Стабильность при повышенных температурах
6. Смачиваемость поверхности неподвижной жидкой фазой

ВИДЫ ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Диатомитовая глина (кизельгур) – марка целит 545 – первый инертный носитель

Для разделения высокополярных соединений применяются:

Непористые стеклянные шарики, тефлон, хлорид натрия и т.д.

Для разделения остальных соединений применяются специальные диатомитовые
носители:

✔Хромосорб

✔Хроматон

✔Инертон

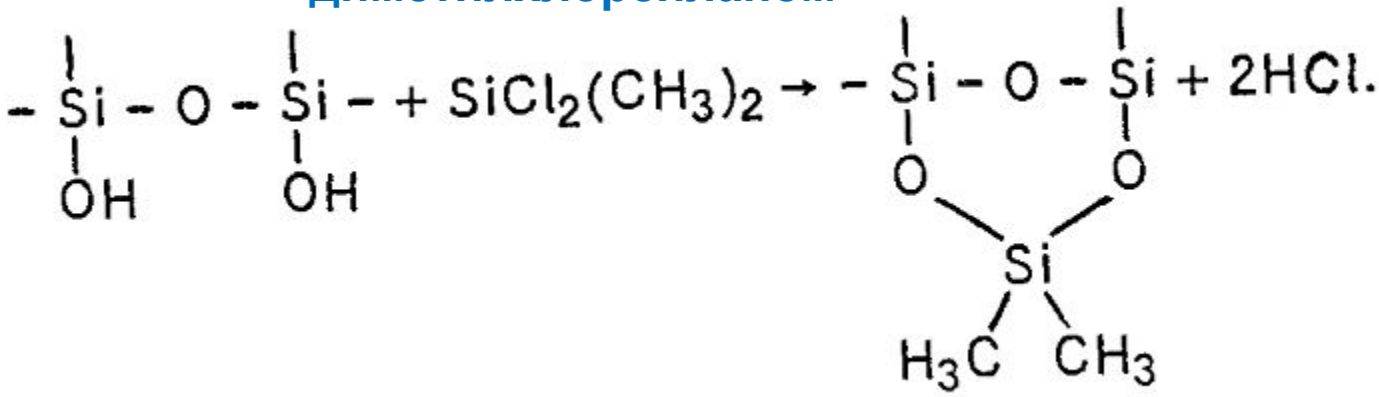
ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

1. Промывка кислотой или щёлочью (для удаления железа и алюминия)

2. Обработка небольшим количеством полярной жидкости

3. Химическая дезактивация – силилирование поверхности:

Силилирование диметилхлорсиланом



ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

$$-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{OH}{\overset{|}{Si}}-+SiCl_2(CH_3)_2 \rightarrow -\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-SiCl(CH_3)_2+HCl.$$

Силилирование гексаметилдисилазаном

$$-\underset{OH}{\overset{|}{Si}}-+Si_2(CH_3)_6NH \rightarrow (CH_3)_3Si-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-+Si(CH_3)_3NH_2,$$

$$-\underset{OH}{\overset{|}{Si}}-+Si(CH_3)_3NH_2 \rightarrow (CH_3)_3Si-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-+NH_3,$$

НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ (НЖФ)

ТРЕБОВАНИЯ

1) селективность

2) НЖФ должна быть малолетучей и не разлагаться при рабочей температуре колонки

3) процесс взаимодействия НЖФ с разделяемыми компонентами и инертным твердым носителем должен быть обратимым.

4) Правило подобия: «подобное растворяется в подобном». Для разделения углеводородов используют неполярную НЖФ, для разделения спиртов или органических кислот – слабо- или сильнополярную.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЖФ

- ✔Максимальная рабочая температура
- ✔Вязкость
- ✔Растворимость в различных растворителях
- ✔Количество наносимой НЖФ

ПРИМЕРЫ НЖФ

- ✔Сквалан – неполярная фаза (высокомолекулярных углеводород)
- ✔SE-30 – метилсиликоновый практически неполярный эластомер
- ✔OV-101 – метилсиликоновое масло низкой полярности
- ✔OV-11, OV-17 – фенилметилсиликоновое слабополярное масло
- ✔Диэтоксиэтилсебацинат – НЖФ средней полярности
- ✔OV-225 – цианпропилфенилметилсилоксановое сореднеполярное масло
- ✔Полиэтиленгликоли с различным индексом (1000, 1500, 2000, 4000, 6000) – среднеполярные НЖФ
- ✔Цианэтилсахароза, полиэтиленгликольадипинат, β,β’-оксидипропионитрил – НЖФ высокой полярности

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ НЖФ

Класс соединений	Неподвижная фаза
Алкалоиды	Силиконы Е-30, F-1
Амины алифатические	Карбовакс 400 + КОН
Амины ароматические	Карбовакс 400 + КОН
Аминокислоты	Силиконы OV-1, OV-101
Эфиры жирных кислот	Нитрилсиликоны
Полихлорированне бифенилы	Метилфенилсиликоны
Полициклические ароматические углеводороды	Метилфенилсиликоны
Гербициды	Метилсиликоны
Инсектициды	Силиконы SE-30, SE-54
Спирты C_1-C_5	Карбовакс 1500
Пестициды	Силиконы SE-30, SE-50
Фенолы	Силиконы, SP-1000
Углеводороды	Апиезоны L,M, силикон Е-52
Эфиры	Силиконы, карбоваксы
Металлорганические соединения	Силиконы

Межмолекулярные взаимодействия

неспецифические

Дисперсионные взаимодействия

специфические

- Индукционные взаимодействия,
- Ориентационные взаимодействия
- Донорно-акцепторные взаимодействия (водородная связь)

Классификация молекул и адсорбентов А. В. Киселёва

<table>
<tr><th rowspan="2">молекулы</th><th colspan="3">адсорбенты</th></tr>
<tr><th>Тип I</th><th>Тип II</th><th>Тип III</th></tr>
<tr><td>Группа A</td><td colspan="3">Неспецифические взаимодействия, определяемые в основном дисперсионными силами</td></tr>
<tr><td>Группа B</td><td rowspan="3">Неспецифические взаимодействия</td><td colspan="2" rowspan="3">Неспецифические+специфические взаимодействия</td></tr>
<tr><td>Группа C</td></tr>
<tr><td>Группа D</td></tr>
</table>

ТРЕБОВАНИЯ К АДСОРБЕНТАМ В ГАХ

1. необходимая селективность
2. отсутствие каталитической активности и химическая инертность к разделяемым веществам
3. достаточная механическая прочность
4. линейность изотерм адсорбции
5. доступность и унификация

ГРАФИТИРОВАННАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ САЖА (ГТС)

Получают прокаливанием термической сажи при 3000 С в инертной или восстановительной среде

Это стандарт среди всех адсорбентов

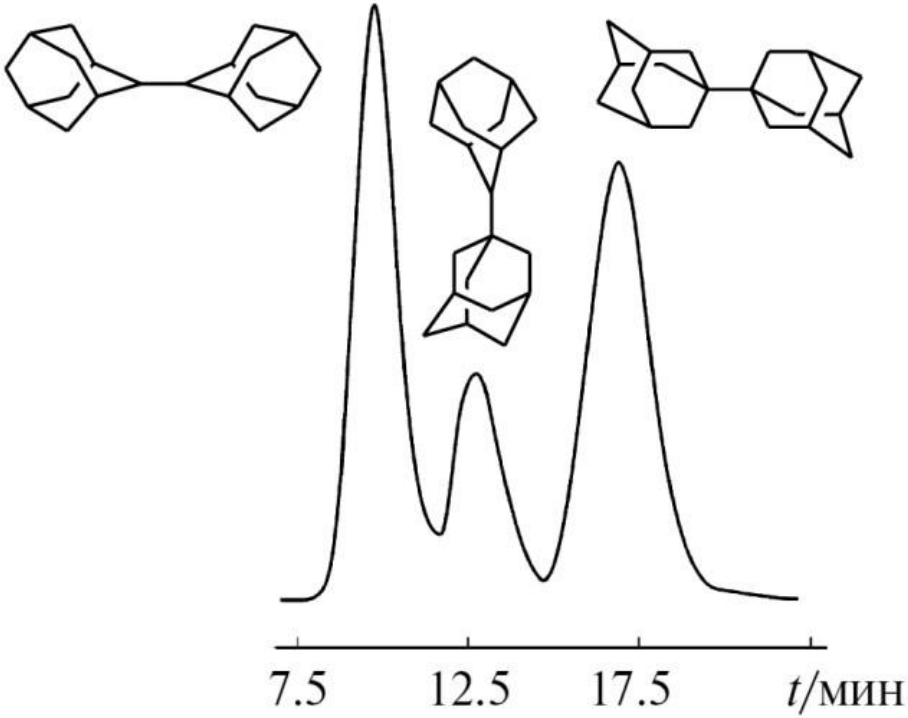
Константы Генри табулированы

Обладает однородной непористой поверхностью

Наиболее неполярный адсорбент

Тонкодисперсные частицы ГТС используют для модифицирования других адсорбентов

ПРИМЕНЕНИЕ ГТС В ГАХ



Широкий класс разделяемых соединений

Возможно разделение широкого круга изомеров

Разделение цис- и транс-изомеров

Используется для разделения изомеров положения: орто-, мета- и пара-.

Способность к разделению оптических изомеров (школа М. С. Вигдергауза и Л. А. Онучак)

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ

Обладают очень высокой сорбционной активностью

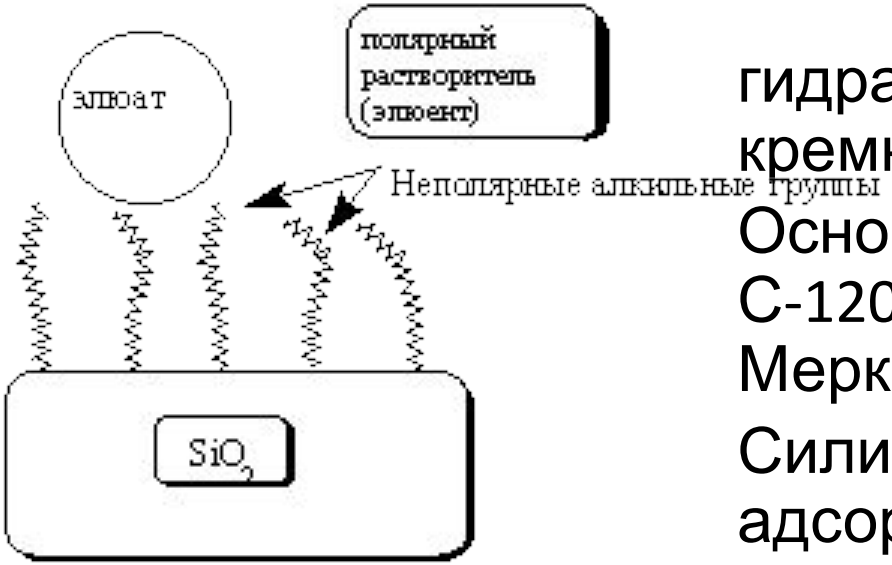
Поверхность неоднородна

Основные марки: БАУ, АР-3, КАД

Используются для разделения газов различной природы: Ar, Kr, Xe, CO, CO_2, NO, NO_2, N_2O, NH_3, H_2S, и C_1-C_4

СИЛИКАГЕЛИ

$$SiO_2 \cdot nH_2O$$



гидратированный аморфный кремнезем

Основные марки: КСК, МСН, С-80, С-120, МСА, АСМ, Порасил, Сферосил, Меркосорб

Силикагель - макропористый адсорбент, применяется для разделения как низкокипящих, так и высококипящих соединений

Обладает высокой полярностью за счёт гидроксильных групп на поверхности

Модифицированный углеводородными радикалами различной длины (С8 или С18) силикагель применяется в ВЭЖХ

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Получаются в результате конденсации ортокремниевой кислоты или при реакции растворимых силикатов с минеральными кислотами

$$Na_2O \cdot 3SiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 3SiO_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

превращения его протекают по механизму поликонденсации:

$$nSi(OH)_4 \rightarrow Si_nO_{2n-m} + (2n-m) \cdot H_2O$$

При высушивании гидрогеля кремневой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется.

ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Получаются полимеризацией мономеров с различными функциональными группами (стирол, этилстирол, метакрилат, акриловая кислота, акрилонитрил и т. д.) в присутствии инертного разбавителя (толуол или изо-октан), который плохо растворяет полимеры и хорошо – мономеры.

Для сшивки полимерных цепей добавляют сшивающий агент (дивинилбензол) в соотношении 80-100% к массе мономеров

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ

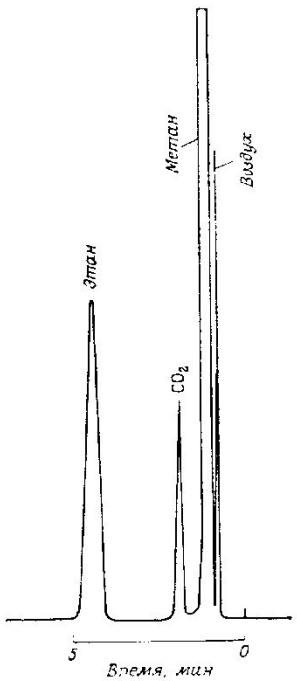


Рис. 16.1. Разделение сопутствующих и углеводородных газов на колонке с пористым полимерным сорбентом при 50 °С (условия разделения см. в тексте) (рисунок из описания метода IP 337; публикуется с разрешения Института нефти).

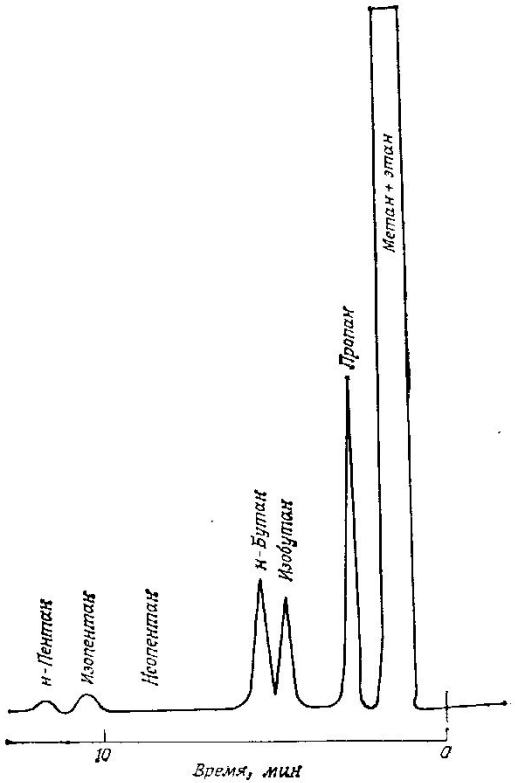


Рис. 16.2. Разделение углеводородных газов на колонке с пористым полимерным сорбентом при 140 °С (условия разделения см. в тексте) (рисунок из описания метода IP 337; публикуется с разрешения Института нефти).

- ✔Разделение лёгких углеводородов при комнатной температуре
- ✔Разделение жирных кислот, гликолей, спиртов, эфиров (простых и сложных), альдегидов и кетонов
- ✔Разделение аминов, амидов, гидразинов, а также спиртов, альдегидов и кетонов
- ✔Анализ примеси воды в органических растворителях
- ✔Анализ летучих органических веществ сточных вод

ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Получают осаждением алюминиевых солей раствором аммиака или разложением алюмината натрия

Адсорбционная активность зависит от температуры прокаливания

Часто используется с нанесёнными на поверхность неорганическими солями и щелочами, для разделени углеводородов вплоть до C_{36}

Обезвоженный оксид алюминия применяют для разделения лёгких газов

ЦЕОЛИТЫ

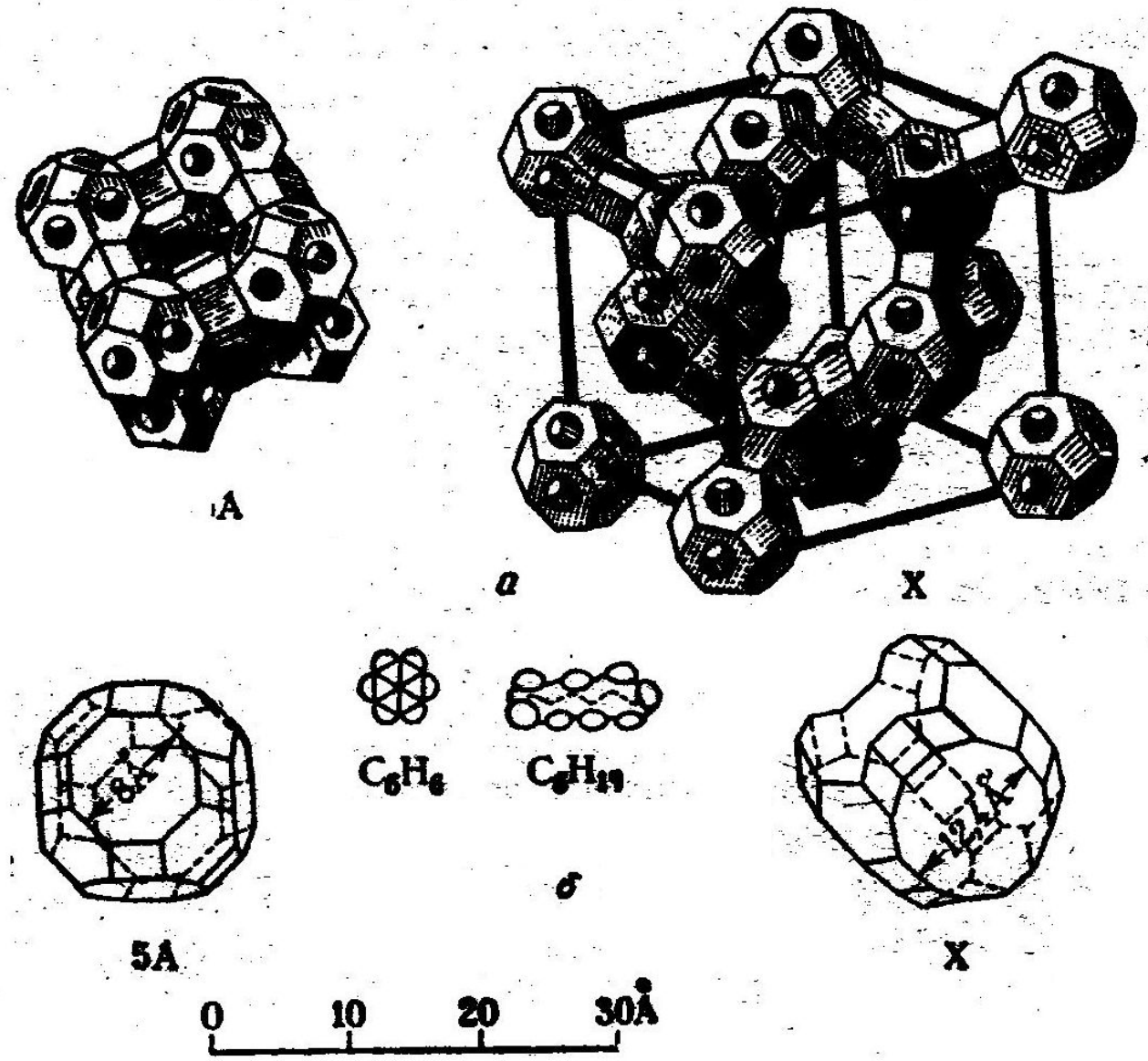
Обладают свойствами молекулярных сит

Используются как природные, так и синтетические цеолиты

Существуют цеолиты марки A, X и Y в зависимости от строения кристаллической решётки

Обладают высокой полярностью и высоким сродством к воде

Широко используются для нужд осушки различных объектов

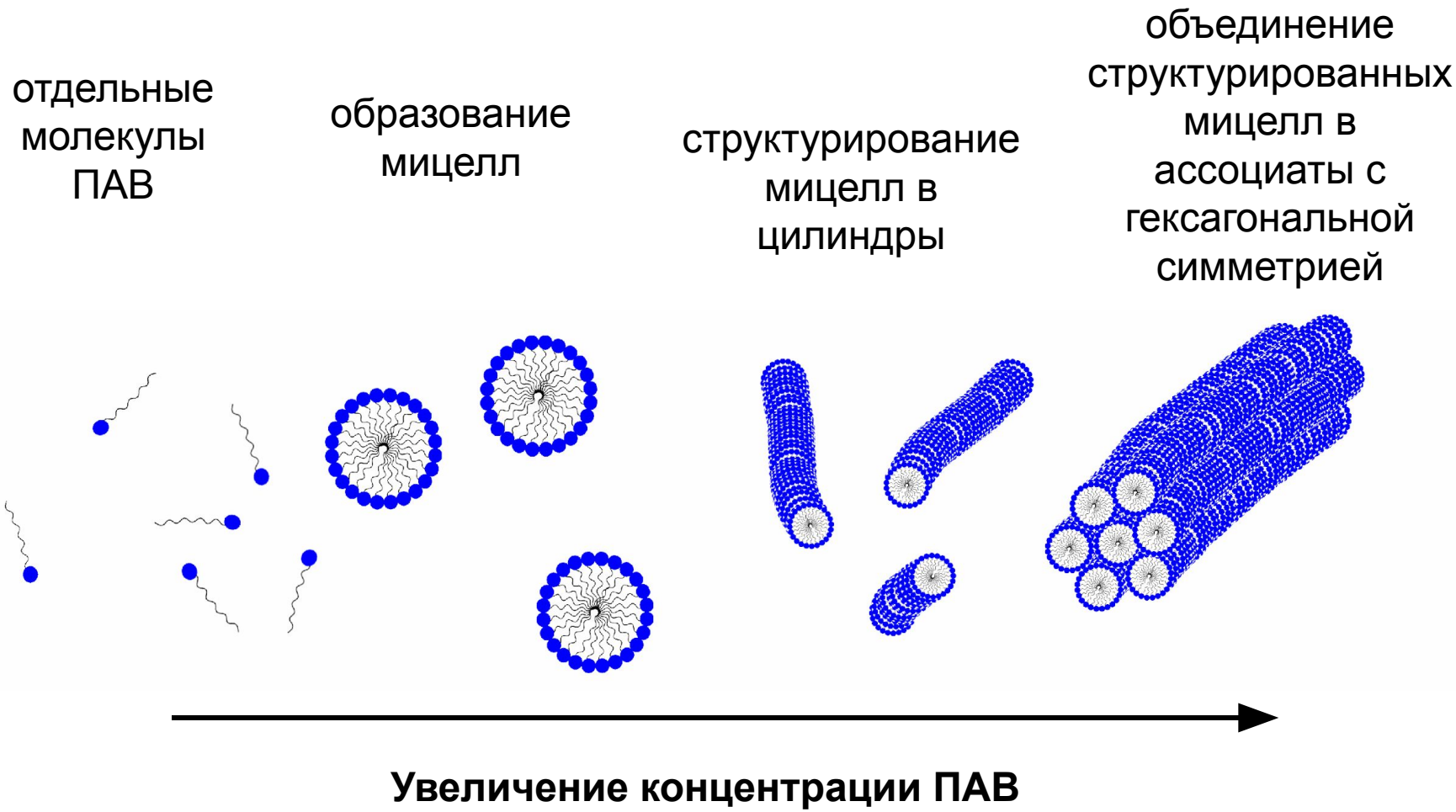


Модели решеток (*а*) и полостей (*б*) пористых кристаллов цеолитов типа А и Х (фожазит).

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ГАХ

- ✔Разделение лёгких углеводородов
- ✔Разделение кислорода и азота при низких температурах
- ✔Разделение благородных газов
- ✔Для определения нафтенов и парафинов в нефтяных фракциях

Упорядоченные на наноуровне сорбенты

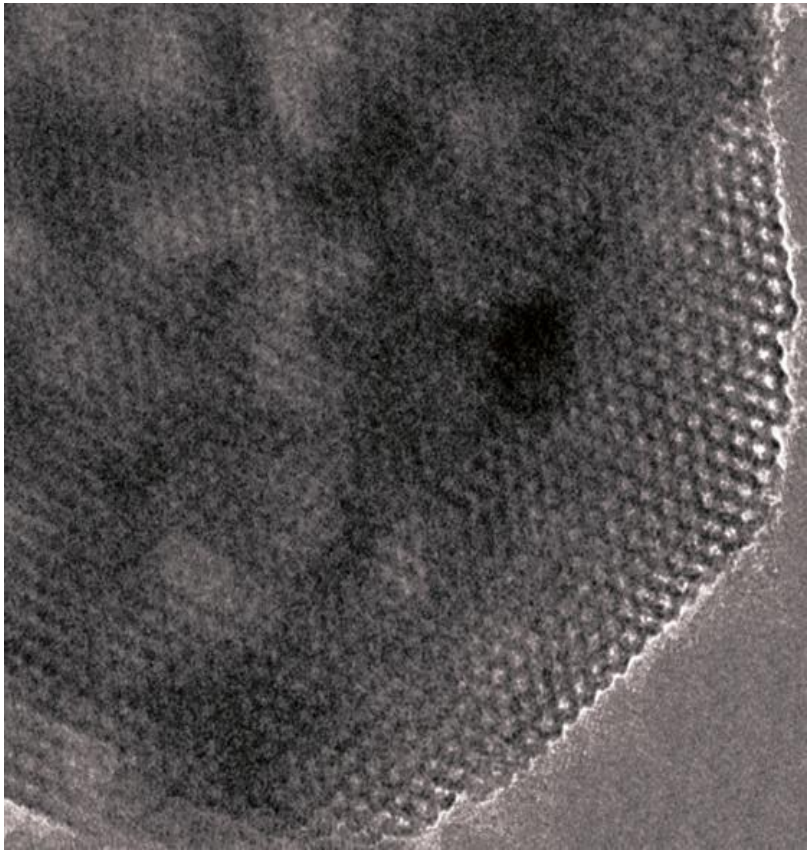


MCM-41

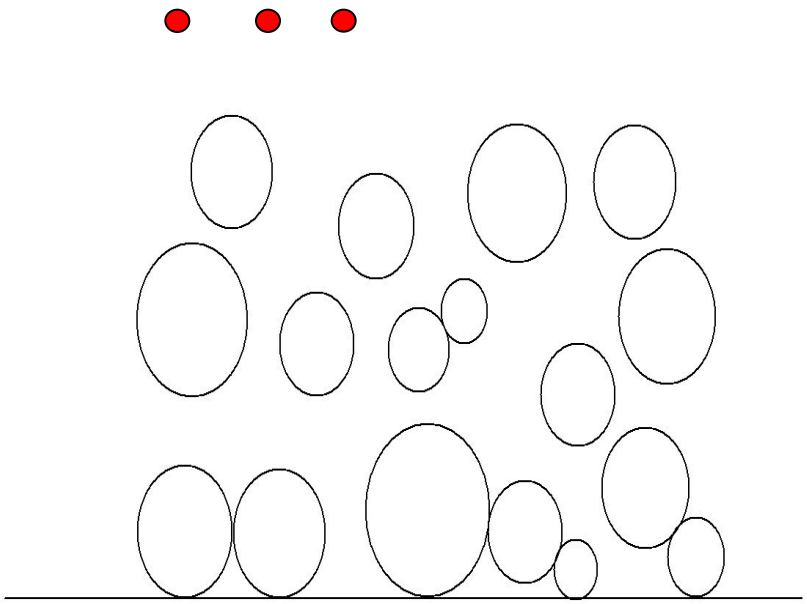
Диаметром пор=35Å

Толщиной стенки между порами≈8Å

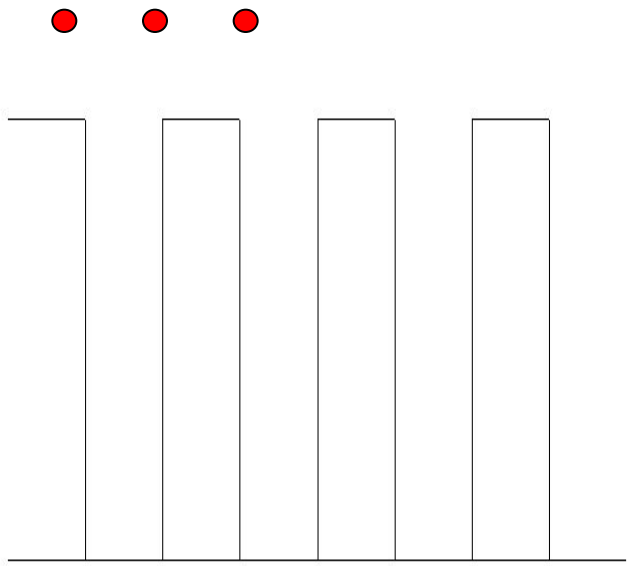
Удельная поверхность≈1100 $м^2/г$



РАЗЛИЧНЫЕ ПУТИ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В СОРБЕНТЕ

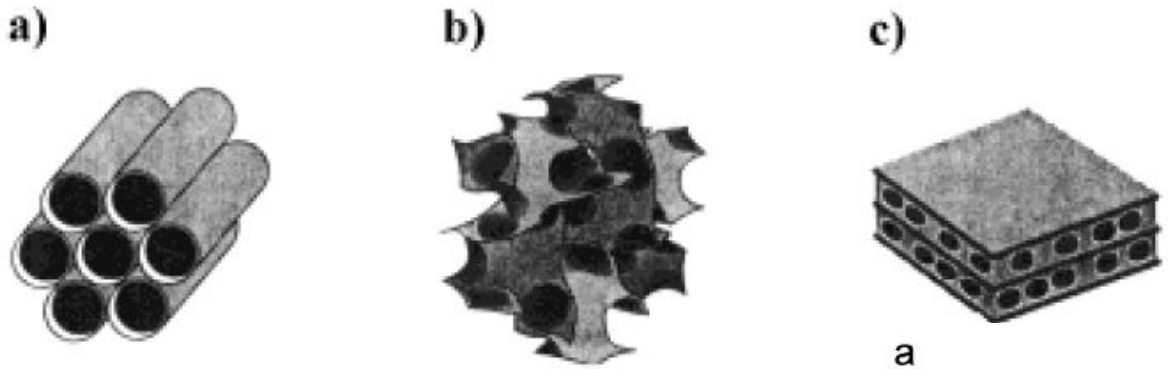


аморфный сорбент



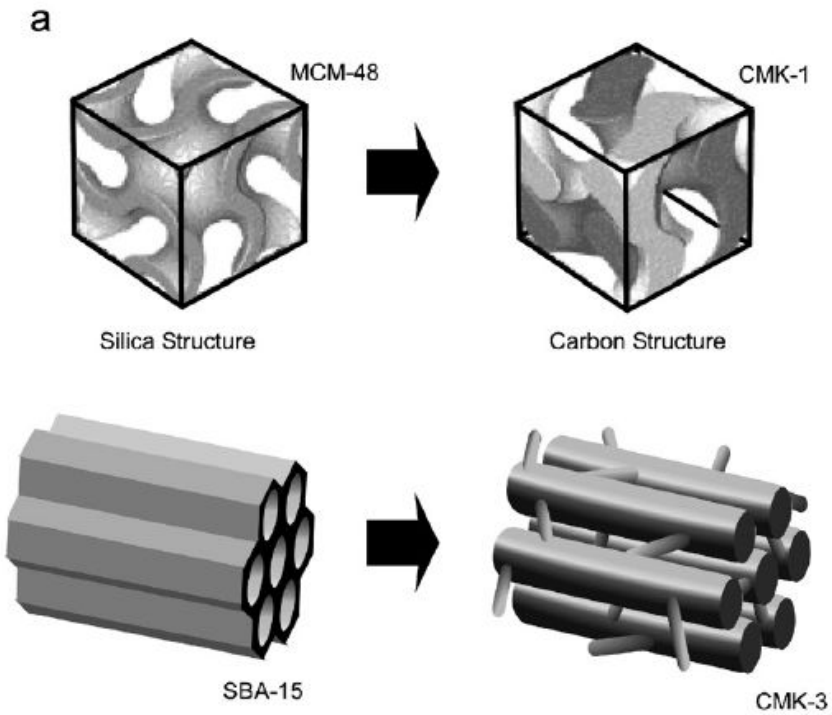
Сорбент со структурированным поровым пространством

Разновидности мезопористых силикатов и наноуглеродных материалов



Структура мезопористых материалов:

a) MCM-41;
b) MCM-48;
c) MCM-50 .



HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)

MSU-1 (Michigan State University)

SBA-15 (Santa Barbara Amorphous)