

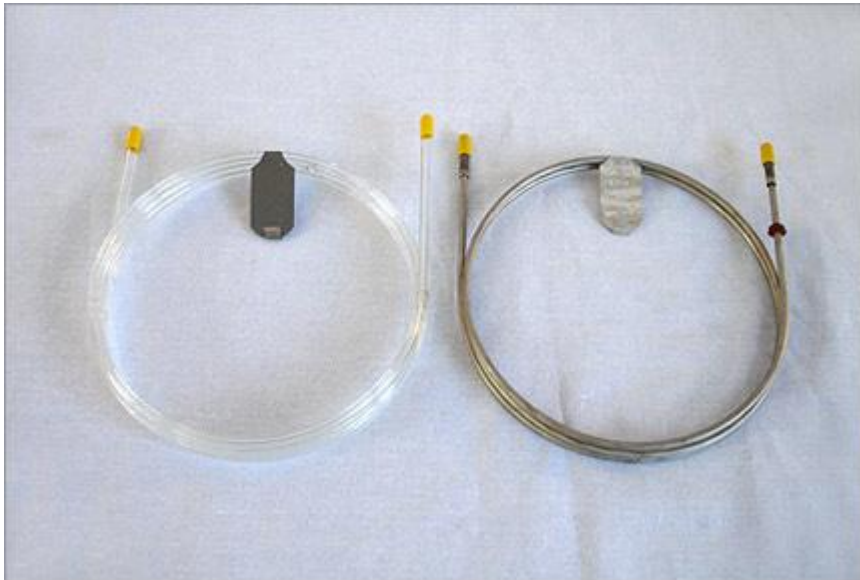
Газовая хроматография



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

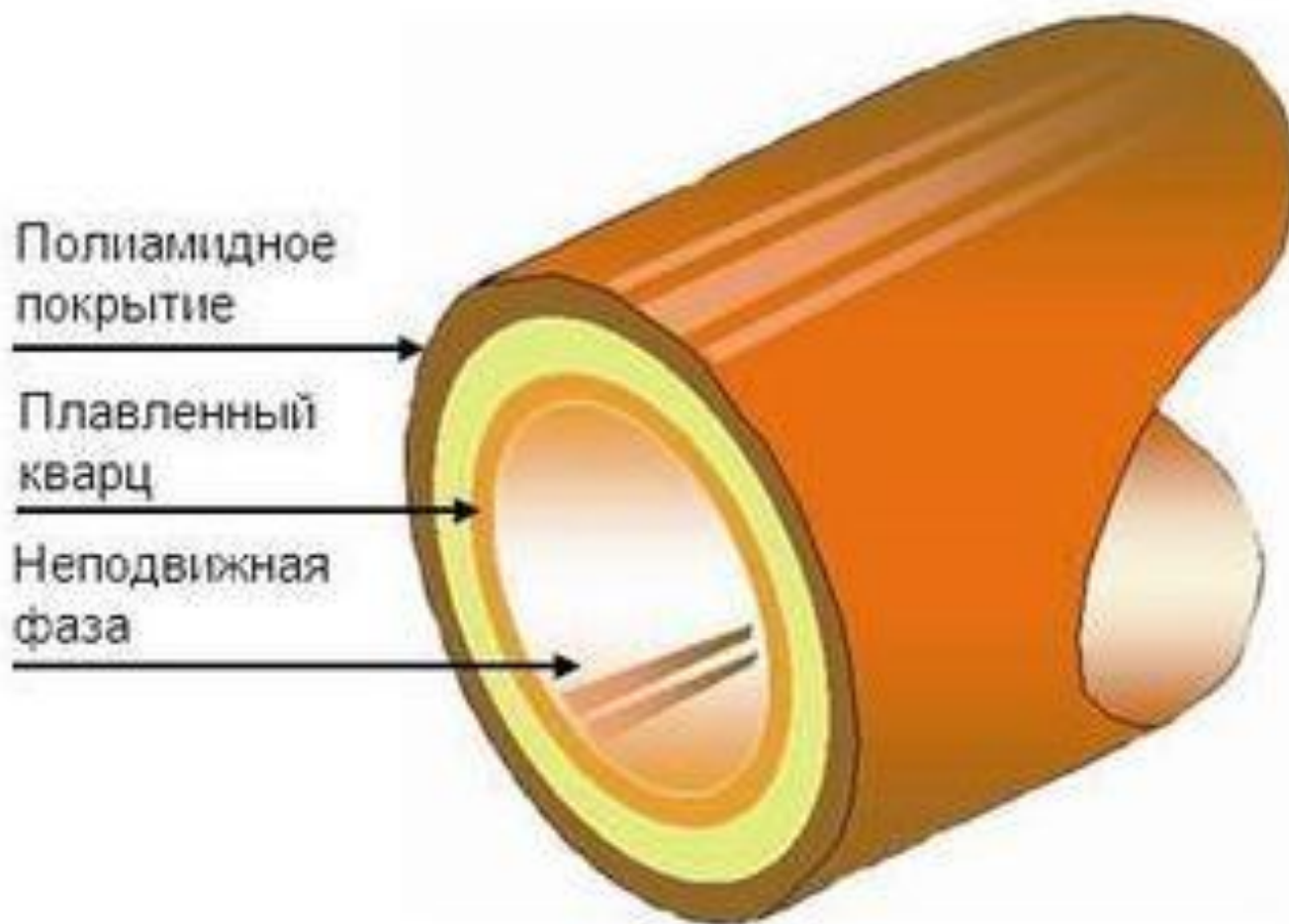
WCOT – wall-coated open tubular

SCOT – support-coated open tubular

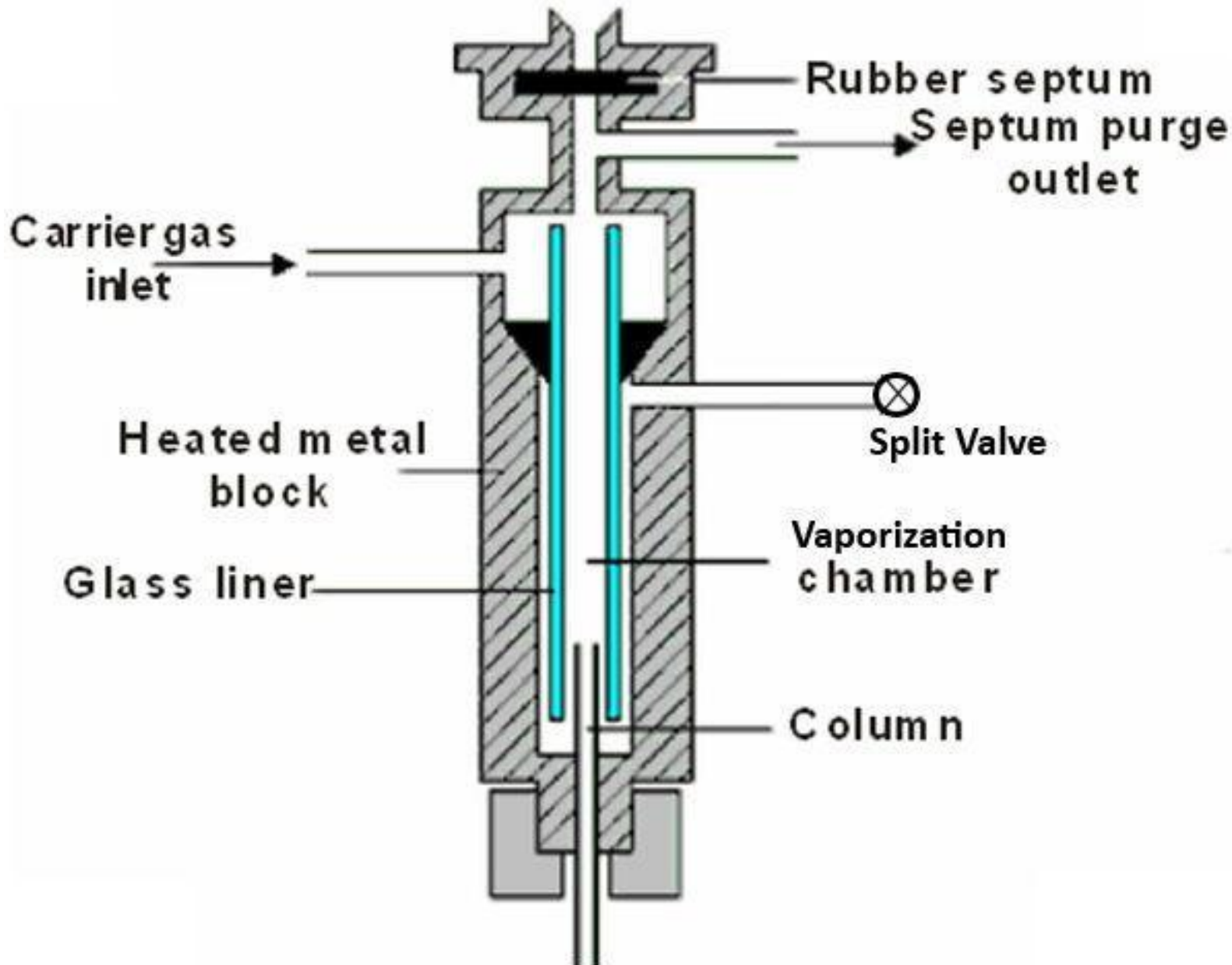
PLOT – porous layer open tubular

МОНОЛИТНЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ

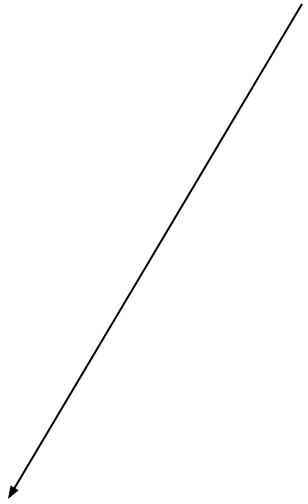
Строение капилляра



Капиллярный испаритель



Неподвижная фаза

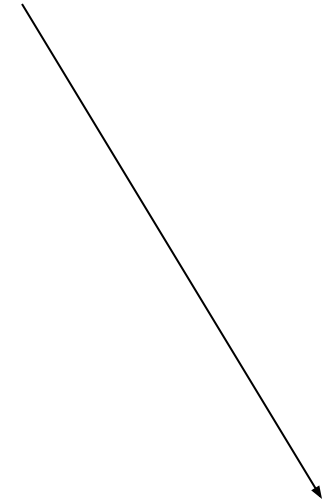


адсорбент

(Газо-

адсорбционная

Хроматография)



Жидкость

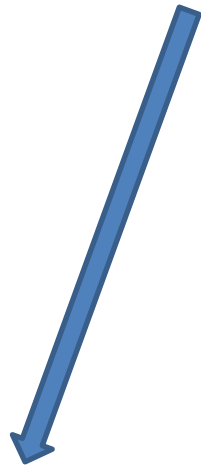
(Газо-

жидкостная

Хроматография

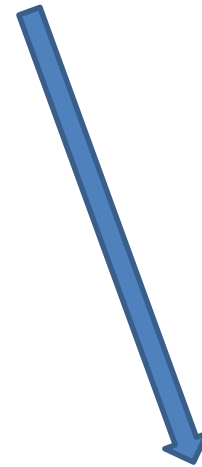
)

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 м²/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

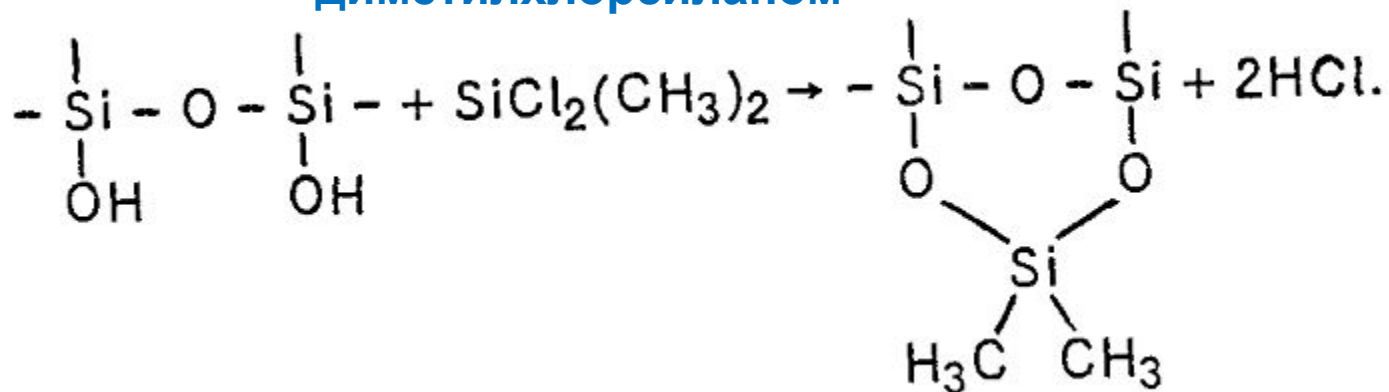
✓Хроматон

✓Инертон

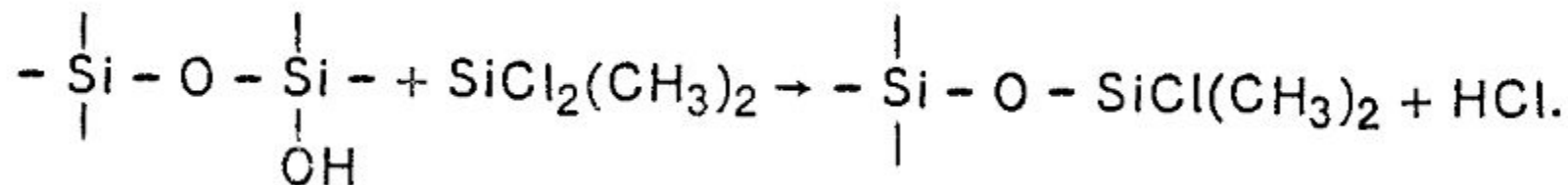
ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

1. Промывка кислотой или щёлочью (для удаления железа и алюминия)
2. Обработка небольшим количеством полярной жидкости
3. Химическая дезактивация – силилирование поверхности:

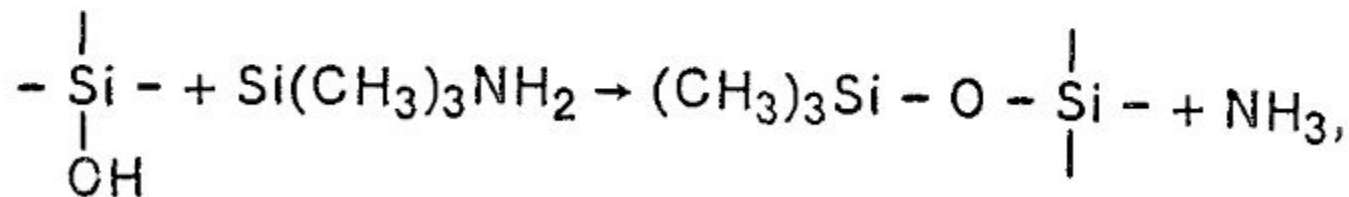
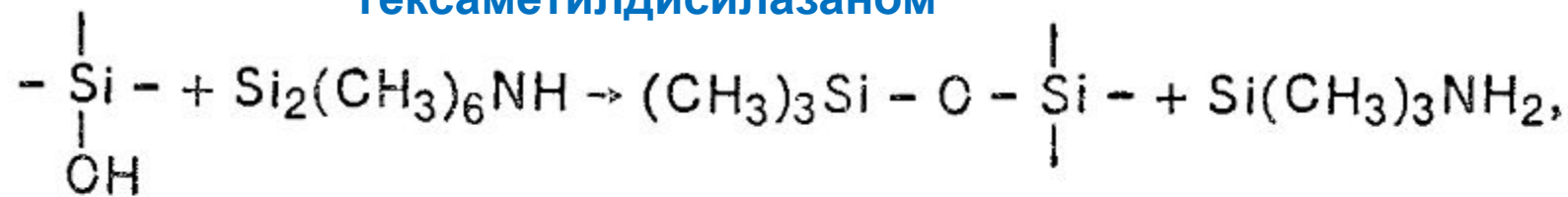
Силилирование диметилхлорсиланом



ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ



Силилирование
гексаметилдिसилазаном



НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ

(НЖФ) ТРЕБОВА НИЯ

- 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 углеводов 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 углеводов)
- ✓ 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 среднеполярное 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 E-30, F-1
Амины алифатические	Карбовакс 400 + КОН
Амины ароматические	Карбовакс 400 + КОН
Аминокислоты	Силиконы OV-1, OV-101
Эфиры жирных кислот	Нитрилсиликоны
Полихлорированные 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 E-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

молекулы	адсорбенты		
	Тип I	Тип II	Тип III
Группа А	Неспецифические взаимодействия, определяемые в основном дисперсионными силами		
Группа В	Неспецифические взаимодействия	Неспецифические+специфические взаимодействия	
Группа С			
Группа D			

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

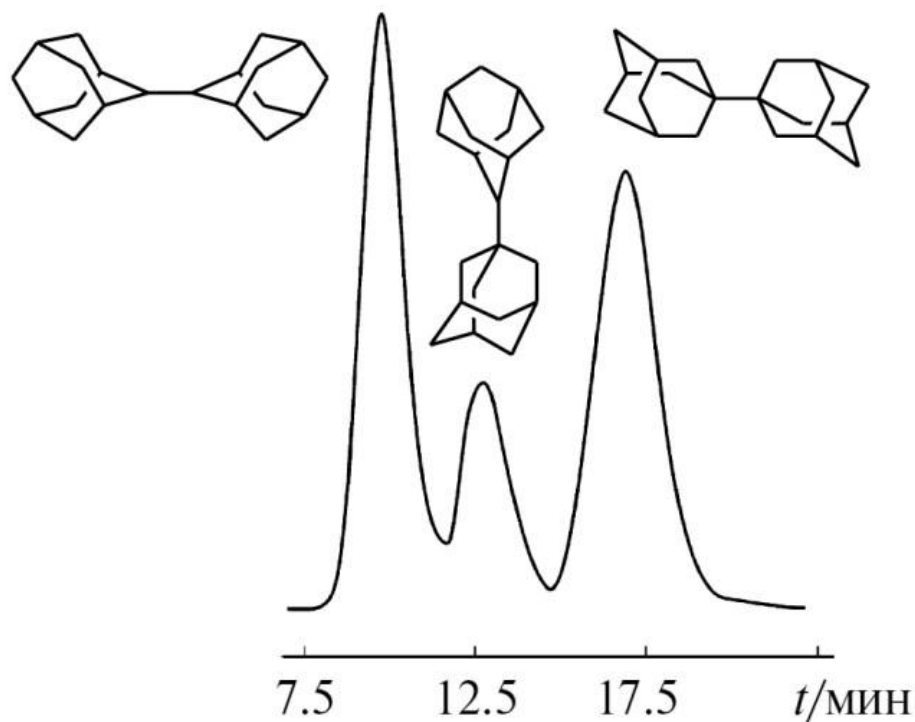
Обладает однородной непористой
поверхностью

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

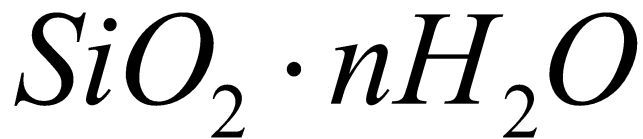
Обладают очень высокой сорбционной активностью

Поверхность неоднородна

Основные марки: БАУ, АР-3, КАД

Используются для разделения газов различной природы: Ar, Kr, Xe, CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, NH₃, H₂S, и C₁-C₄

СИЛИКАГЕЛИ



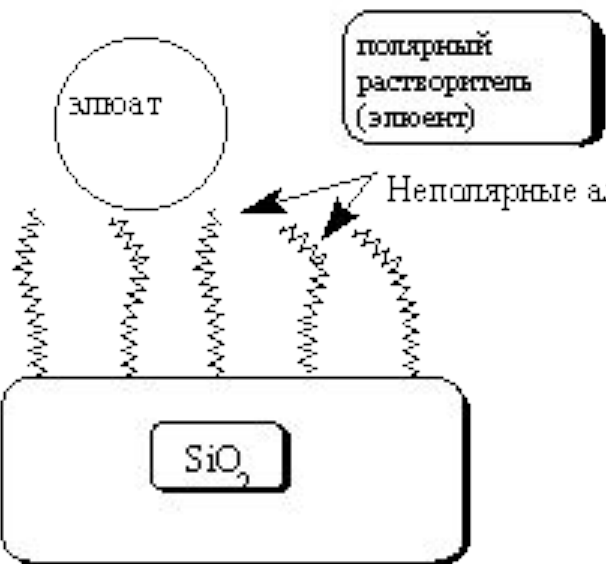
гидратированный аморфный кремнезем

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

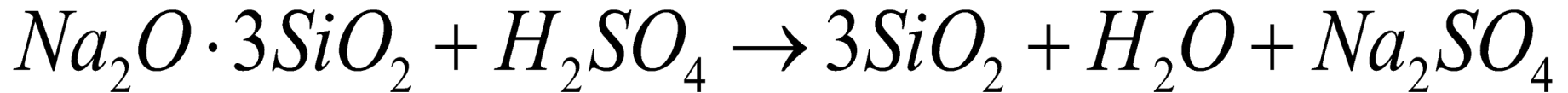
Обладает высокой полярностью за счёт гидроксильных групп на поверхности

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

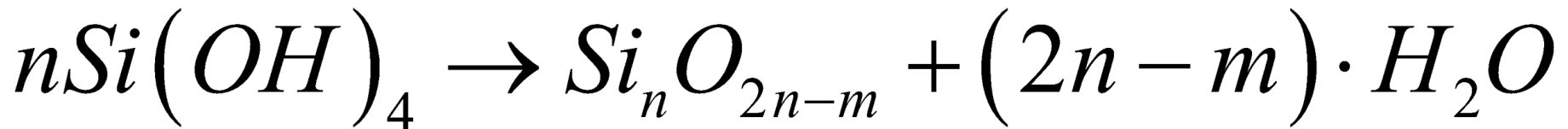


ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ

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



превращения его протекают по механизму поликонденсации:



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

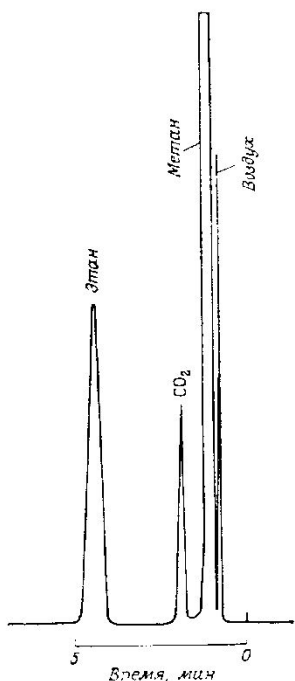


Рис. 16.1. Разделение сопутствующих и углеводородных газов на колонке с пористым полимерным сорбентом при 50 °С (условия разделения см. в тексте) (рисунок из описания метода IP 337; публикуется с разрешения Института нефти).

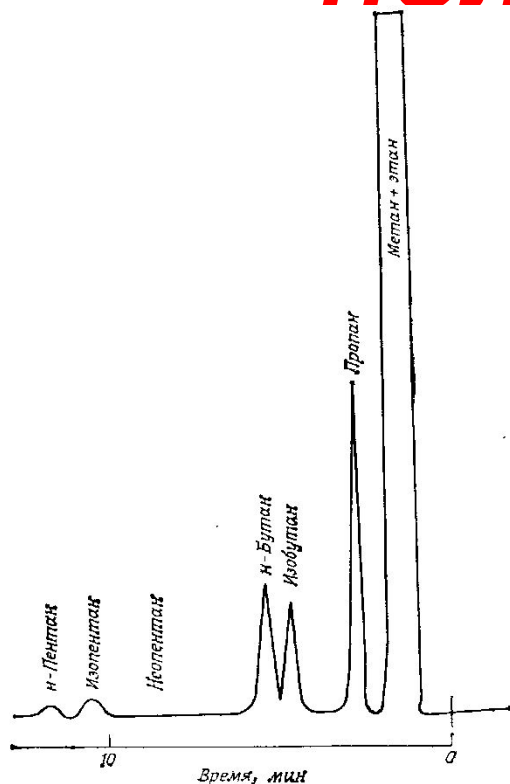


Рис. 16.2. Разделение углеводородных газов на колонке с пористым полимерным сорбентом при 140 °С (условия разделения см. в тексте) (рисунок из описания метода IP 337; публикуется с разрешения Института нефти).

- ✓ 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 углеводов вплоть до C₃₆

Обезвоженный оксид алюминия применяют для разделения лёгких газов

ЦЕОЛИТ Ы

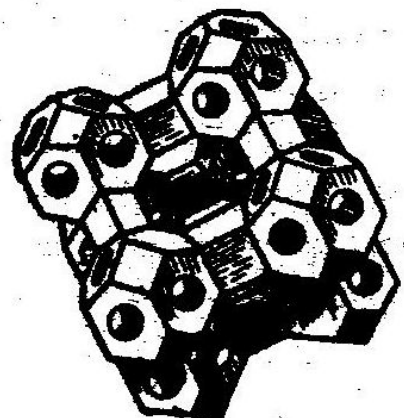
Обладают свойствами молекулярных сит

Используются как природные, так и синтетические цеолиты

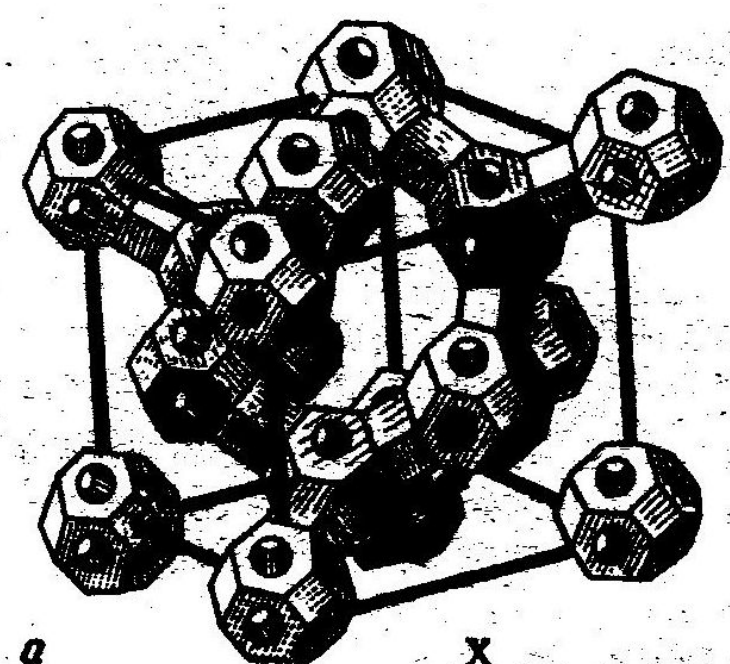
Существуют цеолиты марки А, X и Y в зависимости от строения кристаллической решётки

Обладают высокой полярностью и высоким сродством к воде

Широко используются для нужд осушки различных объектов

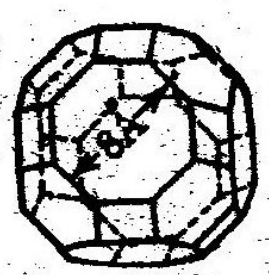


A



a

X



5A

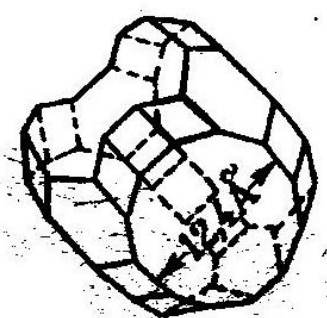


C_6H_6

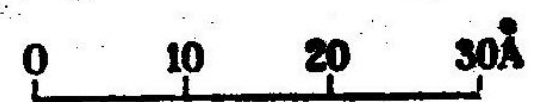


$C_{10}H_8$

b



X



Модели решеток (a) и полостей (б) пористых кристаллов цеолитов типа А и X (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

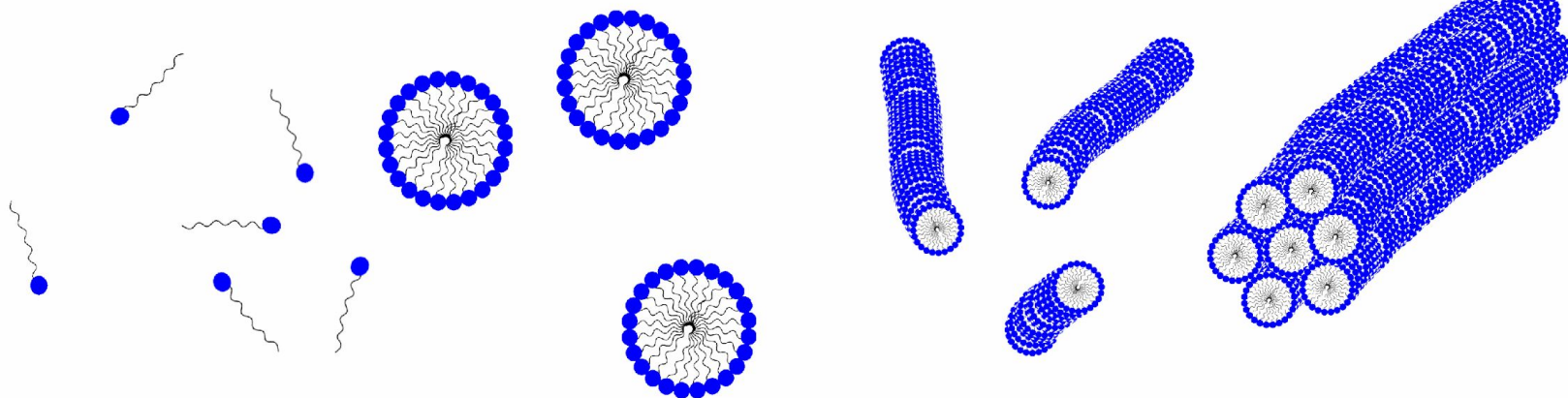
Упорядоченные на наноуровне сорбенты

отдельные
молекулы
ПАВ

образование
мицелл

структурирование
мицелл в
цилиндры

объединение
структурированных
мицелл в
ассоциаты с
гексагональной
симметрией



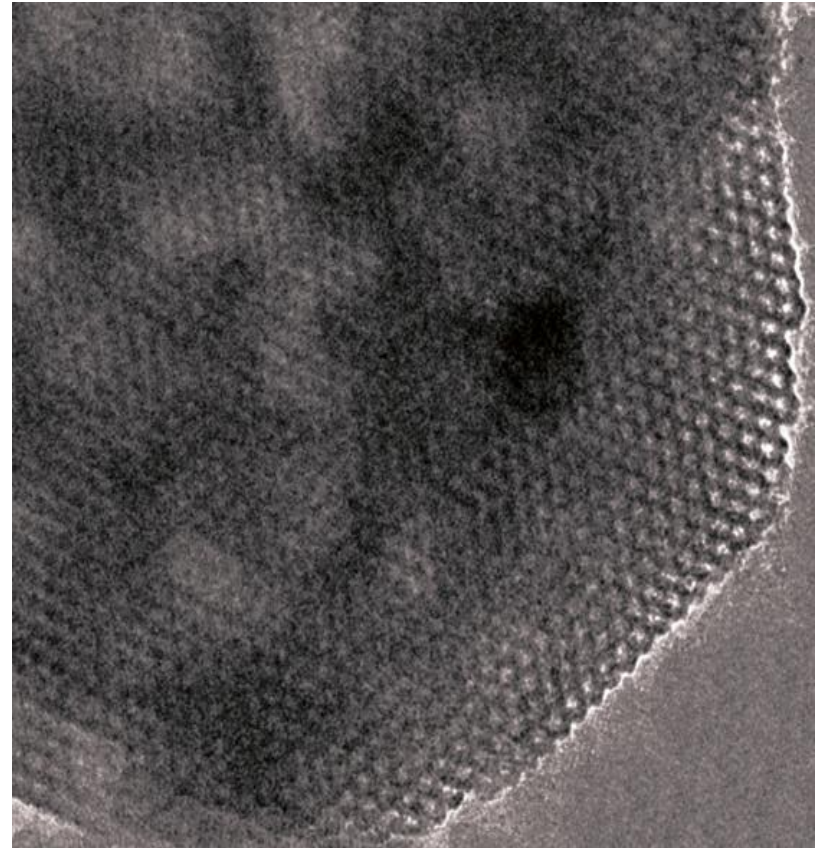
Увеличение концентрации ПАВ

MCM-41

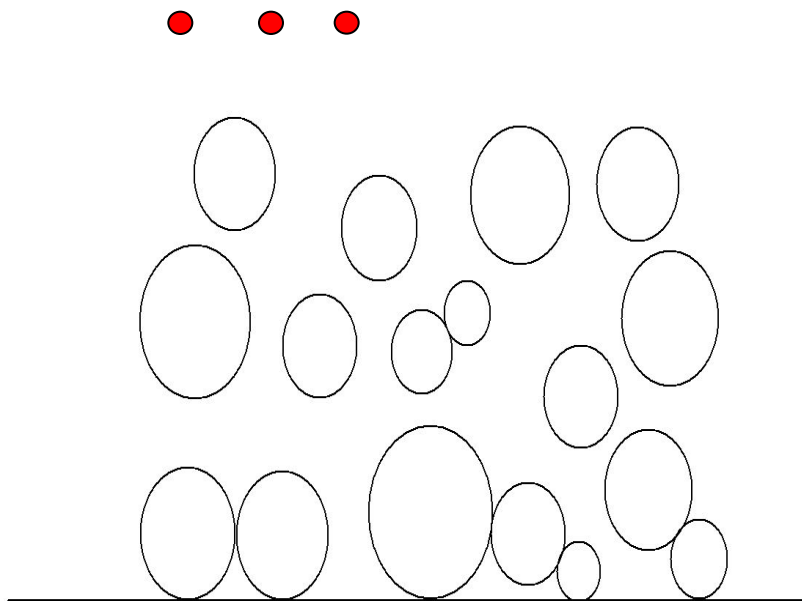
Диаметром пор=35Å

Толщиной стенки
между порами≈8Å

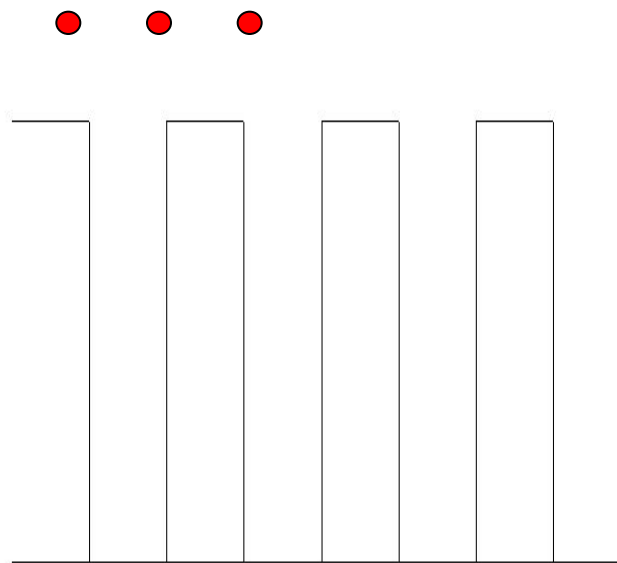
Удельная
поверхность≈1100
м²/г



РАЗЛИЧНЫЕ ПУТИ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В СОРБЕНТЕ

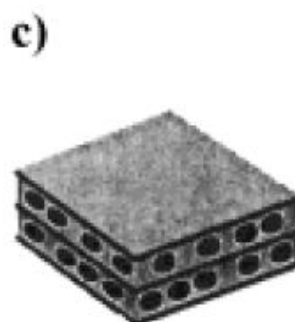
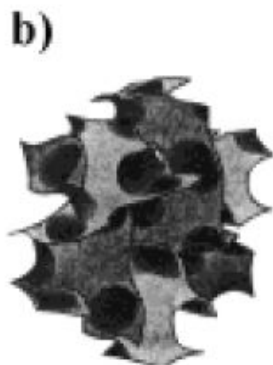
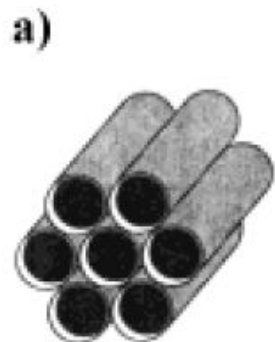


аморфный сорбент



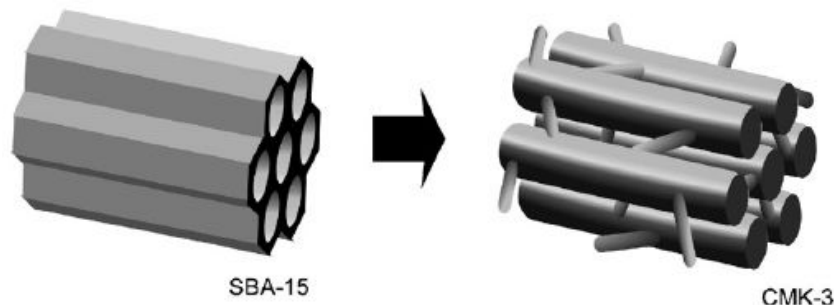
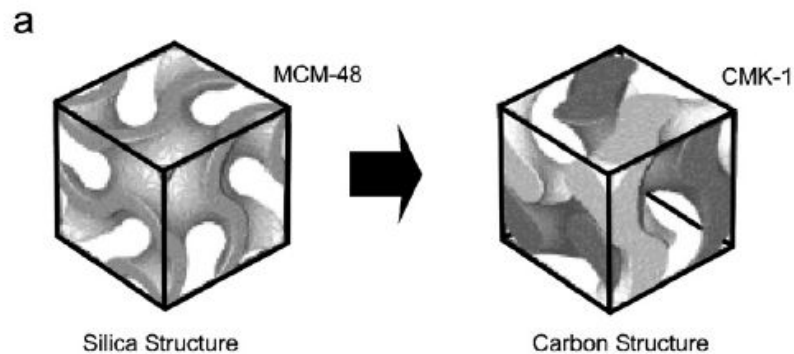
**Сорбент со структурированным
поровым пространством**

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)