Газовая хроматография



Виды колонок









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

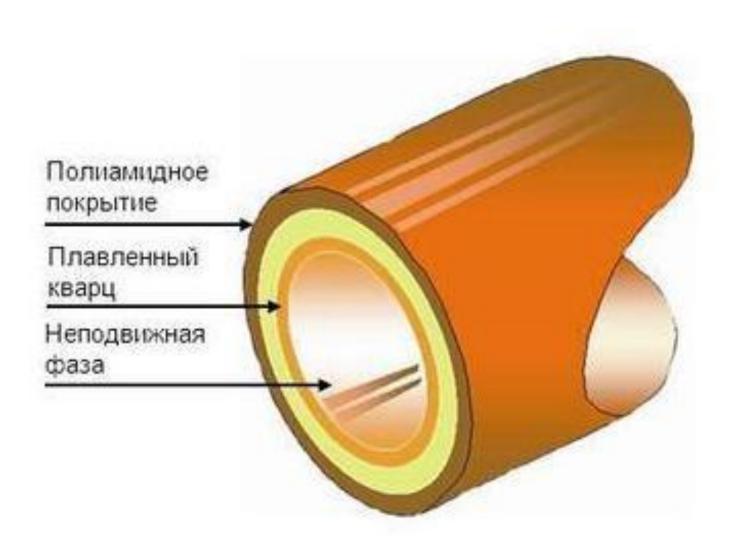
WCOT – wall-coated open tubular

SCOT – support-coated open tubular

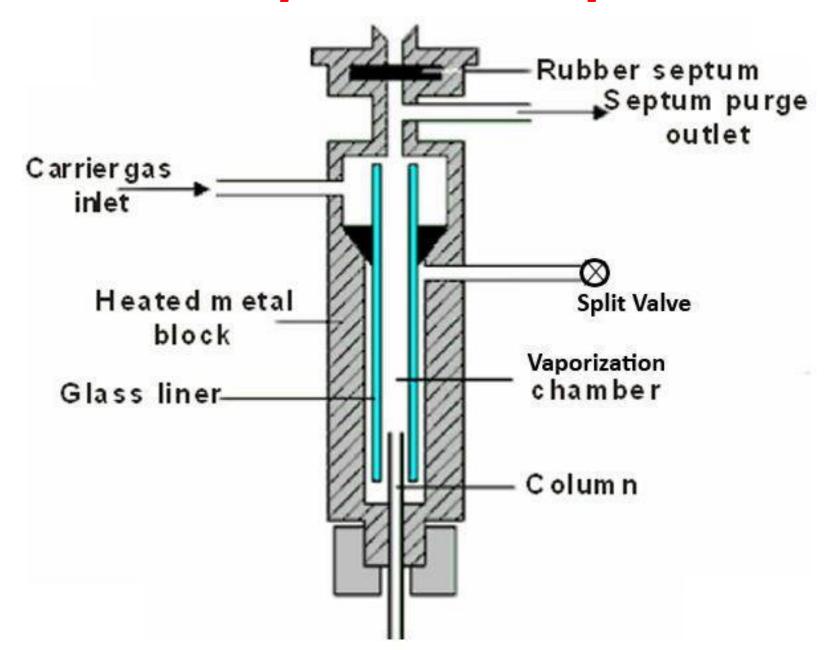
PLOT – porous layer open tubular

монолитные капиллярные колонки

Строение капилляра



Капиллярный испаритель



Неподвижная фаза

адсорбент (Газоадсорбционная Хроматография)

Жидкость (Газожидкостная 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

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

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

$$-\frac{1}{5}i - 0 - \frac{1}{5}i - + SiCl_2(CH_3)_2 \rightarrow -\frac{1}{5}i - 0 - SiCl(CH_3)_2 + HCI.$$

Силилирование гексаметилдисилазаном
$$-Si-+Si_2(CH_3)_6NH \rightarrow (CH_3)_3Si-O-Si-+Si(CH_3)_3NH_2,$$

-
$$Si - + Si(CH_3)_3NH_2 \rightarrow (CH_3)_3Si - O - Si - + NH_3$$

НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ (НЖФ) ТРЕБОВАН ИЯ

- 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 E-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	Метилфенилсиликоны	
углеводороды		
Гербициды	Метилсиликоны	
Инсектициды	Силиконы SE-30, SE-54	
Спирты С1-С5	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

специфические

Дисперсионные взаимодействия

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

Классификация молекул и адсорбентов А. В. Киселёва

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

ТРЕБОВАНИЯ К АДСОРБЕНТАМ В ГАХ

- 1. необходимая селективность
- 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)

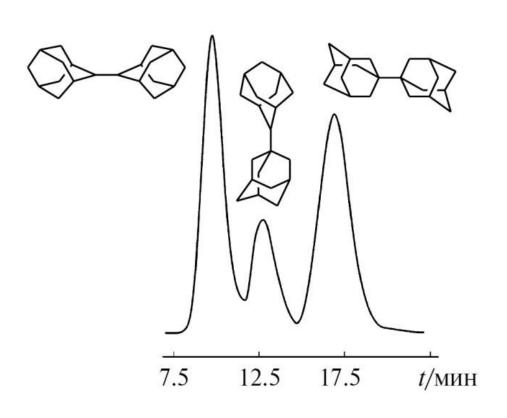
Получают прокаливанием термической сажи при 3000 С в инертной или восстановительной среде

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

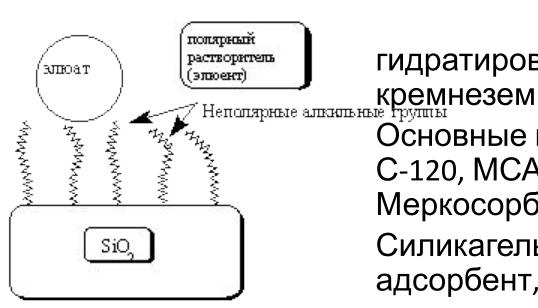
Поверхность неоднородна

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

$SiO_2 \cdot nH_2O$



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:

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

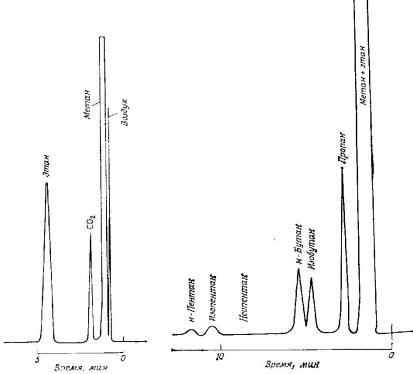
При высушивании гидрогеля кремневой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется.



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



ие со- Рис. 16.2. Разделение углеводородных газов леводо- на колонке с пористым полимерным сорбенюнке с том при 140°C (условия разделения см. в им сор- тексте) (рисунок из описания метода IP 337; условия публикуется с разрешения Института нефти). тексте)

- ✔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

Время, мин

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
нефти)

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 C₃₆

Обезвоженный оксид алюминия применяют для разделения лёгких газов

ЦЕОЛИТ Ы

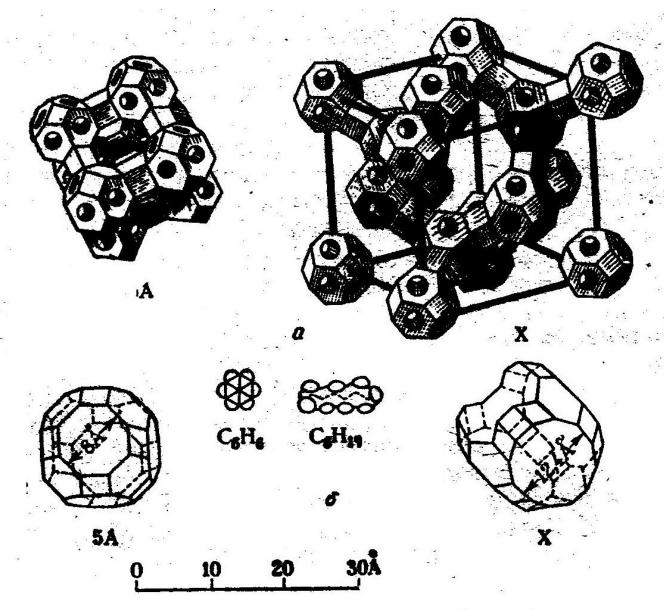
Обладают свойствами молекулярных сит

Используются как природные, так и синтетические цеолиты

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

Обладают высокой полярностью и высоким сродством к воде

Широко используются для нужд осушки различных объектов

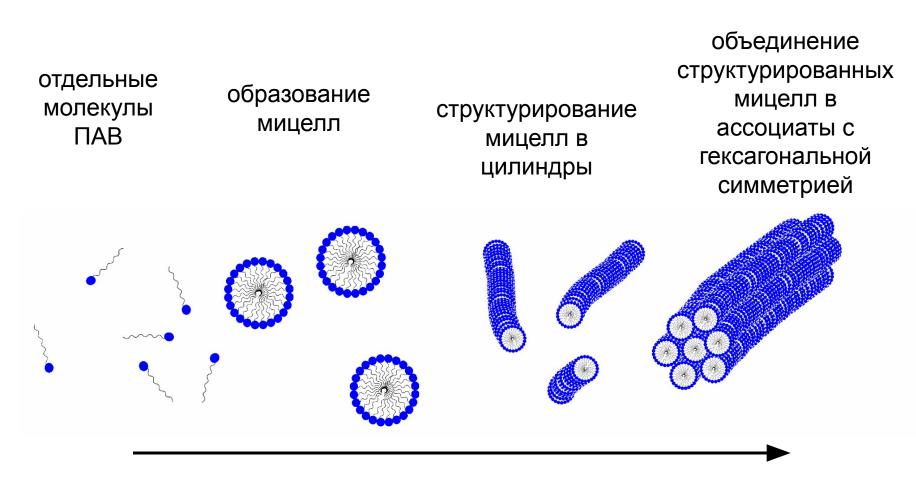


Модели решеток (a) и полостей (б) пористых кристаллов цеолитов типа A и X (фожазит).

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



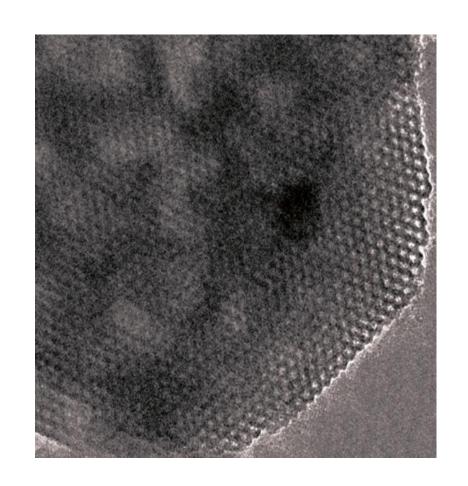
Увеличение концентрации ПАВ

MCM-41

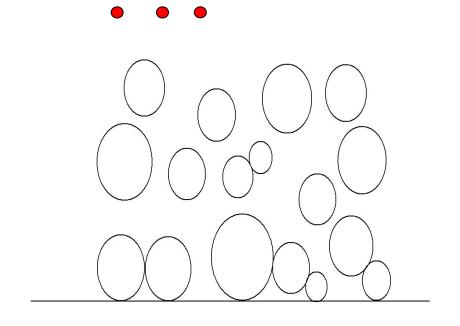
Диаметром пор=35Å

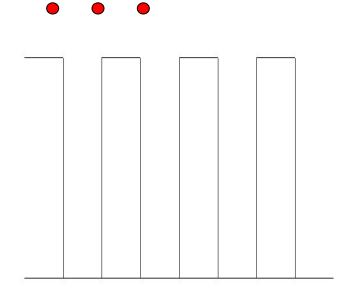
Толщиной стенки между порами≈8Å

Удельная поверхность≈1100 м²/г



РАЗЛИЧНЫЕ ПУТИ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В СОРБЕНТЕ

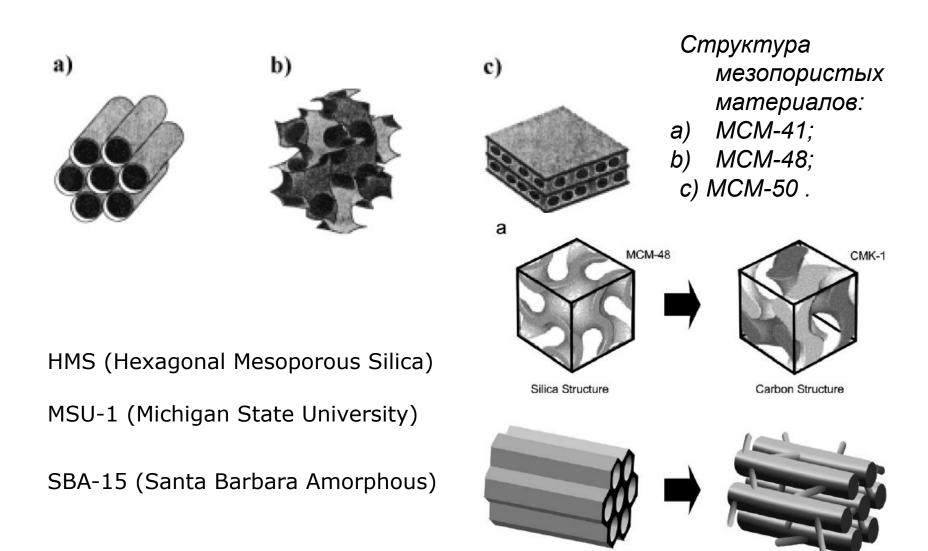




аморфный сорбент

Сорбент со структурированным поровым пространством

Разновидности мезопористых силикатов и наноуглеродных материалов



SBA-15

CMK-3