

Лекция 5

Газожидкостная хроматография (ГЖХ)

Содержание лекции

1. ГЖХ – общие сведения
2. Классификация сил взаимодействия молекул сорбента с молекулами сорбата
3. Неподвижная жидкая фаза (НЖФ)
 - 3.1. Требования к НЖФ
 - 3.2. Классификации НЖФ
 - по характеру межмолекулярных взаимодействия фаза – вещество
 - по температурному рабочему режиму
 - по полярности
4. Носители для ГЖХ
 - 4.1. Требования к твёрдым носителям
 - 4.2. Модифицирование носителей
 - 4.3. Основные типы твёрдых носителей
 - Диатомитовые носители
 - Синтетические кремнезёмные носители
 - Полимерные носители

Преимущества ГЖХ

- 1. Разделение разнообразных смесей соединений**
- 2. Симметричные пики на хроматограммах**
- 3. Большой выбор доступных жидких фаз высокой чистоты и хорошей стабильности**
- 4. Возможность изменения количества жидкой фазы на носителе**
- 5. Возможность приготовления с одной и той же фазой как аналитических, так и препаративных колонок**

Недостатки ГЖХ

Летучесть и нестабильность жидких фаз

Силы взаимодействия молекул абсорбата с молекулами абсорбента

1. Ориентационные силы (силы Кeesома)

-  Возникают при взаимодействии молекул, обладающих постоянными диполями.
-  Уменьшаются с увеличением температуры.
-  Вклад максимален при разделении полярных молекул на полярных сорбентах.

2. Индукционные силы (силы Дебая)

-  Характерны для взаимодействия молекул вещества с постоянным диполем с молекулами другого вещества, не обладающими постоянным диполем
-  Не зависит от температуры
-  Имеют место при взаимодействии между полярными и неполярными молекулами
-  Энергия взаимодействия мала по сравнению с энергией других межмолекулярных взаимодействий. Максимальный вклад 5 – 10%

3. Дисперсионные силы (силы Лондона)

 Единственный источник энергии взаимодействия при растворении неполярных соединений в неполярных растворителях.

 Не зависят от температуры.

 Наиболее распространенный вид взаимодействия.

4. Специфические силы взаимодействия

 Водородная связь

 Комплексообразование

 Донорно-акцепторное взаимодействие

Неподвижная жидкая фаза в газовой хроматографии

Требования к НЖФ

! *Подобное растворяет подобное, а противоположное разделяет*

▶ 1. Селективность

НЖФ обладает селективностью, если в процессе разделения веществ, принадлежащих к разным гомологическим рядам с одинаковой $T_{кип}$, обнаруживается существенное различие в их относительном удерживании.

Разделение будет происходить, если один компонент смеси хорошо растворяется в НФ, а другой – плохо.

Разделение соединений одного класса: наибольшим разделительным действием обладает НЖФ, отличающиеся от разделяемых соединений полярностью.

Пример: разделение полярных соединений с одинаковой $T_{кип}$ успешно проходит на малополярных силиконовых маслах и неполярных фазах на основе углеводородов (парафиновое масло, сквалан)

- 2. Малая летучесть
- 3. Химическая инертность
- 4. Термическая стабильность

Определяется двумя факторами:

- уносом НЖФ из-за процессов термического разложения или испарения;

- помехами на хроматограмме, вызванными фоном паров НФ или продуктами её разложения.

Верхний температурный предел использования: зависит от факторов, связанных с потерей НЖФ и чувствительностью детектора. Потери могут быть обусловлены:

- Физическими процессами (испарение НЖФ)
- Химическими процессами (разложение НЖФ)

! Верхний температурный предел – это такая температура, при которой в течение трёх месяцев непрерывного использования потеря НЖФ составит около 2%.

Чем выше чувствительность детектора, тем ниже верхний температурный предел использования НЖФ.

Пример: при использовании ДИП на его максимальной чувствительности верхний температурный предел использования оказывается на 50-60 °С ниже основного значения.

Нижний температурный предел использования: характеризуется величиной $T_{\text{плавл}}$ вещества, используемого в качестве НЖФ. На практике выбирают температуру на 5 – 10 °С выше $T_{\text{плавл}}$ чистого вещества.

5. Низкое давление пара при температуре колонки
6. Низкая вязкость
7. Хорошая растворимость в летучем растворителе
8. Способность к образованию плёнок
9. Способность растворять разделяемые соединения
10. Доступность

! *Подобное растворяет подобное, а противоположное разделяет*

Пример: разделение спирта R-OH и парафинового углеводорода R-H с близкими $T_{кип}$.

НЖФ: вещество с функциональной группой или парафиновый углеводород.

Классификация НЖФ по характеру межмолекулярных взаимодействий фаза-вещество

Тип	Вещество
I	Неполярные насыщенные: возможны только дисперсионные взаимодействия Апиезоны н-гексадекан Парафиновое масло Сквалан
II	Полярные с локально концентрированными отрицательными зарядами, π-связями, свободными электронными парами при атомах N и O (доноры электронов) Адипинаты Нитрилы Полифенилы Сукцинаты Эфиры полиэтиленгликоля

<i>Тип</i>	<i>Вещество</i>
III	<p>Полярные с локально концентрированными положительными и отрицательными зарядами (акцепторы и доноры электронов)</p> <p>Гликоли</p> <p>Глицерин</p> <p>Сорбит</p> <p>Полиэтиленгликоли</p>

Классификация НЖФ по температурному рабочему режиму

Органические НЖФ: до 200 °С

Кремнийорганические: до 350 °С

Группа	МДРТ*	Вещество
1	< 100 °С	Гексаметилформамид Диметилсульфофан Октадекан
2	150 – 200 °С	Полигликоли Эфиры (адипиновой, янтарной, фталевой кислот)
3	> 200 °С	Апиезоны Силиконы Силоксановые жидкости

** Минимальная допустимая рабочая температура*

Понятие полярности в хроматографии

Полярность – характеризует некоторый баланс одновременно проявляющихся сил различных типов, которые, в свою очередь, обусловлены наличием различных функциональных групп в составе НЖФ.

Относительная (условная) полярность по Роршнайдеру (P)

$P = 0$

$P = 100$

Сквала

β, β' - оксидипропионитрил

- Неполярные соединения на неполярных НЖФ разделяются в соответствии с их $T_{кип}$
- Если на неполярной НЖФ разделяются полярные и неполярные соединения с близкими $T_{кип}$, то полярные соединения удерживаются меньше;
- С увеличением полярности НЖФ увеличивается удерживание полярных соединений;
- С уменьшением полярности НЖФ время удерживания неполярных соединений увеличивается

Классификация НЖФ по полярности

<i>Полярность, %</i>	<i>Вещество</i>	<i>Что разделяют?</i>
Неполярные 0 - 20	Сквалан Апиезон	Неполярные алифатические соединения, ароматические, смеси полярных и неполярных соединений

Носители для ГЖХ

Основное назначение: прочно удерживать НЖФ и создавать большую поверхность между подвижной (газ-носитель) и НЖФ, не вступая в химические взаимодействия с анализируемыми веществами.

Требования к твёрдым носителям в ГЖХ

1. Достаточная удельная поверхность

$$1 - 3 \text{ м}^2/\text{г}$$

Плётка жидкости должна быть равномерно распределённой

2. Значительный и по возможности одинаковый диаметр пор (без микропор)

$$0.5 \cdot 10^{-3} - 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$$

> $1.5 \cdot 10^{-3}$ мм: эффективность разделения уменьшается вследствие заполнения крупных пор жидкостью. Эти места поверхности обладают меньшим соотношением «поверхность : объём», чем тонкие поры, поэтому разделяемые вещества задерживаются в жидкости → дополнительное размывание.

< $0.5 \cdot 10^{-3}$ мм: массообмен замедляется, размывание пиков увеличивается.

3. Химическая и адсорбционная инертность

Адсорбционное взаимодействие наблюдается чаще, чем химическое.

Особенно сильно это проявляется при:

- Удельной поверхности носителя $> 2 \text{ м}^2/\text{г}$ (поверхность носителя недостаточно покрыта жидкой плёнкой):
- При хроматографировании полярных веществ на неполярных жидких фазах (НЖФ вытесняется с поверхности носителя полярным веществом).

Чтобы снизить нежелательную активность, применяют различные методы химического и физического воздействия – *модифицирование носителей*.

4. Одинаковые по форме и размерам частицы

Малые размеры зёрен: эффективность возрастает, но такими частицами нельзя равномерно заполнить колонку.

Для каждого диаметра колонки существует оптимальный размер зёрен твёрдого адсорбента!

5. Способность смачиваться неподвижной фазой

6. Термостабильность

7. Механическая прочность

Модифицирование твёрдых носителей

1. Химическое модифицирование

- Промывка минеральными кислотами (кипячение с HCl , H_3PO_4).
Маркировка **N-AW**
- Промывка щелочами.
Маркировка: **N-ABW**
- Обработка хлорсиланами или силазанами.
Маркировка: **N-AB-DMCS**
- Введение алкильных групп
- Нанесение НЖФ с последующей её полимеризацией непосредственно на твёрдом носителе

2. Физическое модифицирование

- 1. Насыщение анализируемым веществом**
- 2. Нанесение сильнополярных веществ на поверхность**
- 3. Нанесение слоя смолы**
- 4. Покрытие благородными металлами**

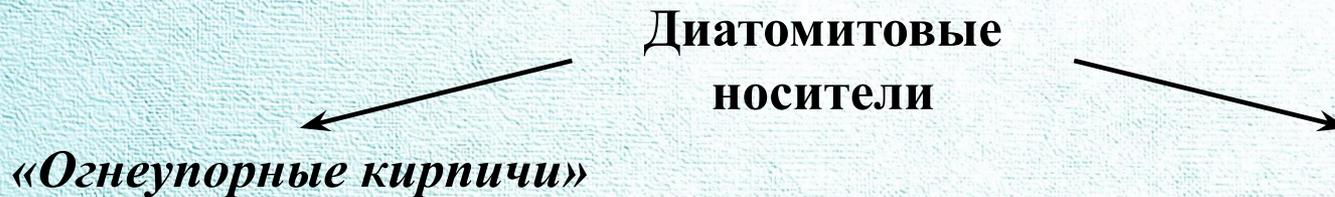
Основные типы твёрдых носителей

I. Диатомитовые носители

Диатомит: кремнезёмистая осадочная порода светло-серого цвета, более, чем на 50% состоит из панцирей диатомий и древних морских водорослей.

90% SiO_2

Остальное: Al_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , MgO , CaO , P_2O_5



- получают из природного диатомита путём прокаливания при $900\text{ }^\circ\text{C}$
 - Цвет: розовый
 - Размер пор: $0.2 - 0.4\text{ мкм}$
 - рН: $6 - 7$
- получают прокаливанием диатомита с щелочными добавками ($2 - 5\%$)
 - Цвет: белый
 - Размер пор: $8 - 90\text{ мкм}$
 - рН: $8 - 10$

Основные типы твёрдых носителей

Основные типы носителей, используемые в газовой хроматографии

1. Хромосорб

Серия	Суд, м ² /г	Адс. и катал. активность	pH	Насыпная ρ, г/см ³	Полярность разд. в-в	Мех. прочность	Загрузка НЖФ, %
W	≈ 1	Низкая	8-10	0.24-0.33	П	Низкая	15
G	≈ 0.5	Низкая	7	0.47	П	Высокая	5
P	4-5	Высокая	6.5	0.38	Н	Высокая	15
A	3	Высокая	7	0.40	П/Н	Высокая	до 25

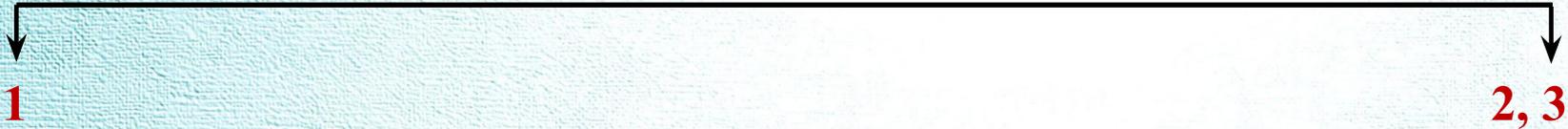
Основные типы твёрдых носителей

2. Хроматон N

1. По параметрам близок к Хемосорб W
2. Достаточно чистый с низкой каталитической активностью
3. Большая адсорбционная ёмкость
4. Небольшая механическая прочность
5. Количество наносимой НЖФ – до 5%
6. Лучшие результаты при разделении полярных соединений

Основные типы твёрдых носителей

3. Сферохром



Получение

1. Обработка диатомита K_2CO_3 и Na_2CO_3
2. Прокаливание при $900 - 950^\circ C$

Применение

Для анализа полярных соединений
основного и нейтрального типа

Получение

1. Без флюсовых добавок
2. Прокаливание при $1000 - 1100^\circ C$

Применение

Универсальный

Основные типы твёрдых носителей

4. Динохром

Получение

1. Промывка диатомита кислотой
2. Прокаливание при высокой температуре

Динохром-П



- прокаливание отмытой массы с добавкой гидроокиси натрия
- для разделения полярных соединений

Динохром-Н



- прокаливание без введения щелочного реагента
- для разделения неполярных соединений

Основные типы твёрдых носителей

II. Синтетические кремнезёмные носители

1. Макропористые силикагели

Получают на основе промышленных широкопористых силикагелей путём глубокой гидротермальной обработки в автоклаве.

При этом устраняется химическая и геометрическая неоднородность.

В зависимости от условий обработки получают носители с широким интервалом удельной поверхности и различными радиусами пор (0.045 – 0.214 мкм).

Основные типы твёрдых носителей

2. Широкопористые стёкла

Высокосиликатные стёкла с жесткой пространственной сетью соединяющихся пор.

Получают путём обработки щелочно-боросиликатных стёкол растворами кислоты и водой.

Размеры пор: от единиц до десятков тысяч Å (в зависимости от условий термической обработки, состава исходного сырья, процесса выщелачивания).

Обладают большой механической прочностью.

Основные типы твёрдых носителей

3. Аэросилогели

Получают из аэросилов (*особо чистые макропористые синтетические кремнезёмы*) путём термохимической обработки.

Можно приготовить образцы с небольшой удельной поверхностью, различными радиусами пор и сравнительно большим общим объёмом пор.

Основные типы твёрдых носителей

III. Полимерные твёрдые носители

- ! Используют для разделения смесей агрессивных соединений, веществ с высокой полярностью, водных растворов и т.д.

Особенности

1. Гидрофобная поверхность
2. Невысокая адсорбционная способность
3. Отсутствие каталитической активности

Проблемы

1. Плохая смачиваемость
2. Электризуемость
3. Невысокая прочность
4. Низкая МДРТ (165 – 200 ° С)
5. Небольшое количество наносимой НЖФ (до 10 %)

Основные типы твёрдых носителей

Полимерные носители

*На основе
политетрафторэтилена*

- Фторопласт
- Тефлон
- Флюон
- Алгофлон
- Хостафлон
- Сорэфлон
- Хромасорб Т
- Полихром

*На основе стирола и
дивинилбензола*

Полисорб -1

- Большая удельная поверхность
($\approx 250 \text{ м}^2/\text{г}$)
- Слабая специфичность

Используют для разделения газов, лёгких углеводородов, водных растворов, смесей высокополярных низкомолекулярных соединений



