



# Современные аспекты хроматографии

## Лекция на тему: Газовая хроматография

Минажева Гулшарат Салауатовна – доктор педагогических наук,  
кандидат химических наук, профессор кафедры АКХиТРЭ

**Газовая хроматография (ГХ)** – это метод разделения летучих соединений, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель). Он проходит через неподвижную фазу и обладает большой поверхностью. Такие газ-носители не взаимодействуют с определяемыми веществами и неподвижной фазой.

- **ПФ** – газ-носитель (*инертный газ: гелий, водород, аргон, азот, углекислый газ*) ;
- **НФ** – твердый сорбент с большой удельной поверхностью только для аналитических целей и только в колонке

### **Виды газовой хроматографии**

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы (НФ) различают два вида газовой

хроматографии:

1. *газо-твердофазную (газо-адсорбционную);*
2. *газо-жидкостную.*

**В газо-твердофазной (газо-адсорбционной) хроматографии** неподвижной (*стационарной*) фазой является **твердый носитель**: *силикагель, оксид алюминия, уголь, пористое стекло и др.*

**В газо-жидкостной хроматографии** (*неподвижная фаза – это жидкость, нанесенная на инертный носитель*).

Процесс разделения основан на различии в летучести и растворимости (или адсорбируемости) разделяемых компонентов. Через хроматографическую колонку быстрее движется тот компонент, растворимость (адсорбируемость) которого в НФ (неподвижной фазе) меньше, а летучесть (упругость пара) при данной температуре больше.

Газохроматическим методом могут быть проанализированы *газообразные, жидкие и твердые вещества* с молекулярной массой меньше 400 и удовлетворяющие следующим требованиям:

- летучесть (*или предварительный перевод в летучие производные*);
- инертность;
- термостабильность (до 350°C);
- легкость получения.

Для полного и быстрого разделения достаточно, чтобы давление пара было 1-4 мм рт.ст. при рабочей температуре колонки.

Более летучим считается вещество, давление паров которого выше.

То есть, более летучие вещества имеют более высокое давление паров при данной температуре, это означает, что они более активно и легче испаряются, и образуют пары.

Тем самым, они быстрее переходят из жидкой или твердой формы в газообразную.

**Количественный анализ** можно провести только в том случае:

- если вещество термостойкое,
- испаряется в дозаторе воспроизводимо,
- элюируется без разложения.

При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения.

Также, вещество **не должно**:

- образовывать устойчивых сольватов при растворении в НФ (неподвижной фазе);
- реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа.

В ГХ желательно работать с соединениями, которые легко получить с количественным выходом. Таким требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ широко используют, как серийный метод анализа органических соединений.

Методом ГХ также можно определить почти все элементы периодической системы в виде летучих комплексов.

## Газотвердофазная хроматография (ГТХ).

### Особенность метода ГТХ:

- в качестве НФ применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью ( $10-1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ );
- распределение* веществ между НФ и ПФ-ми определяется *процессом адсорбции*.

Адсорбция молекул из газовой фазы (т. е. концентрирование их на поверхности раздела твердой и газообразной фаз), происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (*дисперсионных, ориентационных, индукционных*), имеющих электростатическую природу.

Возможно также образование *водородной связи*, которое значительно уменьшается с ростом температуры.

*Комплексообразование* для селективного разделения веществ в ГТХ используют редко.

### Для аналитической практики важно:

-при постоянной температуре количество адсорбированного вещества на поверхности  $c_s$  (*surface*) было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе ( $c_m$  - *mobile*).  
Итак:  $c_s = k c_m$ , *здесь, k – константа*).

Т.е. чтобы распределение происходило в соответствии с линейной изотермой адсорбции. Каждый компонент перемещается вдоль колонки с постоянной скоростью, не зависящей от его концентрации. Разделение веществ обусловлено различной скоростью их перемещения. Поэтому в ГТХ очень важен выбор адсорбента, площадь и природа поверхности – они и обуславливают селективность (разделение) при заданной температуре.

Межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в химии и физике, определяя свойства и поведение вещества.

Выделяют три основных типа взаимодействий: *дисперсионные, ориентационные и индукционные.*

1. Дисперсионные (Лондоновские) взаимодействия:

1. Эти взаимодействия возникают благодаря временным изменениям электронного облака в молекулах.
2. Все молекулы имеют одномоментные дипольные моменты, которые могут вызывать появление дипольных моментов в соседних молекулах.
3. Дисперсионные силы возникают во всех типах молекул, даже в неметаллических, и являются самыми слабыми межмолекулярными силами.

2. Ориентационные (диполь-дипольные) взаимодействия:

1. Они возникают между молекулами, которые имеют постоянные дипольные моменты.
2. Молекулы с постоянными дипольными моментами ориентируются таким образом, чтобы их противоположные заряды притягивались друг к другу.
3. Эти взаимодействия сильнее, чем дисперсионные, и играют важную роль в свойствах многих веществ, таких как вода.

3. Индукционные (полярные) взаимодействия:

1. Эти взаимодействия возникают в результате поляризации электронных облаков в одной молекуле под воздействием другой молекулы с дипольным моментом.
2. Индукционные взаимодействия помогают объяснить свойства различных веществ, особенно в случаях, когда молекулы не имеют сильных постоянных дипольных моментов.

Каждый тип межмолекулярного взаимодействия играет свою роль в определении химических и физических свойств вещества, и их понимание имеет важное значение для различных областей науки, от химии и физики до биологии и материаловедения.

В качестве адсорбентов для ГТХ в основном используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия.

Недостатки метода ГТХ:

- неоднородность поверхности активных адсорбентов *и связанное с ним,*
- невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул.

Анализ смесей сильнополярных веществ можно проводить на геометрически и химически однородных макропористых адсорбентах.

В последние годы выпускаются адсорбенты с более или менее однородной поверхностью, такие как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты (цеолиты — большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты Са и Na из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности).

Метод ГТХ наиболее широко применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп (см. рис. 1).

Изотермы адсорбции таких молекул близки к линейным. Например, для разделения O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> с успехом применяют глинистые материалы (рис. 2).

Температуру колонки программируют для сокращения времени анализа за счет уменьшения t<sub>R</sub> высококипящих газов. Метод ГТХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами – самый быстрый и удобный способ определения воды в неорганических и органических материалах, например в растворителях.

При разделении соединений, которые сильно различаются по летучести при постоянной температуре, низкокипящие вещества элюируются быстро, высококипящие имеют большее время удерживания, их пики на хроматограмме будут ниже и шире, анализ занимает много времени.

Если же в процессе хроматографирования повышать температуру колонки (с ее программированием), то близкие по ширине пики на хроматограмме будут располагаться равномерно (*рис. 1*).

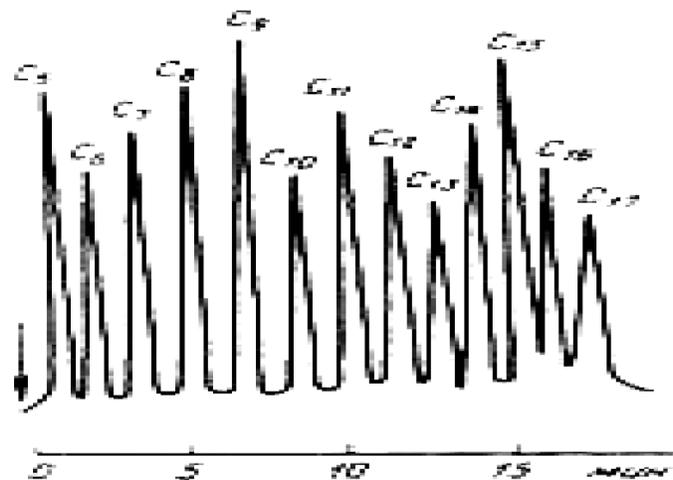


Рис. 1. Хроматограмма н-алканов C5–C17 полученная на колонке с силохромом С-80 при программировании температуры от 50 до 250 °С; скорость газа-носителя азота 2,1 мл/мин

**Газожидкостная хроматография (ГЖХ)** - в аналитической практике используется чаще. Это связано с большим разнообразием жидких НФ, что облегчает выбор селективной фазы, с линейностью изотермы распределения в более широкой области концентраций, также позволяет работать с большими пробами, и легкость получения воспроизводимую эффективность колонки.

Механизм распределения компонентов между газом-носителем и жидкой НФ основан на растворении их в жидкой фазе.

Селективность зависит от: давления пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе.

По закону Рауля, при растворении давление пара вещества над раствором  $P_i$  прямо пропорционально его коэффициенту активности  $\gamma$ , молярной доле  $N_i$  в растворе и давлению паров чистого вещества  $P_i^0$  при данной температуре:

$$P_i = \gamma N_i P_i^0$$

Таким образом, чем ниже температура кипения вещества (чем больше  $P_i^0$ ), тем слабее оно удерживается в хроматографической колонке. Если же температуры кипения веществ одинаковы, то для их разделения используют различия во взаимодействии с жидкой НФ: чем сильнее взаимодействие, тем меньше коэффициент активности и больше удерживание.

Различают жидкие фазы трех типов: 1) неполярные (*насыщенные углеводороды и др.*), 2) умеренно полярные (*сложные эфиры, нитрилы и др.*) и 3) полярные (*полигликоли, гидроксилламины и др.*).

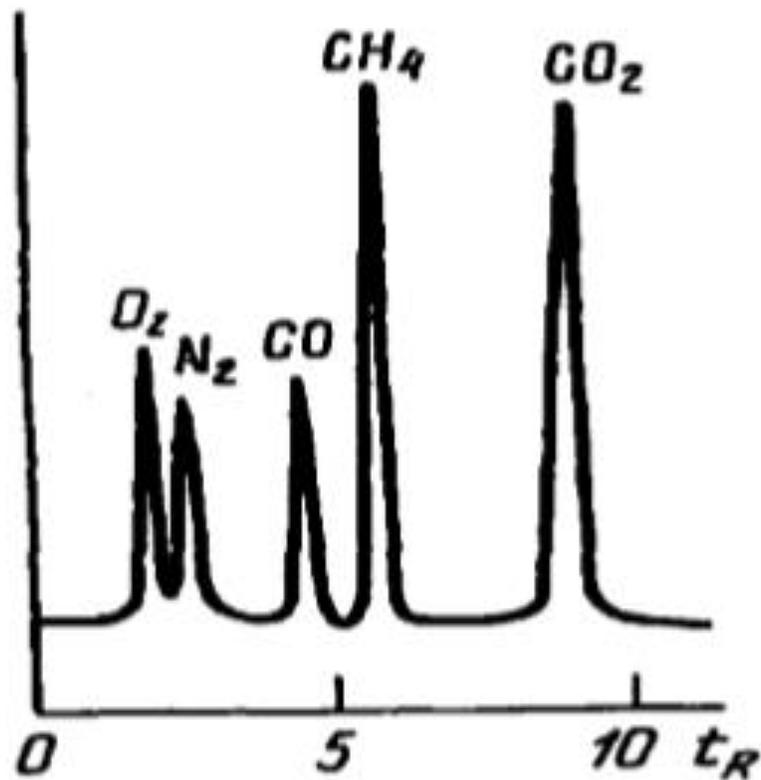


Рис. 2. Разделение неорганических газов методом газовой хроматографии на глинистом минерале сепиолите (температура колонки программируется от  $-78$  до  $70$  °C)

## Области применения газовой хроматографии.

ГХ – один из самых современных методов многокомпонентного анализа, его отличительные черты – экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т. д.). Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла – тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. При анализе сложных многокомпонентных смесей успешно применяют метод капиллярной хроматографии, поскольку число теоретических тарелок для 100м колонки достигает в этом случае 105. На рис. 3 приведена хроматограмма выхлопных газов автомобиля, полученная с использованием капиллярной колонки.

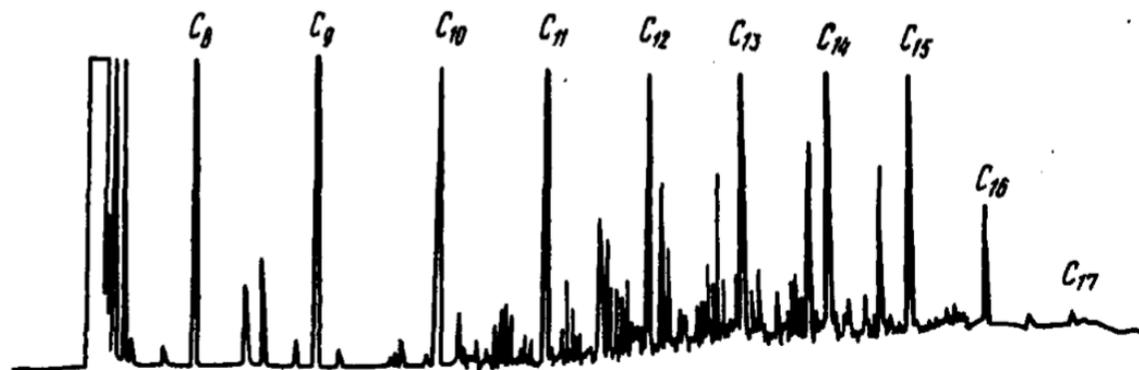


Рис. 3. Хроматограмма концентрата выхлопных газов автомобиля получена с использованием капиллярной колонки длиной 50 м; неподвижная фаза – SP-400; программирование температуры от 50 до 200 °С со скоростью 1,5 °С · мин<sup>-1</sup>

Возможности метода ГХ существенно расширяются при использовании реакционной газовой хроматографии (РГХ), вследствие того что многие нелетучие, термонеустойчивые или агрессивные вещества непосредственно перед введением в хроматографическую колонку могут быть переведены с помощью химических реакций в другие более летучие и устойчивые.

Недостатки метода РГХ связаны с появлением новых источников ошибок и возрастанием времени анализа.

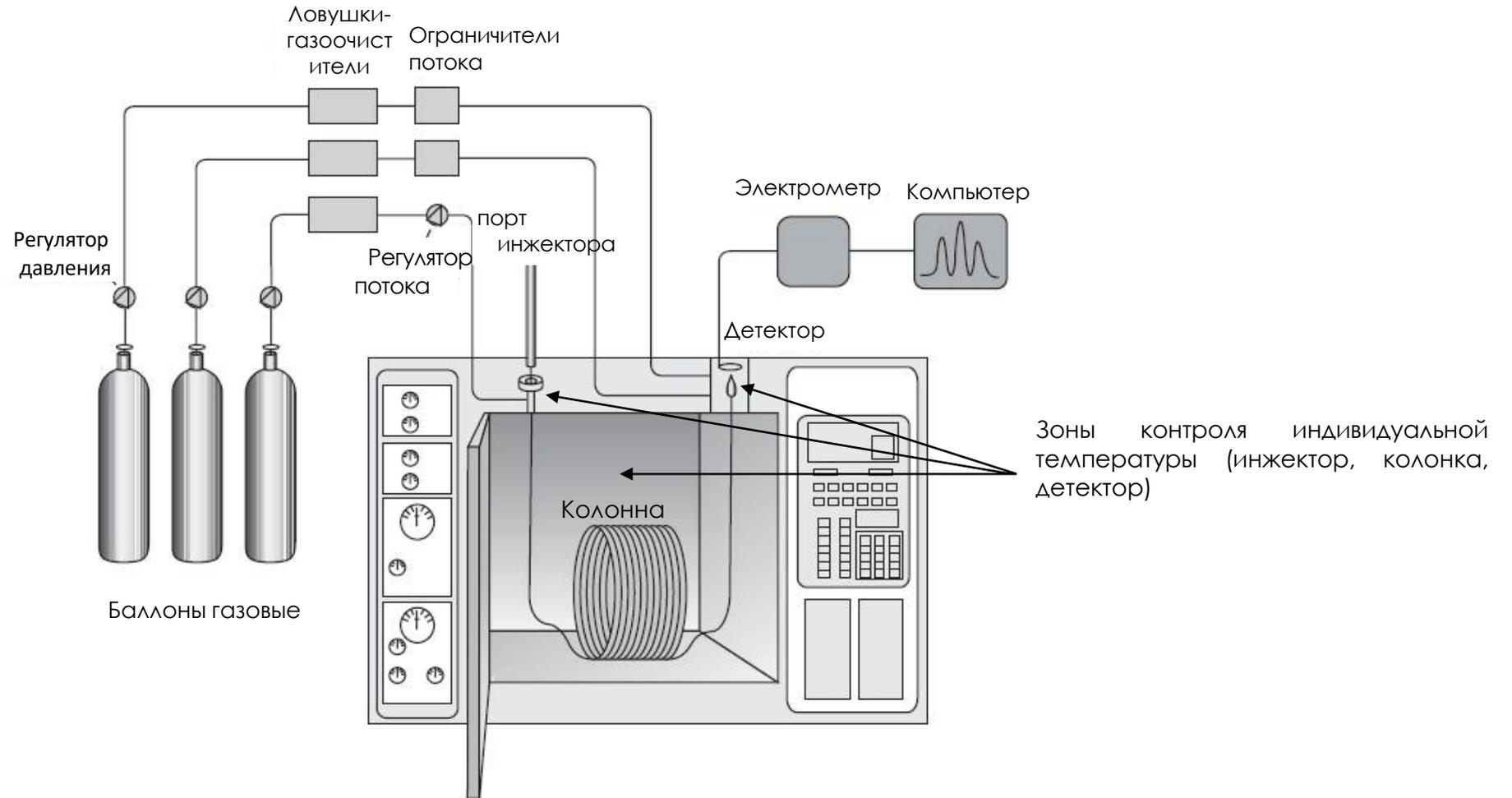
- **Достоинства газовой хроматографии**
- один из наиболее распространенных методов анализа
- неразрушающий метод анализа
- высокая разрешающая способность
- низкий предел обнаружения
- высокая чувствительность
- экспрессность
- точность
- совместимость с большим типом детекторов

Высокая разрешающая способность в ГХ относится к способности метода разделять компоненты смеси газов или жидкостей на отдельные пики с высокой степенью различия между ними. Это означает, что компоненты могут быть разделены и определены с большой точностью и чувствительностью.

Чтобы достичь высокой разрешающей способности, используются различные методы и условия хроматографии, такие как выбор подходящего типа колонки, оптимальные условия температуры, давления, скорости газа (или жидкости), а также правильный выбор детектора.

Высокая разрешающая способность в газовой хроматографии важна для анализа сложных смесей, таких как образцы окружающей среды, фармацевтические препараты, нефтепродукты и другие образцы, где точное определение компонентов играет ключевую роль.

# Устройство газохроматографической системы



# Газ-носители

Цель - перемещение молекул через колонку

- Нужно чтобы газ-носитель был чистым и инертным
- Наиболее распространенными являются He, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>
- Скорость транспортирующего газа зависит от колонки.

Скорость транспортирующего газа в ГХ зависит от нескольких факторов, включая тип колонки, ее диаметр, длину и состав заполнителя. Она важна для обеспечения равномерного прохождения анализируемых компонентов через колонку и достижения точных результатов.

## **Капиллярные колонки:**

Имеют очень маленький внутренний диаметр (*обычно меньше 0,32 мм*), что создает высокое сопротивление потоку газа. В результате скорость транспортирующего газа в капиллярной колонке обычно ниже и составляет примерно от 1 до 25 мл/мин.

Низкие скорости необходимы для обеспечения равномерного распределения анализируемых компонентов вдоль колонки и высокого разрешения разделения.

## **Заполненные колонки:**

Имеют более крупные внутренние диаметры и могут быть заполнены различными материалами, такими как пористые полимеры или твердые фазы. Из-за более широкого диаметра скорость транспортирующего газа в заполненных колонках может быть выше, чем в капиллярных, и обычно составляет от 25 до 150 мл/мин.

Более высокие скорости позволяют быстрее протекать процессу разделения, особенно для анализа более простых смесей.

В обоих случаях важно подобрать оптимальную скорость транспортирующего газа, чтобы достигнуть наилучших результатов хроматографии. Слишком высокие скорости могут привести к смешиванию компонентов и ухудшению разделения, в то время как слишком низкие скорости могут привести к длительному времени анализа и недостаточному разрешению.

**Итак, газы, используемые в газовой хроматографии, это:**

**1. Мобильная (подвижная) фаза или иначе газ-носитель** – это газ, который перемещает образец от входа (инжектора) хроматографа через всю колонку до детектора и далее на сброс;

**2. Газы поддержки** – это и вспомогательные газы, без которых невозможна работа определенных типов детекторов, и дополнительные газы, которые вводят («поддувают») в детекторы с целью повысить их чувствительность (поддувочный газ).

Газ-носитель должен быть инертен по отношению к компонентам исследуемой смеси. Все, что от него требуется это перенести в аналитические зоны или полосы от входа хроматографа через колонку и подать на датчик.

Требования к чистоте газа зависят от выполняемой им функции, чувствительности анализа и от типа детектора.

*Приведем примеры.*

- Примесь кислорода в газе-носителе вредна, поскольку сокращает срок службы колонки за счет постоянного окисления фазы, но при этом, этот же кислород в составе вспомогательного газа для пламенно-ионизационного детектора не повлияет на его чувствительность.

- Примеси летучих галоидоуглеродов на уровне 1 ppb во вспомогательном газе совершенно незаметны для пламенно-ионизационного детектора (ПИД, *FID - flame ionization detector*), но в значительной степени влияют на сигнал электронно-захватного детектора (ЭЗД, *ECD - electronic capture detector*).

- Напротив, следовые количества летучих углеводородов оказывают влияние на ПИД, но не на ЭЗД.

- Примеси же углеводородов на уровне 1 ppm в газе-носителе незначительно влияют на процесс пламенно-ионизационного детектирования при условии значительного количества аналита на колонке и не приводят к ослаблению сигнала датчика.

Галоидоуглероды - это класс органических соединений, которые содержат атомы углерода и один или более атомов галогенов (*фтора, хлора, брома или йода*) в их молекуле.

Эти соединения имеют различные применения в промышленности, научных исследованиях, медицине и других областях.

Примеры галоидоуглеродов включают в себя *хлорфторуглероды, такие как фреоны (CFC) и галон, хлорированные растворители, такие как хлороформ и трихлорметан, бромированные соединения, такие как бромометан, и другие.*

Галоидоуглероды могут быть использованы как реагенты в органическом синтезе, а также в производстве пластмасс, огнезащитных материалов, лекарственных препаратов, средств для борьбы с вредителями и в других отраслях промышленности.

Однако некоторые галоидоуглероды, такие как CFC, имеют потенциально вредное воздействие на окружающую среду, так как они могут разрушать озоновый слой в стратосфере.

Рос, хим. ж. (Ж. Рос, хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. XLVII, No 1

УДК 541.183

Роль газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии

В. Г. Берёзкин

Несколько типичных высказываний хроматографистов о роли газа-носителя «Роль подвижной фазы в газовой хроматографии ограничена перемещением хроматографируемого вещества вдоль колонки» [24] «Подвижная фаза в газовой хроматографии в общем рассматривается как инертная фаза в том смысле, что она не реагирует химически с анализируемым образцом или неподвижной фазой, а также не влияет на сорбционно-десорбционные или распределительные процессы, которые происходят в колонке. Выбор газа-носителя не влияет на селективность» [25]. «Относительные характеристики удерживания имеют большое значение (главным образом) в газовой хроматографии, где фазовое равновесие по существу зависит только от свойств неподвижной фазы» [26]. Приведенные выше высказывания относятся к условиям обычной (традиционной) аналитической газовой хроматографии, которая реализуется при невысоком давлении, когда среднее давление газа-носителя в колонке не превышает 5,0 атм. В последнее десятилетие в результате систематических исследований, проведенных в лаборатории хроматографии Института нефтехимического синтеза РАН, было установлено, что природа газа-носителя и его давление заметно влияют на относительные величины удерживания хроматографируемых органических соединений даже при использовании таких квази идеальных газов, как гелий, водород, азот. Полученные результаты убедительно показали ограниченность распространенного ранее мнения об отсутствии заметной роли газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии.

24. Ravindranath B. Principles and Practice of Chromatography. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1989.

25. We C.F., Schuette S.A. Contemporary Practice of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984.

26. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. Под ред. М. Крейчи, Я. Паю-рек, Р. Комерс. М.: Мир, 1993.

*(продолжение статьи)*

Газ-носитель в газовой хроматографии влияет на величины относительного удерживания. Установлено, что относительные величины удерживания линейно зависят от природы среднего давления газа-носителя в колонке. Следовательно, газ-носитель является важным экспериментальным фактором воздействия на удерживание сорбатов.

Согласно разработанной авторами теории хроматографической константой сорбата является предельная величина относительного удерживания, экстраполированная к нулевому давлению газа-носителя, а не традиционно используемая величина относительного удерживания. По степени влияния газов-носителей на относительные величины удерживания они образуют следующий ряд: гелий < водород < азот < диоксид углерода, который коррелирует с их физико-химическими свойствами, отражающими степень отклонения газов от идеальности.

Раскрытие активной роли газа-носителя в хроматографическом процессе имеет важное практическое значение. Так, выявленный эффект влияния природы газа-носителя открывает новые возможности для улучшения разделения в газовой хроматографии. Предложен новый вариант газовой хроматографии (кислотно-основная хроматография), основанный на использовании химических взаимодействий между сорбатом и газом-носителем в неподвижной жидкой фазе.

# Введение образца ГХ

Прямая колонка - для термолабильных соединений

(*термолабильные* – вещества, разрушающиеся и теряющие фармакологическую активность под действием высоких температур)

С разделением потока / без разделения - классический метод

(Разница в режимах заключается в типе используемого детектора и способе обработки данных для анализа компонентов образца).

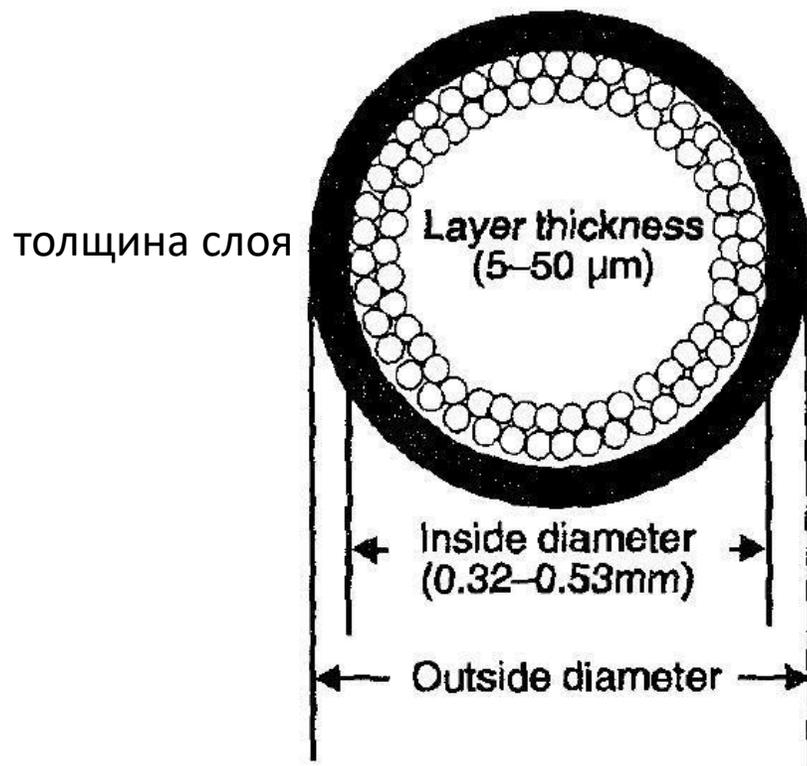
Программируемое испарение - самый гибкий метод

Только газообразные и жидкие образцы могут быть исследованы в ГХ

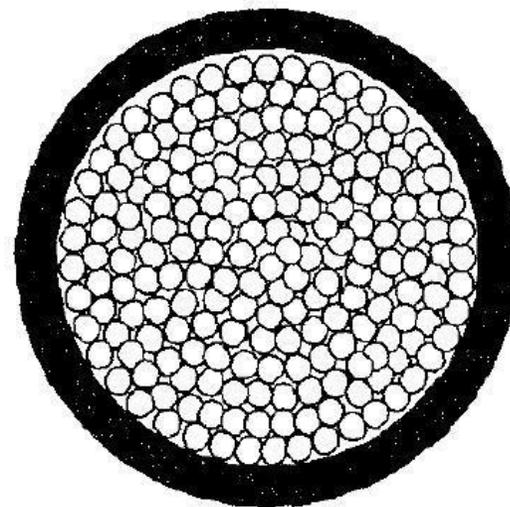
Все твердые и грязные образцы требуют подготовки проб

# КОЛОНКА

Porous layer open tubular column (PLOT)

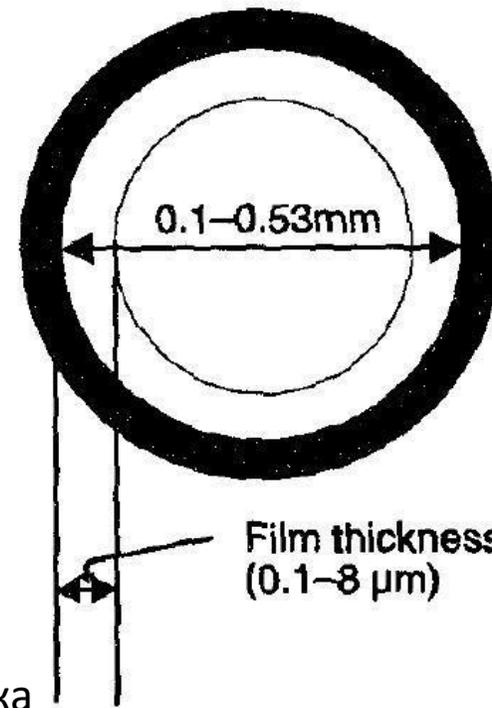


Packed capillary column  
(diam < 1mm)



насадочная капиллярная колонка

Wall coated open tubular column (WCOT)



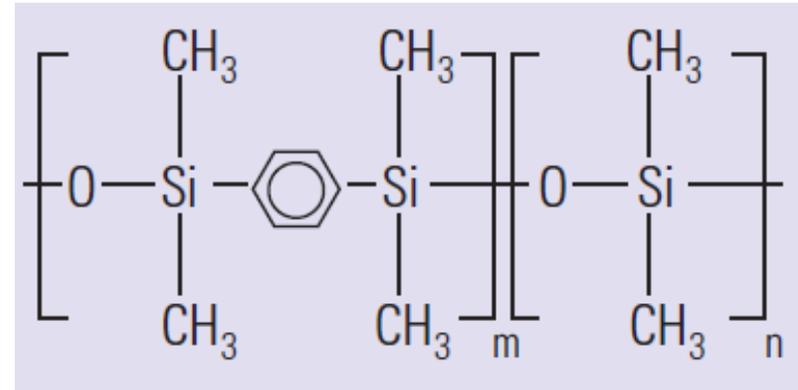
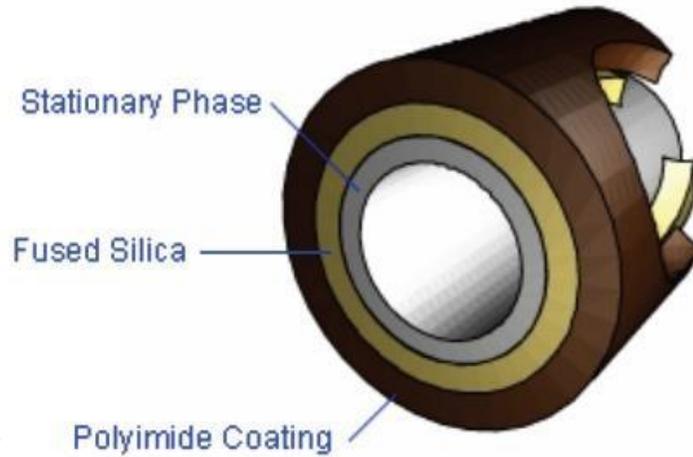
открытая трубчатая колонна с облицовкой стен

открытая трубчатая колонна с пористым слоем

# Капиллярные колонки

плавленый кварц

полиимидное покрытие



Стационарные фазы :

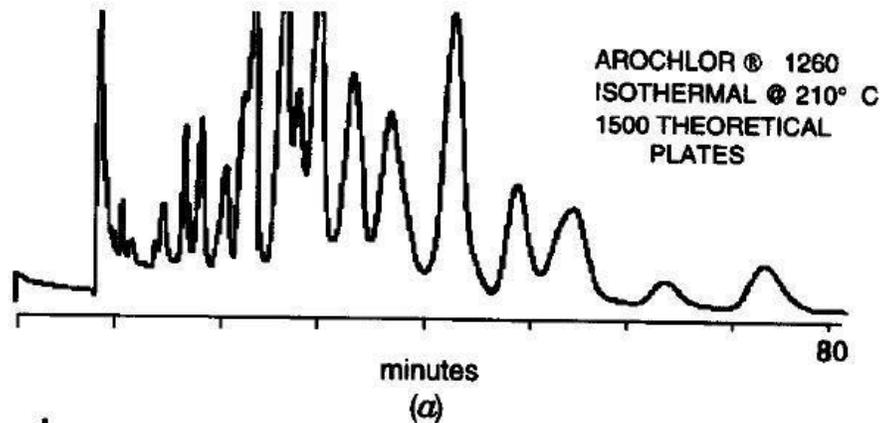
Полимеры, отличающиеся по полярности

Чаще всего используются полидиметилсилоксан (неполярный) и полиэтиленгликоль (полярный).

Для приготовления средней полярной фазы в состав ПДМС включаются ароматические и другие функциональные группы.

# Сравнение колонок с покрытием и капиллярных колонок

## Packed Column



- Packed Column

- Lower resolution
- Fewer peaks (16)
- Fewer plates

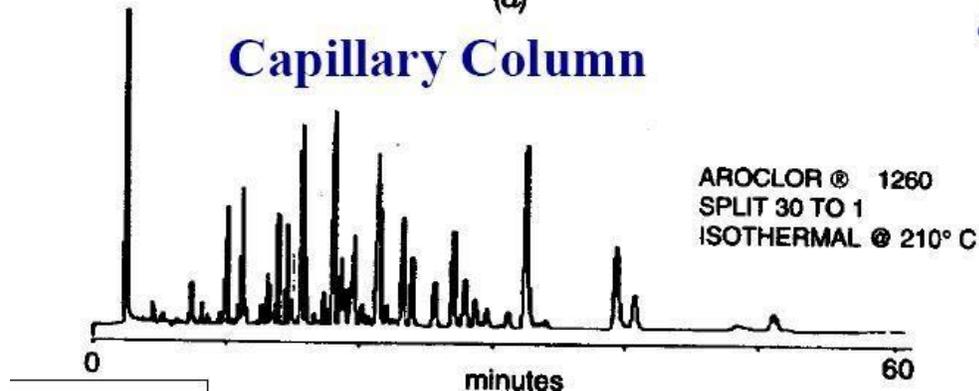
Насадочная колонка

более низкое разрешение

меньше пиков

меньше тарелок

## Capillary Column



- Capillary Column

- Small sample needed
- Better resolution
- More peaks
- Faster Analysis

Капиллярная колонка

требуется небольшая выборка

лучшее разрешение

больше пиков

более быстрый анализ

# ОСНОВНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

- Теплопроводность (thermal conductivity, TCD)
- Ионизация пламени(flame ionization, FID)
- Азотно-фосфорная (nitrogen phosphorus, NPD)
- Электронный захват (electron capture, ECD)
- Фотоионизация (photo ionization, PID)
- Инфракрасный(infrared, IR)
- Масс-спектрометрический (mass spectrometric, MSD)

# Сравнение детекторов

Детектор	Вид	Сортировка анализируемых образцов	Чувствительность	Линейный диапазон
FID	Универсальный	-	10 pg C	10 <sup>7</sup>
ECD	Сорт	Галогенированные соединения	0,2 pg Cl	10 <sup>4</sup>
NPD	Сорт	Соединения азота и фосфора	1 pg N, 5 pg P	10 <sup>4</sup>
PID	Сорт	Ароматические углеводороды		10 <sup>7</sup>
IR	Сорт	Любые ИК поглощающие соединения	1 ng	10 <sup>3</sup>
MSD	Сорт	Характерные ионы	1 pg	10 <sup>5</sup>



**ВОПРОСЫ ???**