

В. А. Винарский

ХРОМАТОГРАФИЯ

Курс лекций в двух частях

Часть 1. Газовая хроматография

Винарский В.А. Хроматография [Электронный ресурс]: Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. — Электрон. текст. дан. (4,1 Мб). — Мн.: Научно-методический центр «Электронная книга БГУ», 2003. — Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf> . — Электрон. версия печ. публикации, 2002. — PDF формат, версия 1.4 . — Систем. требования: Adobe Acrobat 5.0 и выше.— № гос. регистрации 1200300210.

МИНСК

Научно-методический центр «Электронная книга БГУ»

2003

© Винарский В. А., 2003

© Научно-методический центр
«Электронная книга БГУ», 2003

www.elbook.bsu.by

В. А. Винарский

ХРОМАТОГРАФИЯ

Курс лекций в двух частях

Часть 1. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

МИНСК
БГУ
2002

УДК 543.544(075.8)
ББК 24.4я73
В48

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор С. А. Мечковский;
доктор химических наук, профессор А. Л. Перцовский

*Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Белорусского государственного университета*

Винарский В. А.
В48 Хроматография: Курс лекций: В 2 ч. Ч. 1. Газовая хромато-
графия / В. А. Винарский. – Мн.: БГУ, 2002. – 192 с.
ISBN 985-445-690-0 (ч. 1).

В первой части курса лекций изложены теория газовой хроматографии, области ее применения, варианты метода, аппаратура. Рассмотрены вопросы влияния различных факторов на четкость хроматографического разделения. Приведены методы идентификации компонентов анализируемых смесей, приемы количественного анализа.

Пособие предназначено для студентов, специализирующихся на кафедре аналитической химии.

УДК 543.544(075.8)
ББК 24.4я73

ISBN 985-445-690-0 (ч. 1)
ISBN 985-445-689-7

© Винарский В. А., 2002
© БГУ, 2002

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ	6
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	12
3. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	14
3.1. ВАРИАНТЫ МЕТОДА	15
3.2. ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА.....	15
4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ.....	27
5. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	31
6. ПАРАМЕТРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ЭФФЕКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ.....	37
6.1. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ РАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ	37
6.2. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ	38
6.3. КОЭФФИЦИЕНТ ЕМКОСТИ КОЛОНКИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПАРАМЕТРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ	41
6.4. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЛЕТУЧЕСТИ ВЕЩЕСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ.....	42
6.5. СТЕПЕНЬ РАЗДЕЛЕНИЯ И ЕЕ СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ	43
7. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ.....	45
7.1. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАСАДОЧНОЙ КОЛОНКИ В ВАРИАНТЕ ГАЗО- ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	45
7.2. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА НАСАДКИ	48
7.3. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК.....	50
7.4. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ	52
8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ	54
8.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ	54
8.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ.....	55
8.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕПЕНЬРАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ	57
8.4. РАЗДЕЛЕНИЕ С ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ	58
9. ДЕТЕКТОРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	61

9.1. НАЗНАЧЕНИЕ, ТРЕБОВАНИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ.....	61
9.2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДЕТЕКТОРА. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ	64
9.3. ЛИНЕЙНОСТЬ ДЕТЕКТОРА	67
9.4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕТЕКТОРА	67
9.5. ДЕТЕКТОРЫ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ	68
9.6. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР	76
9.7. ДЕТЕКТОР ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА.....	82
9.8. ДЕТЕКТОР ИОНИЗАЦИОННО-РЕЗОНАНСНЫЙ.....	85
9.9. ТЕРМОИОННЫЙ ДЕТЕКТОР.....	85
10. КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	90
10.1. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИВЕДЕННЫХ В ЛИТЕРАТУРЕ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ	91
10.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ.....	94
10.3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПО ЭТАЛОННЫМ ВЕЩЕСТВАМ	97
10.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ДЕТЕКТОРОВ	97
10.5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	98
10.6. НЕХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ	99
11. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	100
11.1. ПАРАМЕТРЫ ПИКА КАК ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА	100
11.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОЩАДИ ПИКА	105
11.3. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	106
12. ГАЗО-АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	111
12.1. СИЛЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ОБРАЗОВАНИИ АДСОРБЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ.....	111
12.2. КЛАССИФИКАЦИЯ РАЗДЕЛЯЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СПОСОБНОСТИ К РАЗЛИЧНЫМ ТИПАМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.....	113
12.3. АДСОРБЕНТЫ В ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	115
12.4. ВАЖНЕЙШИЕ АДСОРБЕНТЫ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ СВОЙСТВ	117
12.5. ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ К ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	123
12.6. ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	130
13. ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	132
13.1. НОСИТЕЛЬ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ. ВЛИЯНИЕ ЕГО СВОЙСТВ НА РАЗДЕЛЕНИЕ	132
13.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ.....	136

13.3. НЕПОДВИЖНАЯ ЖИДКАЯ ФАЗА.....	141
13.4. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ.....	146
13.5. ВАЖНЕЙШИЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ	153
14. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОЛОНОК.....	159
14.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК	159
14.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК	162
14.3. КОЛОНКИ С ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫМИ ФАЗАМИ.....	163
14.4. ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	167
ЛИТЕРАТУРА.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Хроматография – это обширная область физико-химических методов анализа, которая занимается разработкой методов разделения сложных по составу многокомпонентных смесей.

Характерными *особенностями* любых хроматографических методов являются следующие:

- *Высокая разрешающая способность* процесса разделения, обусловленная высокой эффективностью процесса, дающая возможность разделения даже близких по природе, структуре и свойствам веществ. Этим, во многом, объясняется широкое распространение хроматографии в различных областях научных исследований, в лабораторной практике, промышленности. Те разделения, которые до применения хроматографических методов не могли быть осуществлены, стали легко осуществимы после их появления. Сюда относятся, например, разделение смесей аминокислот на индивидуальные компоненты, разделение смесей углеводов на индивидуальные вещества, разделение смесей редкоземельных элементов на отдельные элементы, выделение ферментов в чистом виде и многие другие разделения.
- *Мягкие условия разделения.* Можно сравнить процесс хроматографического разделения смесей с процессом разделения сложных смесей методом перегонки, но если обычная перегонка осуществляется, как правило, в достаточно жестких условиях (высокая температура, глубокое вакуумирование), то хроматографические разделения осуществляются, как правило, в очень мягких условиях (при атмосферном давлении, при обычных температурах).

Перечислим *основные задачи*, которые могут быть решены с помощью хроматографических методов:

- *Разделение* многокомпонентных по составу смесей на индивидуальные компоненты, т.е. по существу это качественный и количественный анализ сложных смесей веществ.
- *Концентрирование* веществ из их очень разбавленных растворов. Цели здесь могут быть самые разные: хроматографические методы позволяют сконцентрировать уран, содержащийся в природных рудах в десятых, а то и сотых долях процента; сконцентрировать радий, содержащийся в природных водах в концентрациях 10^{-5} – 10^{-6} г-атом/л. Может стоять задача извлечения ценных металлов (серебра, золота, платины) из разбавленных технологических растворов (гидрометаллургия) или производственных сточных вод (вопросы экологии).
- *Очистка технических продуктов*, доведение этих продуктов до заданной степени химической чистоты, получение чистых химических реактивов.
- *Проверка вещества на однородность*, на чистоту, т.е. идентификация вещества, доказательство того, что оно соответствует данной химической формуле.
- *Контроль различных производств* методами хроматографии.

1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ

История возникновения хроматографии как науки относится к 1903 году, когда в трудах Варшавского университета появилась программная статья русского ученого *Михаила Семеновича Цвета* “О новой категории адсорбционных явлений и их применению к биохимическому анализу”. Как оказалось впоследствии, именно в этой работе впервые были изложены основы хроматографического метода.

Михаил Семенович Цвет был ботаником-биохимиком с широкими чисто химическими интересами.

Родился М. С. Цвет 14 мая 1872 года в небольшом итальянском городе Асти. Мать его – итальянка Мария Де Дороцца – приемная дочь в семье известных русских писателей Жемчужниковых (участников группы русских писателей, публиковавшихся под псевдонимом Козьма Прутков). Отец – Семен Николаевич Цвет, уроженец г. Чернигова – видный государственный служащий.

Образование М. С. Цвет получил в Швейцарии. Он окончил Женевский университет, в нем начал свои научные исследования и в 24-летнем возрасте, в 1896 году, получил степень доктора ботаники.

В 1900 году М. С. Цвет переезжает в Россию, где начинает работать в Петербурге в Ботанической лаборатории Академии Наук. Здесь ему приходится вновь защищать сначала магистерскую диссертацию (в Казанском университете в 1902 году), затем, после переезда в ноябре 1902 года в Варшаву, защищать докторскую диссертацию в Варшавском университете в 1910 году.

В Варшаве М. С. Цвет работал до 1916 года: с 1902 до 1908 года в Варшавском университете, а с 1908 года – в Варшавском политехническом институте.

В период 1916–1918 гг. М. С. Цвет работает сначала в Москве, затем в Нижнем Новгороде и, наконец, в Тарту.

Умер М. С. Цвет в Воронеже 26 июня 1919 года, был похоронен на кладбище Алексеевского монастыря, полностью разрушенного в годы II мировой войны.

Вернемся, однако, к научной деятельности М. С. Цвета. Одним из основных научных вопросов, которым он занимался, был вопрос выяснения состава хлорофилла. М. С. Цвет понимал, что хлорофилл, окрашивающий листья растений в зеленый цвет, – сложное вещество, многокомпонентная смесь, состоящая из целого ряда пигментов, и поставил перед собой задачу – выделить пигменты в виде индивидуальных веществ.

Вкратце опыты М. С. Цвета заключались в следующем. Из зеленых сухих листьев с помощью петролейного эфира, или толуола, он экстрагировал хлорофилл, и затем часть этого экстракта (окрашенного в интенсивно зеленый цвет) он вводил в верхнюю часть стеклянной трубки, плотно набитой зернами твердого адсорбента. В качестве адсорбентов М. С. Цвет использовал минеральные соли (всего он обследовал адсорбционные свойства 126 солей).

Введенная проба впитывалась зернами адсорбента и образовывала в верхней части трубки окрашенную в зеленый цвет зону (рис. 1 а).

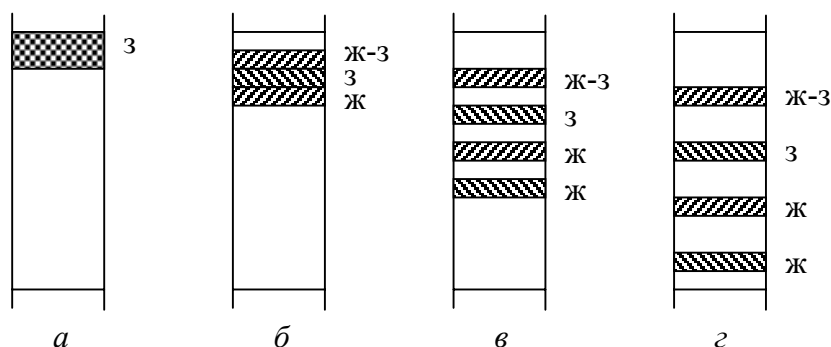


Рис. 1. Схема процесса разделения пигментов, входящих в состав хлорофилла

Затем М. С. Цвет промывал колонку чистым растворителем, чистым петролейным эфиром. При этом через некоторое время наблюдалось весьма интересное явление: по высоте трубки появлялись отдельно расположенные окрашенные зоны, расстояние между которыми увеличивалось по мере прибавления новых объемов чистого растворителя (рис. 1 б, в, г).

Ниже всего находилась зона, окрашенная в интенсивно желтый цвет, несколько выше зона, также окрашенная в желтый цвет, гораздо выше – полоса, окрашенная в зеленый цвет и еще выше – полоса, окрашенная в желто-зеленый цвет.

М. С. Цвет предположил, что эти зоны соответствуют индивидуальным пигментам, разрезал стеклянную трубку так, чтобы отделить зону одну от другой, выталкивал адсорбент, экстрагировал пигменты и исследовал их свойства. Он установил, что ниже всего уходящая зона – каротин, вещество, окрашивающее морковный сок в желтый цвет, выше располагается пигмент ксантофилл, еще выше находятся пигмент хлорофилл-А и пигмент хлорофилл-В.

Таким образом, М. С. Цвету удалось открыть явление разделения сложной по составу смеси на индивидуальные компоненты.

Однако заслуга М. С. Цвета заключается не только, да и не столько в этом открытии, как в том, что он правильно понял физическую суть происходящих при этом явлений.

На поверхности адсорбента действуют поверхностные силы и при контакте компонентов анализируемой пробы с поверхностью адсорбента молекулы всех соединений, находящихся в пробе, образуют адсорбционные связи, прочность которых обусловлена природой (свойствами) молекул данного сорта. Поскольку природа разделяемых молекул различна, различной будет и прочность образуемых ими адсорбционных связей в наблюдаемой смешанной окрашенной зоне в верхней части колонки.

При этом уже при вводе пробы имеет место конкуренция компонентов, входящих в ее состав, за адсорбционные центры. Это приводит к тому, что уже

в верхнем слое адсорбента сильнее адсорбирующиеся молекулы будут вытеснять ранее слабее адсорбированные молекулы. Таким образом, уже в процессе ввода пробы ее компоненты рассортировываются по высоте колонки в соответствии с величинами их адсорбируемости.

Прибавление подвижного растворителя приводит к разрушению образовавшихся адсорбционных связей, поскольку концентрация подвижного растворителя во много раз больше концентрации компонентов в пробе, и по закону действующих масс адсорбционное равновесие сдвигается в сторону интенсивного протекания процесса десорбции этих компонентов с поверхности адсорбента и перехода их в подвижный растворитель.

При этом, поскольку скорость десорбции связана с величиной прочности адсорбционных связей, те молекулы, которые образуют очень слабые адсорбционные связи, достаточно быстро переходят в подвижный растворитель, а молекулы, образующие достаточно прочные адсорбционные связи характеризуются меньшей скоростью перехода в подвижный растворитель. Десорбированные молекулы переносятся подвижным растворителем вниз по колонке, и вновь адсорбируются из подвижного растворителя на поверхности новых зерен адсорбента, и затем опять десорбируются под действием новых молекул подвижного растворителя.

Таким образом, по мере пропускания подвижного растворителя в объеме колонки очень большое число раз (тысячи, десятки тысяч) повторяется один и тот же процесс – процесс адсорбции молекул разделяемой смеси на поверхности адсорбента и их десорбции в подвижный растворитель, и, вследствие многократного повторения этого процесса, те компоненты, которые образуют менее прочные адсорбционные связи перемещаются по колонке с большей скоростью, чем компоненты, образующие более прочные адсорбционные связи, результатом чего и является разделение смеси на отдельно располагающиеся по высоте колонки зоны, соответствующие индивидуальным компонентам анализируемой смеси.

В своей статье М. С. Цвет пишет: “Адсорбент, который был насыщен одним веществом, все еще способен поглощать и связывать некоторое количество другого вещества. В то же время может происходить и замещение, например, ксантофиллы частично вытесняются из адсорбционных слоев хлорофиллинами, но не наоборот.

Существует некоторая адсорбционная последовательность, в соответствии с которой вещества вытесняют друг друга. На этом и основано следующее важное положение. Если раствор хлорофилла в петролейном эфире фильтровать через колонку адсорбента (я применяю главным образом карбонат кальция, плотно набитый в стеклянной трубке), то пигменты разделяются согласно своей адсорбционной последовательности сверху донизу колонки, образуя различно окрашенные зоны, т.к. более сильно адсорбируемые пигменты вытесняют более слабо адсорбируемые и заставляют их двигаться дальше вниз.

Это разделение становится фактически полным, если после введения раствора пигментов пропустить через адсорбционную колонку ток чистого

растворителя. Подобно световым лучам спектра различные компоненты сложного пигмента равномерно распределяются друг за другом в объеме колонки и становятся доступными качественным и количественным испытаниям.

Такой расцвеченный препарат я назвал хроматограммом, а соответствующий метод анализа – хроматографическим анализом”.

Таким образом, М. С. Цвет не только открыл само явление разделения, правильно понял физический смысл происходящих процессов, но даже предложил и терминологию, которая сохранилась до настоящего времени.

Более того, М. С. Цвет прекрасно понимал, что открытый им метод успешно применим не только для разделения смесей окрашенных соединений, но и для разделения смесей бесцветных веществ, т.е. понимал универсальность этого метода.

Он пишет: “Конечно, описанные адсорбционные явления наблюдаются не только в случае окрашенных пигментов хлорофилла. Можно предполагать, что все виды окрашенных и бесцветных веществ подчиняются тем же законам”.

В настоящее время заслуги М. С. Цвета признаны во всем мире.

Та хроматография, которую открыл М. С. Цвет, классифицируется по принятой классификации как адсорбционная хроматография или молекулярная хроматография. Однако, по существу, М. С. Цвет является первооткрывателем всей хроматографии, поскольку то, что начало развиваться потом, произошло на основе именно этих работ

М. С. Цвета.

Как развивались события в научном мире после работ М. С. Цвета? Хроматографию сначала использовали очень редко, она появилась слишком рано и в то время еще не могла быть понята и принята по достоинству. Из истории развития науки хорошо известно, что значение выдающихся открытий далеко не всегда осознается сразу. Во многих случаях дальнейшее развитие начинается только после значительного промежутка времени. Протяженность такого скрытого периода является как бы мерой того, насколько человек, сделавший открытие, опередил своих современников.

Скрытый период развития хроматографии окончился в 1931 году, после того, как Э. Ледерер, прочитав сделанный Г. Вильштетером рукописный перевод книги М. С. Цвета на немецкий язык, провел хроматографическое разделение каротинов. С этого времени хроматография и стала широко использоваться в ботанических и биохимических лабораториях:

1. В 1938 году в Харьковском химико-фармацевтическом институте *Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер* разработали основы метода *хроматографии в тонких слоях*.

2. В 1940 году *А. Мартин и Д. Синг* открыли вариант *жидкостной распределительной хроматографии* на примере разделения ацетильных производных аминокислот на колонке, заполненной силикагелем, насыщенным водой, с использованием хлороформа в качестве подвижного растворителя.

Тогда же было отмечено, что в качестве подвижной фазы может быть использована не только жидкость, но и газ.

Эти же ученые предложили осуществлять разделение производных аминокислот на смоченной водой бумаге с бутанолом в качестве подвижной фазы.

Было установлено, что в основе разделения веществ методом распределительной хроматографии лежит закон распределения, а не адсорбционные явления, как в случае Цветовой хроматографии.

Действительно, если имеем две жидкие, не смешивающиеся друг с другом фазы (например, вода-толуол, вода-бензол), и в одну из фаз ввести исследуемое соединение и тщательно перемешать фазы, то через некоторое время устанавливается равновесие распределения исследуемого соединения между фазами, которое описывается законом распределения.

Теперь, если одну из фаз этой системы сделать неподвижной (например, закрепить на твердом носителе), заполнить этой фазой колонку и пропускать через колонку другую, не смешивающуюся с первой фазу, то при вводе в колонку смеси веществ они будут распределяться между фазами в соответствии с величинами коэффициентов распределения исследуемых соединений в данной системе фаз.

Тогда при многократном повторении по высоте колонки процесса перехода исследуемых соединений из одной фазы в другую, те вещества, которые лучше растворяются в подвижной фазе, будут перемещаться по колонке с большей скоростью, чем вещества, лучше растворяющиеся в неподвижной фазе, в результате чего и осуществляется процесс разделения.

За открытие распределительного варианта хроматографии А. Мартин и Д. Синг в 1952 году получили Нобелевскую премию.

3. В этот же период времени были синтезированы синтетические ионообменные смолы, с использованием которых выполнены исследования, ставшие основой *ионообменной хроматографии*.

В отличие от хроматографии М. С. Цвета и распределительной хроматографии ионообменная хроматография основана на химической реакции, реакции ионного обмена. Разделение смеси ионов осуществляется вследствие различной величины химического сродства каждого из ионов к неподвижной фазе – ионообменнику.

4. В 1952–1953 годах *А. Мартин и Д. Синг* осуществили вариант *газовой распределительной хроматографии*.

5. Исключительное значение для развития хроматографии имело создание в 1956 году *М. Голеем* варианта высокоэффективной *капиллярной газовой хроматографии*.

6. В 1962 году *М. Порат и Д. Флодин* создали вариант *ситовой хроматографии* и применили его для разделения высокомолекулярных соединений.

7. С середины 70-х годов начинается период интенсивного развития *высокоэффективной жидкостной хроматографии*.

8. С середины 80-х годов получили развитие практическое использование *флюидной хроматографии* и полная компьютеризация всего хроматографического процесса.

Из приведенного материала видно, что каждый вид хроматографии основан на отдельном, особом физическом процессе. Возникает вопрос, на каком основании эти различные явления и методы разделения, основанные на различных принципах, объединяются в одну науку – хроматографию.

Что является типичным для всех хроматографических методов, которые уже открыты или которые еще будут открыты?

Этими *общими принципами* являются следующие:

- хроматография – это *процесс динамический*, всегда обязательно имеем одну подвижную фазу относительно другой неподвижной фазы;
- разделение смеси веществ достигается в результате *многократного повторения* по высоте колонки одного и того же элементарного акта: для адсорбционной хроматографии – повторение акта адсорбции-десорбции, для ионообменной хроматографии – повторение реакции ионного обмена.

Можно назвать процессы, которые протекают в динамических условиях и с повторением элементарного акта. Это, например процесс ректификации, где повторяется акт испарения-конденсации. Однако имеется громадная разница в работе ректификационной и хроматографической колонок. Если в ректификационной колонне элементарный акт испарения-конденсации реализуется, в лучшем случае, на расстоянии 1 см, т.е. расстояние между соседними тарелками колонки составляет 1 см, то в хроматографической колонке на расстоянии в 1 см элементарный акт процесса, приводящего к разделению смеси, может повторяться сотни раз. Это подчеркивает интенсивность хроматографических методов, т.е. их эффективность во много раз выше эффективности метода ректификации.

Таким образом, можно сформулировать следующие определения хроматографии, в дополнение к приведенному ранее:

1. Хроматография – это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет различия в параметрах распределения их между фазами при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы.

2. Хроматография – это процесс разделения молекул за счет дифференциальной миграции, т.е. разделения за счет различных скоростей перемещения различных молекул.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

В основу классификаций хроматографических методов положены принципы, учитывающие следующие различные особенности процесса разделения:

- различия в агрегатном состоянии фаз используемой хроматографической системы;
- различия в характере взаимодействий разделяемых веществ с неподвижной фазой;
- экспериментальные различия в способах проведения процесса хроматографического разделения.

В таблицах 1–3 приведены основные варианты классификации известных хроматографических методов.

Т а б л и ц а 1

Варианты хроматографии, различающиеся по агрегатному состоянию фаз

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Название варианта	
		общее	частное
газ	адсорбент	газовая	газо-адсорбционная
	жидкость		газо-жидкостная
жидкость	адсорбент	жидкостная	жидкостно-адсорбционная
	жидкость		жидкостно-жидкостная
газ или пар в сверхкритическом состоянии	адсорбент	флюидная	флюидно-адсорбционная
	жидкость		флюидно-жидкостная
коллоидная система	композиция твердых и жидких компонентов	полифазная	

Поскольку характер взаимодействий разделяемых соединений с фазами различных хроматографических систем может сильно различаться, то почти не существует объектов, для разделения которых не удалось бы найти подходящей неподвижной фазы (твердой или жидкой) и систем подвижных растворителей.

Области применения основных вариантов хроматографии в зависимости от молекулярной массы исследуемых соединений приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 2

Варианты хроматографии, различающиеся по характеру взаимодействий разделяемых соединений с неподвижной фазой

Механизм процесса разделения	Название варианта
по размеру молекул	ситовая хроматография
за счет физической адсорбции	молекулярная хроматография

за счет растворения	распределительная хроматография
за счет ионного обмена	ионообменная хроматография
за счет образования водородной связи, проявления химического сродства и др.	хемосорбционная хроматография
за счет образования координационных связей разделяемых органических молекул с катионами металлов в привитых на поверхности адсорбента группах (лигандах)	лигандообменная хроматография
за счет образования прочного комплекса только одним из разделяемых компонентов с привитой специфической группой неподвижной фазы	аффинная хроматография

Т а б л и ц а 3

Варианты хроматографии, различающиеся по способу проведения

Способ проведения процесса разделения	Название варианта
в цилиндрическом слое сорбента	колоночная хроматография
в слое сорбента на плоской поверхности	хроматография в тонких слоях
в пленке жидкости, содержащейся в полоске бумаги	хроматография на бумаге
в пленке жидкости или тонком слое адсорбента, размещенном на внутренней стенке капилляра	капиллярная хроматография
в полях электрических, магнитных, центробежных и других сил	хроматография в полях сил

Т а б л и ц а 4

Области применения различных вариантов хроматографии

молекулярная масса							
0	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
	газы	жидкости	твердые вещества	полимеры	вирусы	бактерии	частицы
газовая		ионообменная			полифазная		
ионная			жидкостная				
электрофорез				ситовая			
разделение в полях					гидродинамическая		

3. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Несмотря на то, что метод газовой хроматографии был открыт только в 1952 году, теория процесса разделения смесей веществ этим методом на настоящее время разработана гораздо глубже, чем для других методов. Это объясняется прежде всего тем, что методы газовой хроматографии использовались в практике гораздо интенсивнее других.

Отличительной особенностью газовой хроматографии от других методов хроматографических разделений является то, что используемая подвижная фаза должна обязательно находиться в газообразном состоянии и выполнять роль газа-носителя, перемещающего разделяемые соединения по колонке. В качестве газов-носителей могут быть использованы индивидуальные газы, газообразные соединения или смеси газов и газообразных соединений.

Характерными особенностями газовой хроматографии являются:

- *Высокая разделительная способность:* по своим возможностям анализа многокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет конкурентов. Ни один другой метод не позволяет анализировать фракции нефти, состоящие из сотен компонентов, в течение одного часа.
- *Универсальность:* разделение и анализ самых различных смесей – от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с температурой кипения до 500 °С и выше – характеризует универсальность метода. В нефтехимической и газовой промышленности 90–100 % всех анализов можно выполнять методом газовой хроматографии.
- *Высокая чувствительность:* высокая чувствительность метода обусловлена тем, что применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять концентрации 10^{-8} – 10^{-9} мг/мл. Используя методы концентрирования и селективные детекторы, можно определять микропримеси с концентрациями до 10^{-10} %.
- *Экспрессность:* экспрессность газовой хроматографии подчеркивается тем, что продолжительность разделения в большинстве случаев составляет 10–15 минут, иногда при разделении многокомпонентных смесей 1–1.5 часа. Однако за это время анализируется несколько десятков или сотен компонентов. В некоторых специальных случаях время разделения может быть меньше одной минуты.
- *Легкость аппаратного оформления:* газовые хроматографы относительно дешевы, достаточно надежны, имеется возможность полной автоматизации процесса анализа.
- *Малый размер пробы:* газовая хроматография по существу метод микроанализа, поскольку для анализа достаточно пробы в десятые доли мг.
- *Высокая точность анализа:* погрешность измерений ± 5 % относительных легко достигается практически на любой газохроматографической аппаратуре. В специальных условиях достигается погрешность ± 0.001 – 0.002 % относительных.

Следует отметить и существующие *ограничения* метода газовой хроматографии:

- невозможность разделения и анализа смесей нелетучих соединений;
- осложнения при разделении и анализе термически нестабильных соединений;
- невозможность разделения и анализа соединений, способных к диссоциации в анализируемых растворах (разделение ионов).

3.1. ВАРИАНТЫ МЕТОДА

При классификации вариантов методов газовой хроматографии предполагается, что подвижная фаза (газ-носитель) абсолютно инертна к неподвижной фазе и разделяемым соединениям.

Таким образом, классификация вариантов основывается только на особенностях неподвижной фазы.

В качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии используется или твердый адсорбент, или жидкость, нанесенная в виде тонкой пленки на адсорбционно-инертный твердый носитель.

В соответствии с типом используемых неподвижных фаз газохроматографические методы подразделяются на *газо-адсорбционный* и *газо-жидкостный*. Разделение компонентов анализируемой смеси в газо-адсорбционном варианте основано на различии разделяемых веществ в величинах адсорбции на поверхности адсорбента, а в случае газожидкостной хроматографии на различии в растворимости компонентов анализируемой смеси в неподвижной жидкой фазе.

В том случае, если используемый твердый носитель неподвижной жидкой фазы проявляет адсорбционные свойства, реализуется промежуточный вариант газовой хроматографии – *газо-жидко-твердофазная* хроматография.

Каждый из вариантов характеризуется своими положительными чертами и недостатками, которые обязательно следует учитывать при выборе оптимального метода разделения каждой конкретной смеси.

3.2. ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА

Любая газохроматографическая установка обязательно должна содержать следующий перечень узлов:

- источник газа-носителя;
- вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя;
- устройство для ввода пробы;
- хроматографическая колонка;
- детектор;
- термостат колонки и термостат детектора;
- регистратор;
- измеритель скорости потока газа-носителя.

Принципиальная схема установки для газовой хроматографии приведена на [рис. 2](#).

Рассмотрим назначение и устройство основных узлов газохроматографической установки.

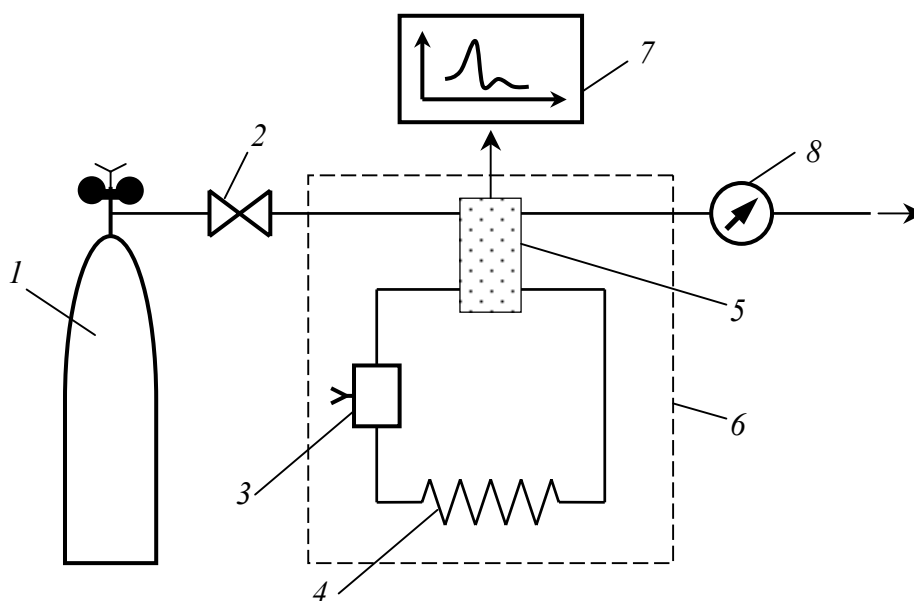


Рис. 2. Принципиальная схема газового хроматографа
(1 – источник газа-носителя; 2 – вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя; 3 – устройство для ввода пробы; 4 – хроматографическая колонка; 5 – детектор; 6 – термостат колонки и термостат детектора; 7 – регистратор; 8 – измеритель скорости потока газа-носителя)

Подвижная фаза. Характеристика основных представителей

При выборе газа-носителя следует учитывать, что природа газа-носителя оказывает влияние как на характеристики разделения компонентов анализируемой смеси в хроматографической колонке, так и на параметры работы детектора. В этой связи не всегда оптимальный для данного детектора газ-носитель является наилучшим с точки зрения обеспечения высокоэффективного разделения веществ анализируемой смеси, и наоборот.

Исходя из этого, и определены следующие основные *требования*, предъявляемые к газу-носителю:

- газ-носитель должен способствовать обеспечению оптимального разделения компонентов смеси;
- газ-носитель должен обеспечить максимально высокую чувствительность детектора;
- газ-носитель должен характеризоваться химической инертностью по отношению к компонентам разделяемой смеси, наполнителю хроматографической колонки, материалу, из которого изготовлена колонка и подводящие газ магистрали;
- газ-носитель должен иметь достаточно высокую степень чистоты (99,9 - 99,99 % основного компонента);

- газ-носитель должен существенно хуже удерживаться неподвижной фазой по сравнению с любым из разделяемых компонентов, поскольку только в этом случае выполняются условия элюентного анализа;
- газ-носитель должен иметь небольшую вязкость для поддержания минимального перепада давления в колонке, минимального значения разности давлений газа-носителя на входе в колонку и на выходе из нее;
- газ-носитель должен обеспечивать оптимальное значение коэффициентов диффузии разделяемых компонентов, способствующее минимальному размыванию полос;
- газ-носитель должен быть взрывобезопасен;
- газ-носитель должен быть достаточно дешев.

В практике газовой хроматографии в качестве газа-носителя чаще всего используются индивидуальные газы, газообразные соединения и смеси газообразных соединений: азот, водород, гелий, аргон, углекислый газ, воздух. Их основные характеристики приведены в табл. 5.

Очистка газа-носителя. Требования к степени чистоты газа-носителя определяют следующие факторы:

- требования применяемой системы детектирования;

Т а б л и ц а 5

Основные характеристики газов-носителей

Газ-носитель	Характеристика свойств
азот	<i>преимущества</i> - высокая вязкость, обуславливающая низкие коэффициенты диффузии веществ в газовой фазе и, как следствие, малое размывание пиков; простота очистки; низкая стоимость; безопасность в работе
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность, близкая к легким углеводородам, обуславливающая низкую чувствительность детектора по теплопроводности и необходимость использования более дорогостоящих детекторов (пламенно-ионизационного и электроно-захватного)
водород	<i>преимущества</i> - высокая теплопроводность (обеспечивает высокую чувствительность детектора по теплопроводности); легко получается в чистом виде электролизом
	<i>недостатки</i> - низкая вязкость, и как следствие значительная диффузия, и размывание зон разделяемых веществ; взрывоопасность при утечке
гелий	<i>преимущества</i> - теплопроводность близкая к водороду; безопасность в работе
	<i>недостатки</i> - высокая стоимость, обусловленная трудностями получения и очистки
аргон	<i>преимущества</i> - доступный, не очень дорогой; используется для обеспечения работы ионизационных детекторов
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность
углекислый газ	<i>преимущества</i> - доступный, дешевый; обеспечивает функционирование интегральных детекторов
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность

воздух	<i>преимущества</i> - доступный, дешевый
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность; наличие кислорода может приводить к изменению свойств неподвижной фазы и выходу из строя чувствительных элементов детектора по теплопроводности

- природа разделяемых компонентов;
- природа используемой неподвижной фазы;
- температурный режим процесса разделения;
- необходимая точность получения воспроизводимых величин параметров удерживания.

Основными примесями, мешающими выполнению газохроматографических разделений, являются вода, кислород, органические соединения.

Обычным способом очистки газа-носителя от названных примесей является пропускание его через осушительную колонку, заполненную силикагелем, и колонки, заполненные молекулярными ситами и активированным углем.

Для очистки гелия используют молекулярные сепараторы, мембраны или низкотемпературную очистку.

Для удаления кислорода из газа-носителя чаще всего используют катализаторы, содержащие, например, медно-магнийсый силикат. Активирование катализатора проводится в токе водорода в течение нескольких часов при температуре 100–200 °С.

Так, для очистки аргона используют молекулярные сита марки 5А или 13Х. Процесс активирования сит проводят при 250 – 300 °С в течение 2–3 часов.

Некоторые газы-носители используются в качестве вспомогательных газов в целях обеспечения функционирования некоторых типов детекторов. Например, водород и воздух – для работы детектора пламенно-ионизационного, кислород – для пламенно-фотометрического детектора, добавки кислорода к газу-носителю – для детектора электронного захвата, получение озона из кислорода – при использовании хемиллюминесцентного детектора.

Иногда для подавления повышенной адсорбционной активности носителя используют добавки паров воды к газу-носителю.

Хроматографические колонки

Основная задача хроматографической колонки состоит в том, чтобы разделить многокомпонентную анализируемую смесь на серию последовательно выходящих из колонки бинарных смесей, индивидуальный компонент-газ-носитель, которые затем используются в соответствии с назначением хроматографической колонки.

Хроматографические колонки в соответствии с их назначением подразделяются на колонки *аналитические*, колонки *препаративные* и так называемые *предколонки*.

Главное назначение *аналитической* хроматографической колонки состоит в том, чтобы разделить многокомпонентную смесь на серию бинарных смесей

компонент-газ-носитель, для которых уже может быть применен прибор, регистрирующий состав этой смеси и позволяющий установить качественный состав анализируемой смеси и количественное содержание каждого из компонентов.

Препаративные хроматографические колонки предназначены для получения методами газовой хроматографии в чистом виде необходимых количеств тех или иных компонентов, присутствующих во вводимой в колонку пробе.

Предколонки позволяют решить задачу предварительного концентрирования компонентов пробы из достаточно больших объемов для последующего их разделения или решить задачу извлечения из объема анализируемой пробы мешающих разделению компонентов.

На данном этапе изучения программного материала наибольший интерес для нас представляют хроматографические колонки аналитического назначения.

Аналитические колонки в зависимости от величины внутреннего диаметра, способа размещения неподвижной фазы и соответственно организации внутреннего пространства подразделяются следующим образом:

- *насадочные колонки*, характеризующиеся величиной внутреннего диаметра 2 – 5 мм;
- *микронасадочные колонки* с величиной внутреннего диаметра 1.0 – 2.0 мм;
- *макрокапиллярные колонки* с величиной внутреннего диаметра 0.3 – 0.5 мм;
- *микрокапиллярные колонки* с величиной внутреннего диаметра 0.10 – 0.25 мм.

Для капиллярных колонок существует дополнительная классификация:

- колонки, содержащие неподвижную жидкую фазу непосредственно на гладких внутренних стенках колонки;
- колонки, содержащие на гладких внутренних стенках слой пористого сорбента;
- колонки, содержащие на внутренних стенках твердый носитель, пропитанный неподвижной жидкой фазой;
- колонки с химически привитой неподвижной жидкой фазой, в которых неподвижная жидкая фаза химически связана с внутренней поверхностью капилляра.

Основные *требования*, предъявляемые к материалу колонки следующие:

- материал колонки не должен быть химически активным или действовать каталитически по отношению к неподвижной фазе и разделяемым компонентам;
- должен обеспечивать возможность изготовления колонок необходимой формы;
- должен выдерживать нагревание до нужной температуры.

Из насадочных колонок наиболее удобны в изготовлении и эксплуатации металлические колонки из нержавеющей стали, меди, алюминия. В этом плане следует, однако, обязательно учитывать, что медь реагирует с ацетиленовыми

углеводородами, катализирует разложение спиртов. Алюминиевые колонки, в свою очередь, непригодны для заполнения молекулярными ситами. Разделение хелатов металлов следует производить в основном на колонках из боросиликатного стекла.

Длина насадочных колонок обычно от 1 до 3 м, реже до 10 м. Форма колонок – прямая, U-образная, W-образная, спиральная. Длина и форма насадочных колонок определяется, как правило, размерами термостата колонок.

При изготовлении спиральных колонок следует учитывать, что диаметр витка спирали не должен быть чрезмерно маленьким, так как длина пути газа по внешней и внутренней поверхности трубки будет существенно различаться, и это вызывает дополнительное размывание зоны. Обычно отношение радиуса спирали к радиусу колонки составляет величину порядка 80.

Промежуточное положение между насадочными и капиллярными колонками занимают *микронасадочные* колонки. Они появились в 1962 году в результате попытки сочетать достоинства насадочных и капиллярных колонок.

Капиллярные колонки изготавливают преимущественно из стекла, так как стекло обладает наименьшей адсорбционной и каталитической активностью. Колонки, изготовленные из меди, нержавеющей стали, применяют в основном для анализа углеводородов.

С 1977 года широко применяются капиллярные колонки из кварца. Их преимущество заключается в низком содержании оксидов металлов: щелочных, алюминия, железа, бора. Оксиды способны легко взаимодействовать с молекулами–донорами электронов, сильные основания (например, амины) могут хемосорбироваться и вообще не выходить из колонки. Для придания капиллярным колонкам дополнительной прочности их внешняя поверхность покрывается лаком специального состава.

Второй класс хроматографических колонок составляют *препаративные* колонки. Вследствие своего назначения – получения достаточно больших количеств особо чистых веществ – хроматографические колонки этого класса характеризуются величиной внутреннего диаметра от 10 мм и более, длиной от одного до нескольких десятков метров. Основным материалом для их изготовления – нержавеющая сталь.

Хроматографические колонки третьей группы (*предколонки*) изготавливаются из материалов и имеют характеристики, отвечающие их назначению в каждом конкретном случае.

Дозирование пробы

Правильный ввод пробы предполагает обязательное выполнение *трех основных требований*:

- обеспечение минимального размывания пробы в системе ввода пробы;
- обеспечение максимальной точности и воспроизводимости дозируемого количества образца;

- обеспечение неизменности количественного и качественного состава смеси до и после дозирования.

Первое требование исходит из того, что в упрощенной теории линейной хроматографии идеальная модель исключает какое-либо размывание пробы в системе ввода, поскольку предполагается, что образец в начале хроматографической колонки занимает объем неподвижной фазы, эквивалентный одной теоретической тарелке.

Теоретическая тарелка характеризует такую часть колонки по высоте, на протяжении которой однократно реализуется процесс перехода исследуемого соединения из подвижной фазы в неподвижную и обратно.

На практике конечный объем пробы и конечное время дозирования препятствуют этому. Тем не менее при стремлении к идеальной модели следует вводить минимально возможные по объему пробы за минимально короткий промежуток времени.

Для практической нелинейной хроматографии мгновенный ввод пробы не всегда приводит к оптимальным результатам, поскольку чем выше концентрация компонента на слое сорбента, тем сильнее размывание полосы, когда изотерма адсорбции исследуемого соединения в этой области его концентраций нелинейна.

Таким образом, при мгновенном вводе пробы разбавление образца газом-носителем будет гораздо меньшим, чем при медленном дозировании, и, следовательно, в первом случае в колонку войдет узкая полоса с высокой концентрацией, а во втором – более широкая полоса с меньшей концентрацией.

Оптимальное соотношение этих двух противоположно действующих факторов – ширины полосы и концентрации, обусловленное степенью влияния каждого из них на размывание полосы, определяет время дозирования.

Следует учитывать, что существенное влияние на размывание пробы в системе ввода пробы оказывает конструкция дозатора. В соответствии с этим основными требованиями, предъявляемыми к конструкции дозатора, являются следующие:

- минимальный внутренний объем дозатора;
- отсутствие непродуваемых газом-носителем полостей во внутреннем объеме дозатора;
- хорошо сформированный поток газа-носителя должен быстро переносить весь анализируемый образец непосредственно в колонку.

Второе требование к вводу пробы предполагает дозирование образца с высокой точностью и воспроизводимостью, поскольку хроматография является сравнительным методом анализа. Это требование усугубляется стремлением к вводу минимального количества образца, что на современном уровне составляет примерно 1 мкл газовой пробы и 0.05 мкл жидкой пробы.

Третье требование к вводу пробы предусматривает исключение изменения качественного состава пробы и количественного соотношения анализируемых компонентов в системе ввода, например, за счет разложения при контакте с нагретыми металлическими стенками испарителя, каталитических превращений, полимеризации, селективной сорбции.

В целях устранения этих помех следует:

- использовать полностью стеклянные (еще лучше кварцевые) системы ввода пробы;
- ввод пробы целесообразно осуществлять непосредственно в хроматографическую колонку;
- температура зоны испарения обязательно должна быть выше температуры кипения самого высококипящего компонента.

Следует обязательно учитывать, что при недостаточно высокой температуре в зоне испарения образца может происходить процесс фракционирования пробы. При этом тяжелые компоненты пробы не могут испариться мгновенно, и поступающий в первый момент в колонку пар будет обеднен ими. В особых случаях температура испарителя может программироваться, если стоит задача фракционирования сложной по составу анализируемой смеси уже в испарителе.

Кроме отмеченных общих требований имеются и специфические требования к дозирующим устройствам для каждого из агрегатных состояний проб: газообразных, жидких, твердых.

В зависимости от агрегатного состояния анализируемой пробы используются различные способы их ввода.

Ввод газообразных проб можно осуществить либо с помощью обычного медицинского шприца, либо используя специальные дозирующие устройства.

Использование шприца приводит к существенным ошибкам вводимых объемов пробы ($\pm 10\%$) вследствие того, что конец иглы шприца открыт и давление в шприце равно атмосферному, в то время как давление в устройстве для ввода пробы выше атмосферного, и поэтому выше, чем во внутреннем объеме шприца. Следовательно, для ввода пробы необходимо создать поршнем давление большее, чем на входе в хроматограф. Поэтому остаточный объем газа в игле шприца всегда находится при повышенном давлении, его количество отличается от значения при нормальных условиях и не является постоянным.

Специальные дозирующие устройства подразделяются: *газовый кран, газовый шток, газовая петля.*

При использовании этих дозирующих устройств анализируемая проба становится частью объема газа-носителя и вместе с ним поступает в колонку.

Устройство газового крана приведено на [рис. 3](#).

Сначала анализируемая газообразная смесь, подаваемая из газометра или газопровода под постоянным давлением, заполняет внутренний объем канала 1–2 газового крана. Затем поворотом крана канал с анализируемой газовой смесью помещается в поток газа-носителя и поступает в колонку.

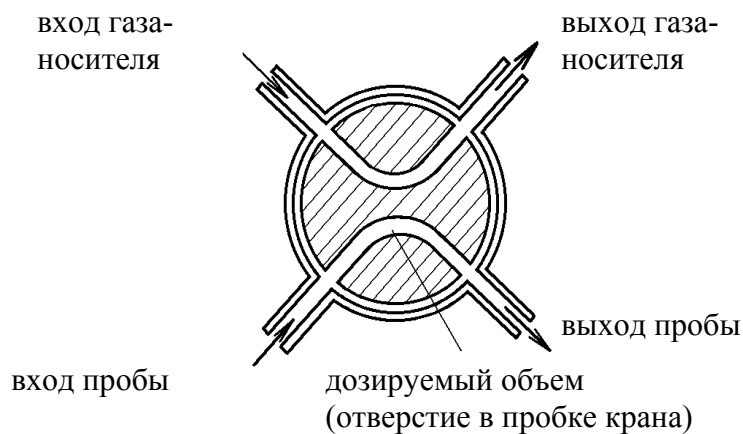


Рис. 3. Схема устройства газового крана

На рис. 4 приведена схема дозирующего устройства с движущимся штоком.

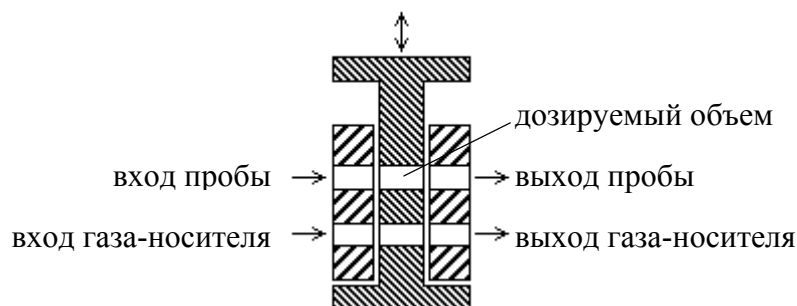


Рис. 4. Схема устройства газового штока

Основным недостатком обеих конструкций является невозможность изменения величины дозирующего объема.

Этого недостатка лишен кран-дозатор со сменными дозирующими газовыми петлями. Схема крана-дозатора приведена на рис. 5.

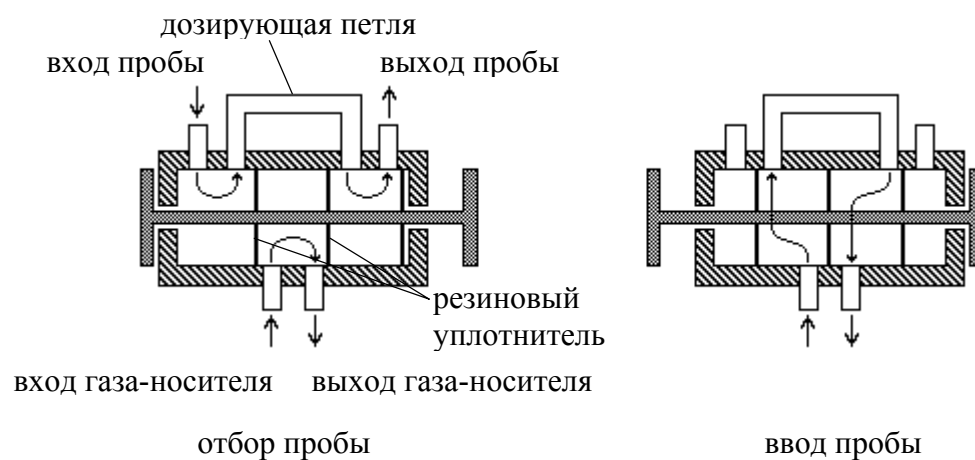


Рис. 5. Устройство газовой петли

Ввод жидких проб. В первых газохроматографических приборах жидкая проба вводилась в колонку с помощью микропипетки. При этом поток газа-носителя прерывался. В 1954 году Рэй предложил метод ввода пробы в непрерывно движущийся поток газа-носителя с помощью шприца через самоуплотняющуюся резиновую мембрану.

Устройство для ввода жидких проб должно быть обязательно снабжено испарителем, в котором образец мгновенно испаряется, смешивается с газом-носителем и поступает в хроматографическую колонку.

К испарителям проб предъявляются следующие требования:

- обеспечение равномерного обогрева в интервале температур 50–500 °С с точностью ± 5 °С;
- минимальный объем зоны испарения;
- отсутствие непродуваемых газом-носителем полостей;
- самоуплотняющаяся прокладка из специального материала должна поддерживаться при более низкой температуре, чем испаритель, за счет постоянного обдува;
- проба должна вводиться в горячую зону испарителя достаточно длинной иглой;
- поток газа-носителя должен формироваться таким образом, чтобы свести к минимуму обратную диффузию паров образца в холодную зону возле прокладки и в подводящие линии;
- газ-носитель до контакта с парами вещества должен нагреваться до температуры испарителя;
- внутренняя поверхность испарителя должна быть доступна для чистки;
- химические превращения разделяемых соединений в испарителе проб должны отсутствовать.

Ввод жидких проб чаще всего осуществляется с помощью *микрошприца*. Микрошприц состоит из стеклянного цилиндра с калиброванным внутренним каналом, металлического поршня и иглы (рис. 6).

Шприцы для малых дозировок имеют рабочий объем, заключенный лишь во внутреннем объеме иглы (рис. 6 б).

Поршень – проволока, диаметром около 0.2 мм доходит до самого конца иглы, поэтому мертвый объем отсутствует.

Точность дозирования – 1 мкл ± 2 %.

В наших условиях наиболее доступными для использования являются микрошприцы, выпускаемые в России, марок МШ-1 (рис. 6 б) и МШ-10 (рис. 6 а) с интервалом дозирования 0.1 – 1.0 и 0.2 – 10.0 мкл соответственно.

Современные газовые хроматографы оснащаются системами автоматического ввода анализируемых проб, позволяющими существенно повысить точность и воспроизводимость вводимых объемов.

Ввод твердых образцов проб осуществляется в тех случаях, когда нет возможности перевести анализируемый образец в растворенное состояние, но

имеется возможность перевода твердого образца сразу в парообразное без его разрушения.

Образец помещают в микрокапсулах из стекла или легкоплавкого металла или сплава (сплав Вуда, $T_{пл} = 60.5^{\circ}\text{C}$) в испаритель. В испарителе капсула разбивается или расплавляется, проба испаряется и переносится газом-носителем в колонку.

В специальных шприцах для ввода твердых образцов проба помещается в тонко измельченном виде на язычок, которым заканчивается поршень. Затем язычок с пробой втягивается во внутренний объем иглы, иглой прокалывается мембрана пробоотборника, язычок выталкивается из иглы, и образец испаряется с язычка (рис. 6 в).

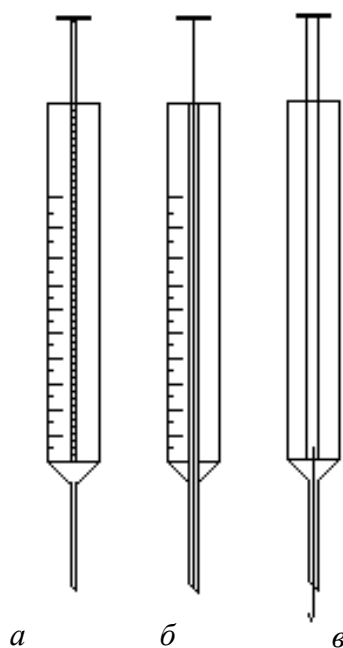


Рис. 6. Микрошприцы для ввода жидких (а), (б) и твердых образцов (в)

Ввод проб в капиллярные колонки. Так как объем анализируемых проб при использовании капиллярных хроматографических колонок должен составлять 0.01 – 0.001 мкл, обычными способами осуществить введение таких объемов непосредственно в испаритель невозможно. Поэтому используют способы ввода пробы, которые предусматривают деление введенного количества пробы на две неравные части. При этом обычное количество пробы (0.1–1.0 мкл) вводится в испаритель, испаряется и гомогенная смесь паров пробы с газом-носителем в специальном устройстве, которое называется *делителем потока*, разделяется на два неравных по своему объему и скорости потока: меньший по объему поток поступает в хроматографическую колонку, а больший – сбрасывается в атмосферу.

Если гомогенизация введенной в испаритель пробы полная, то образец будет делиться в отношении, определяемом отношением скоростей двух указанных потоков. Численное значение величины отношения этих потоков называется

отношением деления. На практике используются делители потока с отношением деления от 1:10 до 1:1000.

Схема устройства делителя потока приведена на рис. 7.

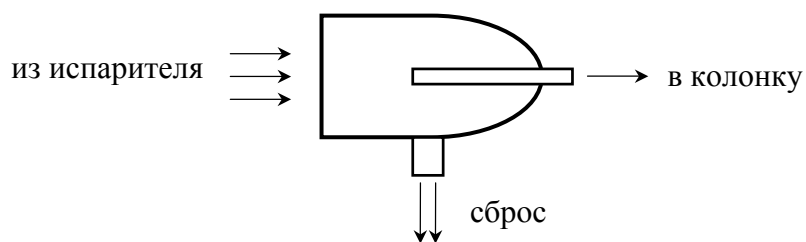


Рис. 7. Делитель потока

4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ

Единой стройной теории, количественно описывающей весь процесс хроматографического разделения, до настоящего времени нет.

Установление теоретической зависимости между химическим строением веществ и его коэффициентом распределения между фазами, знание которого позволяет предсказать хроматографическое поведение вещества, является задачей, которая еще ждет своего решения.

Поэтому в настоящее время предложен ряд теоретических подходов, использующих некоторые допущения и позволяющих достаточно удовлетворительно описывать ход хроматографического процесса.

С одной стороны, хроматографический процесс можно рассматривать с точки зрения *формы изотермы распределения*, т.е. зависимости между концентрацией вещества в подвижной фазе и его сорбцией неподвижной фазой. В этом случае в основу описания будут положены процессы, ответственные за разделение веществ при хроматографировании.

С другой стороны, хроматографический процесс можно рассматривать с точки зрения времени установления равновесия в процессе *массообмена* между сорбентом и поглощаемым веществом. В этом случае в основу описания будут положены процессы, влияющие на степень размывания хроматографических полос и ухудшающие разделение.

В первом случае следует различать *хроматографию линейную и нелинейную*, а во втором – *идеальную и неидеальную хроматографию*.

При этом линейная хроматография предполагает описание взаимодействия сорбент-сорбат линейной изотермой, а неидеальная хроматография исходит из того, что скорость установления равновесия является конечной величиной.

В этой связи вариант линейно-идеальной хроматографии, когда взаимодействия сорбент-сорбат описываются линейной изотермой, а равновесие устанавливается мгновенно, является наиболее простым для теоретического описания вариантом хроматографии, которое детально было разработано Киселевым А. В.

Рассмотрим следующий процесс.

Пусть имеем хроматографическую колонку, в которой на расстоянии “ x ” от верхней границы адсорбента расположен фронт зоны исследуемого соединения. При введении в колонку порции подвижной фазы в объеме “ dv ”, зона вещества смещается по колонке на расстояние “ dx ”.

Изменение концентрации вещества в подвижной фазе в этих условиях будет определяться двумя основными процессами:

- вещество, растворенное в подвижной фазе, фильтруется между зернами адсорбента и перемещается по колонке без образования адсорбционных связей;
- вещество диффундирует в объем зерен адсорбента с образованием адсорбционных связей определенной силы.

В таком случае, уравнение, описывающее суммарное изменение концентрации вещества в подвижной фазе по высоте колонки в ходе хроматографического процесса, запишется следующим образом:

$$\frac{dC}{dx} = \alpha \frac{dC}{dv} + \frac{dm}{dv}. \quad (1)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (1) описывает изменение концентрации вещества при его фильтрации между зернами адсорбента без образования адсорбционных связей, второе слагаемое – изменение концентрации вещества, обусловленное протеканием адсорбционного процесса.

Коэффициент “ α ” характеризует степень плотности упаковки адсорбента в колонке: долю объема пустот между зернами адсорбента. Диапазон изменения численных значений коэффициента “ α ” – от нуля до единицы.

В том случае, когда величина степени плотности упаковки адсорбента в колонке очень высокая, объем пустот между зернами мал, величина коэффициента “ α ” стремится к нулю и изменение концентрации вещества будет обусловлено преимущественно вкладом второго слагаемого, отражающего особенности протекания процесса адсорбции.

В случае очень рыхлой упаковки адсорбента в колонке величина коэффициента “ α ” стремится к единице и роль вклада первого слагаемого в величину суммарного изменения концентрации вещества в подвижной фазе существенно увеличивается.

В пределе, если адсорбент в колонке отсутствует, второе слагаемое в уравнении исчезает и изменение концентрации вещества описывается только процессами, происходящими в подвижной фазе.

Умножим обе половины равенства на $\frac{dv}{dC}$, получим:

$$\frac{dv}{dx} = \alpha + \frac{dm}{dC}. \quad (2)$$

Разделив единицу на обе части равенства (2), получим:

$$\frac{dx}{dv} = \frac{1}{\alpha + \frac{dm}{dC}}. \quad (3)$$

Из полученного уравнения вытекает интересное следствие: левая часть уравнения характеризует величину скорости перемещения фронта зоны по мере прибавления новых порций подвижной фазы в колонку.

Видно, что величина скорости перемещения фронта зоны зависит от величины производной $\frac{dm}{dC}$ и, следовательно, обусловлена параметрами изотермы адсорбции, поскольку эта функциональная зависимость и есть изотерма адсорбции.

Таким образом, приходим к весьма важному выводу – скорость перемещения фронта зоны определяется параметрами изотермы адсорбции.

Из закона Генри, описывающего начальный линейный участок изотермы распределения $m = f(C)$, следует:

$$\frac{dm}{dC} = \Gamma,$$

где Γ – константа изотермы распределения Генри.

Подставив это выражение в уравнение (3), получим:

$$\frac{dx}{dv} = \frac{1}{\alpha + \Gamma}. \quad (4)$$

Таким образом, скорость перемещения данной концентрации компонента в подвижной фазе вдоль колонки зависит от константы изотермы распределения Генри.

Из уравнения (4) следует, что эта скорость будет тем больше, чем меньше константа Генри, т.е. чем хуже адсорбируется данный компонент.

И, наоборот, скорость будет тем меньше, чем сильнее этот компонент адсорбируется.

Поэтому хроматографические полосы, соответствующие разным компонентам, перемещаются вдоль колонки с постоянными, но разными скоростями, что и обеспечивает разделение этих компонентов.

Поскольку каждая концентрация исследуемого соединения “ C ” в подвижной фазе передвигается вдоль колонки с постоянной скоростью “ u_c ”, то распределение $C = f(x)$, создавшееся у входа в колонку при вводе пробы, переместится к выходу из колонки без изменения, и хроматографическая полоса соответствующего компонента не будет размыта.

Такое положение характерно только для линейной идеальной хроматографии.

Рассмотренный подход предполагает, что равновесное распределение компонента между фазами устанавливается мгновенно. Однако в реальном хроматографическом процессе оно устанавливается за определенное время и поэтому хроматографическая полоса при движении вдоль колонки размывается.

Это происходит вследствие ряда динамических и кинетических причин.

Во-первых, в насадочных хроматографических колонках, сказывается диффузия молекул адсорбирующегося соединения вдоль и навстречу потоку подвижной фазы (продольная диффузия), перенос и диффузия молекул вокруг зерен адсорбента (вихревая диффузия), а также диффузия молекул в поры адсорбента (внутренняя диффузия).

Во-вторых, молекулы компонента, находясь в неподвижной фазе, отстают от таких же молекул, переносимых подвижной фазой, вследствие конечной скорости процессов адсорбции и десорбции.

Сложность этих процессов, а также ряд неопределенностей, связанных с геометрией колонок (различия в форме и размерах зерен адсорбента, его пористости и упаковки, доступности поверхности и др.), не позволяют точно оценить влияние диффузионных и кинетических факторов и

применить молекулярно-кинетическую трактовку для объяснения процессов, происходящих в хроматографической колонке.

В этой связи в теории хроматографии наибольшее распространение получили достаточно формальные объяснения работы колонок: *теория эквивалентных тарелок А. Мартина*, *диффузионная теория Дж. Ван-Деемтера* и *теория критерия разделения А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба*. Эти теории приближенно учитывают диффузионные и кинетические факторы и основаны на полуэмпирических и эмпирических константах.

5. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Заполненную насадкой хроматографическую колонку промывают чистым газом-носителем. Затем, не прекращая потока газа-носителя, в колонку вводят пробу анализируемой смеси.

Рассмотрим движение по колонке хроматографируемого вещества под действием потока газа-носителя, сделав следующие три, упрощающие моделирование хроматографического процесса, *допущения*:

- хроматографическая колонка содержит неподвижную фазу и подвижную газовую фазу, которая непрерывно движется вдоль колонки со средней линейной скоростью “ u ”, причем скорость потока газа-носителя остается постоянной по длине и поперечному сечению колонки в процессе всего разделения. Молекулы разделяемых соединений перемещаются вдоль колонки только в объеме газовой фазы со средней скоростью движения газа-носителя;
- молекулы разделяемых соединений находятся в динамическом равновесии между газовой и неподвижной фазами, причем на состояние равновесия распределения i -компонента не оказывают влияние другие компоненты анализируемой смеси;
- перепадом давления газа-носителя вдоль колонки можно пренебречь вследствие его незначительности. Температура, диаметр колонки, свойства неподвижной фазы остаются постоянными по всей длине колонки и в течение всего времени процесса разделения.

С учетом отмеченных упрощений процесс перемещения хроматографируемого соединения вдоль колонки можно рассматривать как многоступенчатый процесс последовательных переходов, скачков его молекул вдоль колонки (рис. 8).

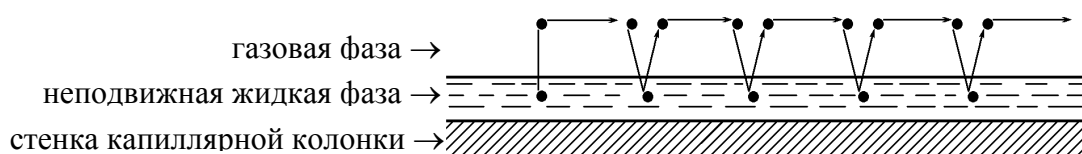


Рис. 8. Схема перемещения молекул исследуемого соединения по колонке

Молекулы исследуемого соединения находятся в хроматографической колонке в двух фазах: неподвижной фазе, которая сорбирует (и, следовательно, удерживает) молекулы, и подвижной газовой фазе.

Отношение концентрации вещества “ i ” в неподвижной фазе C_n к его концентрации в газовой фазе C_n есть величина постоянная, равная константе распределения K :

$$K = \frac{C_n}{C_n}. \quad (5)$$

Отношение числа молекул вещества, находящихся в неподвижной фазе n_n , к числу молекул этого же вещества, находящихся в подвижной газовой

фазе n_n для данной хроматографической колонки и данных условиях разделения, есть величина постоянная и называется коэффициентом емкости данной хроматографической колонки к данному веществу в данных условиях k :

$$k = \frac{n_n}{n_n}. \quad (6)$$

Коэффициент емкости колонки также является величиной равновесной и связан с константой распределения соотношением:

$$k = \frac{n_n}{n_n} = \frac{C_n V_n}{C_n V_n} = K \frac{1}{\beta}, \quad (7)$$

где V_n и V_n – объемы неподвижной и газовой фаз в колонке; β – величина, равная отношению этих объемов, называемая фазовым отношением.

Отсюда следует выражение для константы распределения:

$$K = k \beta. \quad (8)$$

После пребывания молекулы вещества i в адсорбированном состоянии (т.е. в неподвижной фазе) в течение некоторого среднего интервала времени τ_n , происходит десорбция этой молекулы, которая переходит при этом из неподвижной фазы в подвижную газовую фазу.

Находясь в газовой фазе в течение некоторого среднего интервала времени τ_n , молекула хроматографируемого вещества движется вдоль колонки в течение этого времени со средней скоростью движения потока газа-носителя u .

Затем вновь происходит сорбция молекулы неподвижной фазой и цикл сорбция – десорбция – перемещение вдоль колонки повторяется снова и снова очень большое число раз.

Расстояние вдоль колонки l_n , на которое перемещается молекула хроматографируемого вещества за один цикл, равно произведению средней скорости газа-носителя на время, в течение которого вещество находится в подвижной газовой фазе:

$$l_n = u \tau_n. \quad (9)$$

Общую продолжительность одного цикла адсорбция–десорбция – перемещение вдоль колонки в подвижной фазе можно выразить соотношением:

$$\tau = \tau_n + \tau_n. \quad (10)$$

Теперь можно определить среднее время пребывания молекул исследуемого соединения в хроматографической колонке – t .

Действительно, это время t определится как произведение общего числа скачков молекулы по всей длине колонки L на среднюю продолжительность одного элементарного цикла:

$$t = \frac{L}{u \tau_n} (\tau_n + \tau_n). \quad (11)$$

С учетом выражения для коэффициента емкости колонки

$$k = n_n / n_n = \tau_n / \tau_n, \quad (12)$$

получаем основное уравнение для вычисления времени нахождения исследуемого соединения в хроматографической колонке:

$$t = \frac{L}{u}(1+k). \quad (13)$$

Численное значение t определяется из экспериментально полученной выходной кривой.

Концентрации разделяемых веществ на выходе из колонки фиксируются детектором и представляются регистратором в виде непрерывной зависимости сигнала детектора от времени или объема газа-носителя, вышедшего из колонки. Эта зависимость сохранила название, данное М. С. Цветом – *хроматограмма*. При использовании дифференциальных детекторов хроматограмма состоит из пиков, похожих на Гауссовы кривые распределения ошибок (рис. 9). Момент ввода пробы является точкой отсчета начала процесса хроматографирования и должен быть отмечен на хроматограмме.

Время, прошедшее от момента ввода пробы до регистрации на хроматограмме максимальной концентрации (максимума пика) компонента, называется *временем удерживания* данного компонента.

Значение времени удерживания рассчитывается на основании измеренного по хроматограмме расстояния от момента ввода пробы до регистрации максимума пика и используемой скорости движения диаграммной ленты регистратора.

Объем газа-носителя, вышедшего из колонки за время удерживания данного компонента, называется *удерживаемым объемом данного компонента*. Для его расчета необходимо дополнительно измерить скорость потока газа-носителя на выходе из детектора.

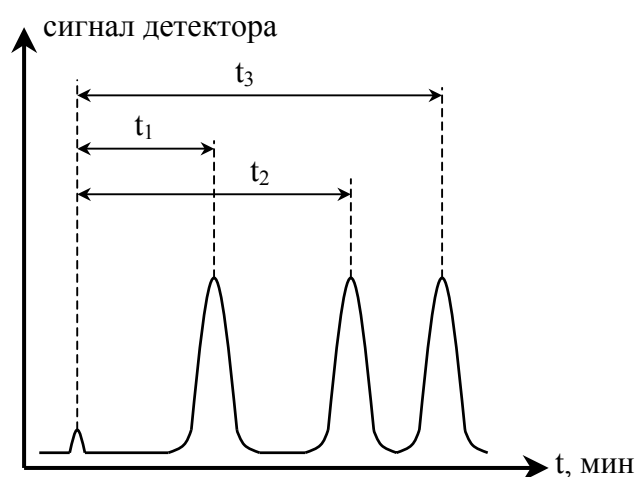


Рис 9. Хроматограмма разделения трехкомпонентной смеси

Названные параметры удерживания являются *абсолютными параметрами удерживания*, поскольку они характеризуют не только интенсивность

взаимодействия разделяемых веществ с неподвижной фазой, но и процессы, учитывающие пребывание разделяемых веществ в газе-носителе во внутреннем объеме хроматографической колонки.

Абсолютные значения параметров удерживания существенно зависят от большого числа параметров, характеризующих условия процесса разделения, и поэтому не могут выступать в качестве индивидуальных характеристик разделяемых компонентов.

Поскольку разделяемые соединения не вступают в какие-либо ощутимые взаимодействия с газом-носителем, время пребывания каждого из них в объеме газа-носителя в колонке является постоянным, одинаковым для всех разделяемых компонентов и определяется величиной внутреннего объема колонки, не заполненной твердой насадкой и скоростью потока газа-носителя.

Время пребывания разделяемых компонентов в неподвижной фазе, напротив, зависит только от индивидуальных особенностей взаимодействия разделяемых компонентов с неподвижной фазой. Вследствие различия этих особенностей взаимодействия для разделяемых веществ оно оказывается различным и является индивидуальной характеристикой разделяемых соединений на данной неподвижной фазе в данных условиях, используемой для качественного анализа.

В отличие от абсолютного времени удерживания этот параметр получил название *исправленное время удерживания* – t' .

Для того, чтобы из абсолютного времени удерживания вычесть время нахождения вещества в газе-носителе во внутреннем объеме колонки и тем самым рассчитать исправленное время удерживания, следует для данной колонки в данных условиях определить время удерживания такого соединения, которое не образует никаких связей с неподвижной фазой и перемещается в колонке только в объеме газа-носителя со скоростью потока газа-носителя. Такое соединение характеризуется величиной коэффициента емкости колонки равной нулю и получило название несорбирующегося компонента.

Для времени удерживания несорбирующегося компонента, не образующего адсорбционных связей с неподвижной фазой и перемещающегося по колонке только в объеме подвижной фазы, будет справедливо следующее соотношение:

$$t_o = \frac{L}{u}. \quad (14)$$

В соответствии с этим уравнением получим следующее соотношение при подстановке выражения для t_o из уравнения (14) в уравнение (13):

$$t = t_o (1 + k). \quad (15)$$

По определению для исправленного времени удерживания, а также из уравнения (15) получаем выражение:

$$t' = t - t_o = t_o k. \quad (16)$$

Откуда величина коэффициента емкости колонки по отношению к исследуемому соединению выразится соотношением:

$$k = \frac{t - t_M}{t_M} = \frac{t'}{t_M}. \quad (17)$$

Далее уравнение (14) с учетом уравнения (8) преобразуется:

$$t = t_o \left(1 + \frac{K}{\beta}\right), \quad (18)$$

где t – время удерживания, равное интервалу времени от момента ввода пробы в колонку до момента выхода из нее максимума пика хроматографируемого вещества “ i ”; t_o – время удерживания несорбирующегося компонента; t' – исправленное, или приведенное, время удерживания, равное интервалу времени от момента выхода максимума пика несорбирующегося компонента до выхода максимума пика хроматографируемого вещества “ i ”.

Приведенные уравнения – основные уравнения теории удерживания в газовой хроматографии.

Анализ уравнений указывает на зависимость времени удерживания одного и того же соединения от условий процесса разделения, которые определяют время удерживания несорбирующегося компонента, величину фазового отношения и, что самое важное, влияние различия в величинах констант распределения разделяемых соединений между фазами на эффективность их разделения.

Таким образом, поскольку компоненты анализируемой смеси в колонке образуют с неподвижной фазой различные по силе связи, то вследствие движения газа-носителя постепенно перемещаются вдоль слоя насадки с различными для каждого компонента скоростями. В результате, зона вещества, образующего более прочные связи с неподвижной фазой, постоянно отстает от зоны вещества, образующего менее прочные связи, и при достаточной длине хроматографической колонки смесь веществ разделяется.

Время удерживания несорбирующегося компонента может быть определено или экспериментально, или расчетным методом. При экспериментальном определении времени удерживания несорбирующегося компонента в хроматографическую колонку вводятся вещества с минимальной молярной массой, способные регистрироваться используемым детектором. Так, при использовании детектора по теплопроводности в качестве несорбирующегося компонента используется воздух, а при использовании пламенно-ионизационного детектора – метан.

На рис. 10 приведена хроматограмма разделения трехкомпонентной смеси, к которой добавлен несорбирующийся компонент, из которой можно определить как абсолютные, так и исправленные параметры удерживания исследуемых соединений.

Для определения времени удерживания несорбирующегося компонента расчетным методом следует получить хроматограмму трех веществ, являющихся соседними членами одного и того же гомологического ряда (например, гексана, гептана и октана), и, используя соотношение

$$t_o = y_o - \frac{y_1 y_3}{y_3 - y_1}, \quad (19)$$

где y_o – расстояние на хроматограмме от момента ввода пробы до максимума второго пика; y_1 – расстояние на хроматограмме между вершинами первого и второго пиков; y_3 – расстояние на хроматограмме между вершинами второго и третьего пиков, рассчитывают параметры удерживания несорбирующегося компонента.

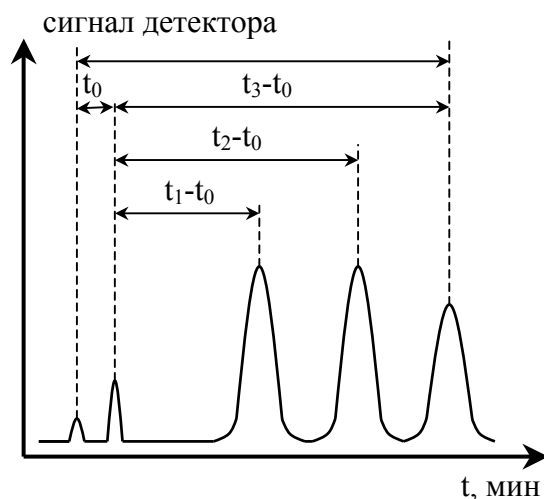


Рис. 10. Хроматограмма разделения смеси, содержащей несорбирующийся компонент

Время выхода несорбирующегося компонента зависит от плотности упаковки насадки в колонке и длины колонки: для колонок одинаковой длины с ростом плотности упаковки насадки в колонке это время будет уменьшаться.

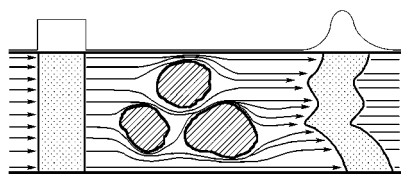
6. ПАРАМЕТРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ЭФФЕКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ

6.1. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ РАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Для того чтобы разделить бинарную смесь газообразных компонентов, необходимо, чтобы они находились в колонке разное время. Однако даже время пребывания отдельных молекул одного и того же вещества в большей или меньшей степени отличается от среднего значения, характерного для этого вещества.

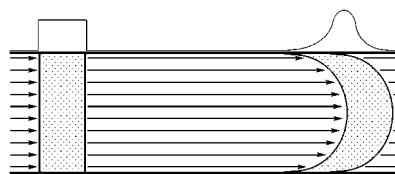
Причиной этому являются процессы диффузии, конвекции и замедленного обмена между подвижной и неподвижной фазами.

Насадочные колонки независимо от их внутреннего диаметра представляют собой трубки, заполненные частицами сорбента, которые образуют стационарный зернистый слой. Поток газа фильтруется через этот слой, двигаясь по транспортным каналам, образуемым зазорами между частицами. За счет разных по длине путей перемещения молекул разделяемых соединений возникает специфический размывающий фактор, характеризующийся “вихревой” диффузией (рис. 11).



профиль зоны пробы
на входе в колонку

Рис. 11. Изменение профиля зоны
в насадочной колонке



профиль зоны пробы
на выходе из колонки

Рис. 12. Изменение профиля зоны
в капиллярной колонке

В капиллярных колонках имеется единственный транспортный канал вдоль ее оси. В этой связи в капиллярных колонках “вихревая” диффузия отсутствует, но возникает другой размывающий фактор, связанный с параболическим распределением скоростей по сечению канала, характеризующийся так называемой “тейлоровской” диффузией (рис. 12).

Вследствие такого “рассеяния” времени пребывания в колонке отдельных молекул концентрация вещества на выходе из колонки изменяется во времени, при этом профиль концентрации подчиняется уравнению функции нормального распределения ошибок Гаусса, которое характеризует распределение концентрации исследуемого соединения “С” в пространстве в фиксированный момент времени “х” от времени положения максимума хроматографического пика

$$C = C_{\text{макс}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (20)$$

где $C_{\text{макс}}$ – величина концентрации вещества в точке максимума пика, численное значение которой рассчитывается из уравнения (20) при $x = 0$ и равная коэффициенту перед экспоненциальным членом уравнения Гаусса

$$C_{\text{макс}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}. \quad (21)$$

Параметр σ в уравнениях (20) и (21) называется средним квадратичным отклонением, а величину σ^2 называют дисперсией. Этот параметр характеризует степень размывания кривой распределения случайных ошибок, а в случае хроматографических разделений – ширину регистрируемого хроматографического пика у основания (рис. 13).

Чтобы придать величине среднего квадратичного отклонения графическую интерпретацию, допустим, что в уравнении (20) отношение

$$\frac{C}{C_{\text{макс}}} = e^{-\frac{1}{2}} = 0.607. \quad (22)$$

Тогда с учетом уравнения (20) можно записать:

$$e^{-\frac{1}{2}} = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}. \quad (23)$$

Отсюда, приравнявая показатели экспонент, получим $x = \sigma$.

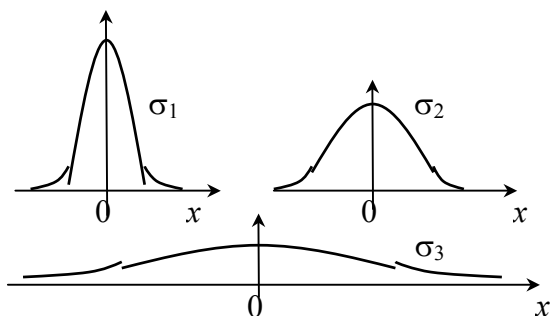


Рис. 13. Хроматографические пики с одинаковыми средними значениями x , но разными дисперсиями $\sigma_1^2 < \sigma_2^2 < \sigma_3^2$

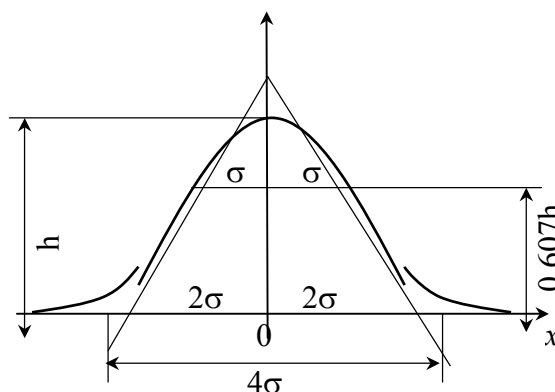


Рис. 14. Параметры хроматографического пика

Это означает, что полуширина хроматографического пика, измеренная на высоте, составляющей 0.607 от максимальной высоты пика, равна среднеквадратичному отклонению σ .

Кривая Гаусса имеет колоколообразную форму: наряду с максимумом она имеет две точки перегиба. Если к этим точкам перегиба провести касательные, то величина отрезка, отсекаемого касательными на оси абсцисс, характеризует ширину хроматографического пика у основания “ w ” и оказывается равной 4σ (рис. 14).

6.2. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Для того, чтобы разделение двух последовательных пиков стало заметным, необходимо, чтобы расстояние между максимумами пиков на оси времени (Δt) было больше, чем ширина пиков у основания, выраженная через их стандартные квадратичные отклонения (рис. 15).

Установлено, что достаточное разделение происходит лишь в том случае, если:

$$\Delta t = 2(\sigma_1 + \sigma_2). \quad (24)$$

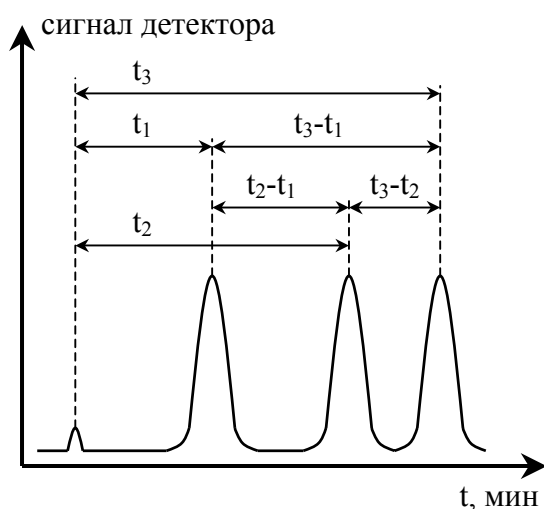


Рис. 15. К расчету параметров разделения хроматографических пиков

При существовании соотношения

$$\Delta t \leq (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (25)$$

перекрытие (наложение) пиков настолько велико, что оба компонента воспринимаются детектором как одно вещество.

Практически полное разделение происходит при условии:

$$\Delta t \geq 3(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (26)$$

С помощью соотношений (24), (25) и (26) можно непосредственно установить, произошло разделение компонентов или нет. Однако величины Δt и σ настолько сильно зависят от внешних условий, что становится невозможным на их основе сделать какие-либо выводы о параметрах разделительной колонки.

Подставив в уравнение (24) вместо Δt разность $(t_2 - t_1)$ и разделив обе части уравнения на время удерживания первого компонента t_1 , получим

$$\frac{t_2}{t_1} - 1 = 2 \left(\frac{\sigma^2}{t_2} \frac{t_2}{t_1} + \frac{\sigma_1}{t_1} \right). \quad (27)$$

Относительные величины $\frac{\sigma_1}{t_1}$ и $\frac{\sigma_2}{t_2}$ в уравнении (27) уже в значительно меньшей мере зависят от внешних условий и определяются главным образом параметрами колонки.

Из уравнения (27) следует, что главную роль в процессе разделения веществ в колонке играют:

- отношение значений абсолютных времен удерживания $\frac{t_2}{t_1}$;

- относительные стандартные отклонения пиков $\frac{\sigma_1}{t_1}$ и $\frac{\sigma_2}{t_2}$.

Таким образом, определяющими для процесса разделения веществ являются следующие два свойства хроматографической колонки:

- первое характеризуется различием во времени, в течение которого колонка удерживает разделяемые компоненты, называется *разделительным* действием и количественно оценивается величиной отношения $\frac{t_2}{t_1}$ для двух разделяемых соединений;
- второе определяет меру размывания каждого пика относительно среднего значения времени, т.е. относительную ширину пика, называется *эффективностью разделения* и количественно оценивается величиной отношения $\frac{\sigma}{t}$ для каждого из разделяемых компонентов.

Квадрат величины стандартного относительного отклонения $\left(\frac{\sigma}{t}\right)^2$ называется *относительной дисперсией*, а величина обратная относительной дисперсии равна числу *теоретических тарелок* хроматографической колонки:

$$n = \left(\frac{t}{\sigma}\right)^2. \quad (28)$$

Под теоретической тарелкой хроматографической колонки понимается такая часть длины колонки, на протяжении которой однократно реализуется процесс перехода исследуемого соединения из газа-носителя в неподвижную фазу и его возвращения в газ-носитель.

Число теоретических тарелок характеризует *эффективность* хроматографической колонки по отношению к данному соединению в данных условиях и может быть рассчитано из хроматограммы по соотношению:

$$n = 16 \left(\frac{t}{w}\right)^2, \quad (29)$$

где t – время удерживания, выраженное расстоянием от момента ввода пробы до регистрации максимума пика, мм; w – ширина хроматографического пика у основания, мм.

Число теоретических тарелок n связано с высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) h , уравнением:

$$h = \frac{L}{n}, \quad (30)$$

где L – длина хроматографической колонки, мм.

Теперь можно решить задачу по расчету числа теоретических тарелок, необходимого для разделения конкретной бинарной смеси.

Для случая достаточно четкого разделения эту величину можно получить, подставив в уравнение (27) выражение числа теоретических тарелок из уравнения (28):

$$\frac{t_2}{t_1} - 1 = 2 \left(\sqrt{\frac{1}{n_2} \frac{t_2}{t_1}} + \sqrt{\frac{1}{n_1}} \right). \quad (31)$$

Далее, для двух, последовательно регистрируемых на хроматограмме пиков разделяемых компонентов с молекулами одинаковой полярности, число теоретических тарелок в первом приближении можно принять также одинаковым:

$$n_1 = n_2 = n.$$

Тогда, обозначив отношение значений абсолютного времени удерживания через $\alpha = \frac{t_2}{t_1}$ и решив уравнение (31) относительно n , получим величину числа теоретических тарелок хроматографической колонки, необходимых для достаточно четкого разделения двух исследуемых соединений при заданном численном значении α :

$$n = 4 \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right)^2. \quad (32)$$

В соответствии с уравнением (32) отношение величин абсолютного времени удерживания регистрируемых рядом компонентов α является показателем разделяющего действия колонки. Эта величина не зависит от длины колонки, поперечного сечения колонки, количества неподвижной фазы и скорости потока газа-носителя и зависит только от температуры колонки и свойств неподвижной фазы.

Из уравнений (25) и (26) следует, что при

$$n \leq \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right)^2 \quad (33)$$

разделения не происходит либо наблюдается лишь частичное разделение.

Для практически полного разделения должно выполняться соотношение:

$$n \geq 9 \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \right)^2. \quad (34)$$

6.3. КОЭФФИЦИЕНТ ЕМКОСТИ КОЛОНКИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПАРАМЕТРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Наряду с разделительным действием и эффективностью разделения важную роль в хроматографическом процессе играет еще один параметр колонки, показывающий насколько задерживаются компоненты разделяемой смеси относительно подвижной фазы. Этот параметр называется *коэффициентом емкости колонки* по отношению к данному компоненту (k) и рассчитывается как отношение исправленного времени удерживания данного компонента к времени удерживания газа-носителя:

$$k_i = \frac{t'_i}{t_o} \quad (35)$$

или как отношение количества вещества, находящегося в данный момент в неподвижной фазе, к его количеству в подвижной фазе.

Так же как и для исправленного времени удерживания, коэффициент емкости сильно зависит от величины коэффициента распределения исследуемого вещества между фазами и, следовательно, от температуры колонки. При этом исправленное время удерживания представляет собой время, в течение которого компонент находится в неподвижной фазе, а коэффициент емкости колонки прямо пропорционален количеству неподвижной фазы.

Если в процессе разделения величина коэффициента распределения вещества между фазами остается постоянной, коэффициент емкости колонки не зависит от средней скорости потока газа-носителя, а также от длины колонки. Таким образом, коэффициент емкости можно рассматривать как характеристику действующей массы неподвижной фазы в расчете на 1 м длины колонки.

Коэффициент емкости тем в большей степени отрицательно влияет на процесс разделения, чем меньше его численное значение и величина относительного удерживания. При $k > 10$ влияние коэффициента емкости на необходимое число теоретических тарелок становится мало заметным.

6.4. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЛЕТУЧЕСТИ ВЕЩЕСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ

Эффективность процесса разделения смеси зависит не только от степени различия в интенсивности взаимодействий разделяемых веществ с неподвижной фазой, но и от степени различия разделяемых веществ в величинах летучести в условиях разделения.

Установлено, что отношения коэффициентов распределения веществ 1 и 2 между фазами (K_1 и K_2), а, следовательно, и отношения соответствующих исправленных удерживаемых объемов (V_1' и V_2'), абсолютные значения которых обуславливают большую или меньшую эффективность разделения пары веществ, зависят от величины давления паров чистых разделяемых компонентов при температуре колонки p_1^0 и p_2^0 и коэффициентов активности этих веществ в неподвижной фазе γ_1^0 и γ_2^0

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{V_1'}{V_2'} = \frac{p_2^0 \gamma_2^0}{p_1^0 \gamma_1^0}. \quad (36)$$

Это уравнение получено *Е. Херингтоном* для бесконечно разбавленных растворов при условии, что пары веществ 1 и 2 подчиняются законам идеальных газов, а парциальное давление пара растворенного вещества не влияет на скорость потока газа-носителя в колонке.

Логарифмическая форма уравнения

$$\lg \frac{V_1'}{V_2'} = \lg \frac{p_2^0}{p_1^0} + \lg \frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0} \quad (37)$$

показывает, что отношение величин удерживания, а, следовательно, и разделение веществ определяется *двумя* величинами:

- отношением величин давления паров этих веществ при температуре колонки (член *летучести*);
- отношением величин их коэффициентов активности в неподвижной фазе (член *селективности*).

Параметры хроматографической колонки не влияют на относительную летучесть, которая обусловлена давлением пара разделяемых веществ и зависит лишь от температуры термостата колонки.

Селективность же зависит исключительно от природы неподвижной фазы и характера ее взаимодействия с разделяемыми веществами. Как правило, температура оказывает незначительное влияние на селективность.

Так, в случае применения неполярных неподвижных фаз для разделения соединений одного гомологического ряда или для близких по строению веществ, коэффициенты активности обоих компонентов в неподвижной жидкой фазе часто равны между собой. Второе слагаемое в уравнении (37), характеризующее селективность, в данном случае равно нулю, и относительное удерживание, т.е. эффективность разделения, определяется лишь относительной летучестью. Разделение происходит точно таким же образом, как в процессе перегонки смеси веществ, имеющих разные давления паров (вследствие разных температур кипения).

Наоборот, если вещества отличаются только селективностью взаимодействий с неподвижной фазой и разделяемые компоненты имеют одинаковое давление пара при заданной температуре колонки (т.е. одинаковые температуры кипения), то разделение можно уподобить экстракции. Относительное удерживание в этом случае равно отношению коэффициентов активности компонентов в неподвижной фазе.

Численное значение величины относительного удерживания рассчитывается как отношение исправленных времен удерживания двух разделяемых компонентов.

6.5. СТЕПЕНЬ РАЗДЕЛЕНИЯ И ЕЕ СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Способом оценки степени разделения двух веществ, регистрируемых на хроматограмме в виде соседних пиков, является вычисление величины отношения удвоенного расстояния “ a ” между максимумами пиков к сумме ширины пиков у основания w_1 и w_2 (рис. 16).

Это отношение служит мерой разделения двух компонентов, называется *степенью разделения* R_s и позволяет непосредственно из хроматограммы оценить степень эффективности разделения.

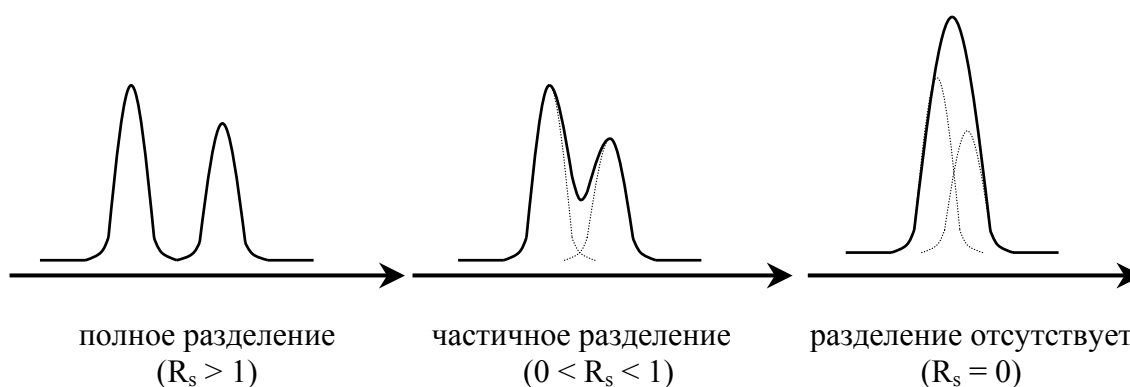


Рис. 16. Разделение хроматографических пиков

Для случая достаточного разделения соблюдается равенство:

$$R_s = \frac{2a}{w_1 + w_2}. \quad (38)$$

Если расстояние между вершинами пиков “ a ” заменить разностью времен удерживания ($t_2 - t_1$), ширину пиков у основания выразить через размывание (σ), использовать выражения для относительного удерживания (α) и числа теоретических тарелок (n) соотношение (38) преобразуется в уравнение:

$$R_s = \frac{1}{2} \sqrt{n} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k_2}{1 + k_2}, \quad (39)$$

которое позволяет установить влияние числа теоретических тарелок (n) и коэффициента емкости колонки для второго компонента (k_2) на величину степени разделения двух соединений.

С помощью этого уравнения можно рассчитать, какой эффективностью должна характеризоваться хроматографическая колонка для получения заданного значения степени разделения R_s при заданном значении емкости колонки по отношению ко второму компоненту k_2 и заданном значении относительного удерживания разделяемых компонентов α .

Если в соотношении (39) число теоретических тарелок выразить через отношение длины колонки к высоте, эквивалентной теоретической тарелки $n = \frac{L}{h}$, то поскольку в зафиксированных условиях процесса разделения большая часть параметров этого уравнения остается постоянными, величина степени разделения оказывается пропорциональной корню квадратному из длины хроматографической колонки $R_s \approx \sqrt{L}$.

Это соотношение показывает, что в первом приближении повысить эффективность процесса разделения можно простым увеличением длины колонки, при сохранении остальных параметров процесса разделения постоянными.

7. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ

Любая хроматографическая колонка может заметно изменять свои разделительные свойства при изменении условий анализа. Наибольшее влияние оказывают *скорость потока газа-носителя* и *температура процесса разделения*.

7.1. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАСАДОЧНОЙ КОЛОНКИ В ВАРИАНТЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Эффективность насадочной хроматографической колонки и скорость потока газа-носителя (u) связаны между собой уравнением Ван-Деемтера:

$$h = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \frac{8}{\pi} \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_l} u, \quad (40)$$

где h – высота, эквивалентная теоретической тарелке; d_p – диаметр частиц носителя; λ – коэффициент заполнения колонки, характеризующий степень плотности упаковки насадки в колонке; D_g – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в газовой фазе; γ – коэффициент извилистости пути потока газа-носителя; D_l – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в неподвижной жидкой фазе; d_f – эффективная толщина слоя неподвижной жидкой фазы на поверхности твердого носителя; k – коэффициент емкости колонки.

В общем виде уравнение Ван-Деемтера можно представить в следующей форме:

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu. \quad (41)$$

Каждое из слагаемых уравнения (41) количественно представляет вклад различных параметров процесса разделения, приводящих к изменению профиля зоны исследуемого соединения в хроматографической колонке.

Первый член уравнения A отражает вклад *вихревой диффузии* и не зависит от скорости потока газа-носителя. Поэтому с уменьшением размера частиц твердого носителя d_p , при одной и той же величине степени упаковки насадки в колонке, высота, эквивалентная теоретической тарелке, уменьшается, эффективность колонки возрастает.

Графически вклад этого слагаемого изображается прямой, параллельной оси абсцисс, а величина отсекаемого на оси ординат отрезка определяется величиной диаметра частиц носителя неподвижной жидкой фазы.

Второй член уравнения $\frac{B}{u}$ отражает влияние процесса *диффузии* исследуемого соединения *в газовой фазе* на эффективность колонки. Коэффициент извилистости показывает влияние геометрического фактора насадки колонки. Чем меньше различаются между собой частицы сорбента по размеру и форме гранул, тем менее извилисты траектории, по которым должны двигаться молекулы разделяемых веществ в потоке газа-носителя.

Далее, высота, эквивалентная теоретической тарелке, возрастает пропорционально увеличению коэффициента диффузии вещества в газовой фазе D_g . Возможные пути управления величиной коэффициента диффузии – использование влияния температуры процесса разделения и природы газа-носителя. График вклада этого слагаемого изображается гиперболой.

Из третьего члена, C_u , характеризующего влияние процессов *диффузии в неподвижной жидкой фазе*, следует, что высота, эквивалентная теоретической тарелке, пропорциональна квадрату толщины жидкой пленки d_f . Эффективность колонки повышается, если содержание неподвижной жидкой фазы на носителе снижается.

Для более толстого слоя неподвижной жидкой фазы время, необходимое для диффузии хроматографируемого вещества через пленку неподвижной жидкой фазы и обратно, возрастает и приводит к расширению зоны и снижению эффективности колонки.

Коэффициент емкости колонки k обычно превышает единицу для большинства летучих соединений. Следовательно, значение $\frac{k}{(1+k)^2}$ уменьшается с увеличением k .

График вклада этого, третьего, слагаемого представляет собой прямую, выходящую из начала координат.

Результирующая, с учётом вклада всех трёх слагаемых, изображается кривой (рис. 17).

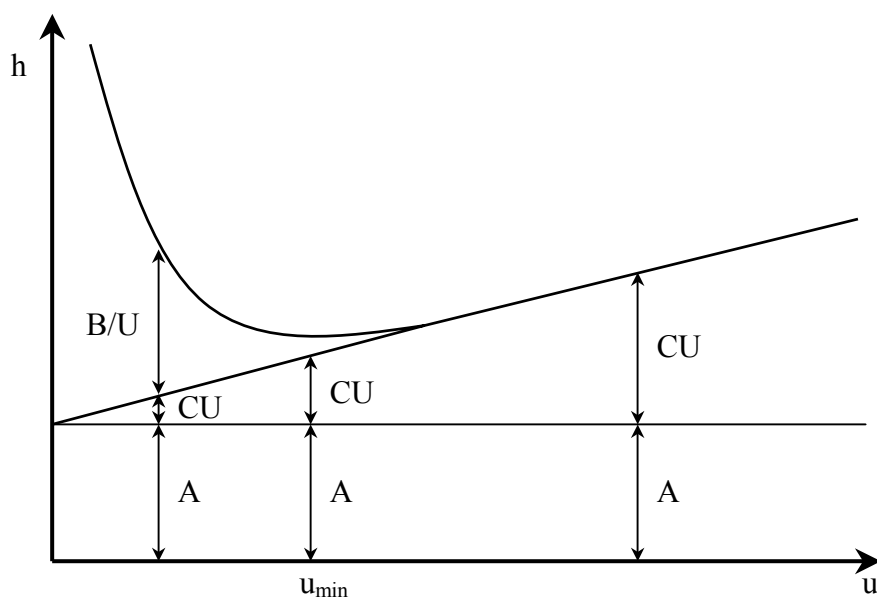


Рис. 17. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости потока газа-носителя

Приведенная графическая зависимость позволяет, с одной стороны, установить численное значение оптимальной скорости газа-носителя и, с другой стороны, оценить величины вкладов каждого из процессов, описываемых слагаемыми уравнения Ван-Деемтера в величину высоты, эквивалентной теоретической тарелке, и, изменяя значение скорости потока газа-носителя, изменять величины этих вкладов.

Численное значение оптимальной скорости потока газа-носителя можно также определить из уравнения Ван-Деемтера по соотношению:

$$u_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C}}. \quad (42)$$

Влияние природы газа-носителя на эффективность колонки представлено на рис. 18.

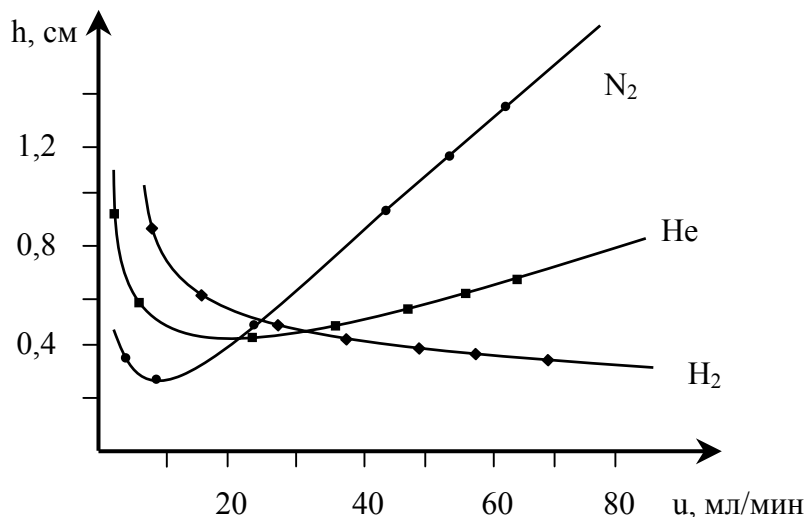


Рис. 18. Влияние природы газа-носителя на эффективность хроматографической колонки

Оптимальная практическая скорость изменяется в широкой области в зависимости от площади поперечного сечения колонки, температуры, толщины пленки неподвижной жидкой фазы, коэффициента емкости колонки и природы используемого газа-носителя.

В практической газовой хроматографии следует различать понятия линейная скорость потока газа-носителя и расход газа-носителя (объемная скорость потока газа-носителя). При работе, как правило, измеряется только расход газа-носителя. В теоретических рассуждениях употребляется понятие линейной скорости потока газа-носителя.

Расход газа-носителя (w) и линейная скорость потока газа-носителя (u) связаны соотношением:

$$u = \frac{4w}{60\Theta d_l^2}, \quad (43)$$

где d_l – величина внутреннего диаметра колонки; Θ – коэффициент, величина которого для насадочных колонок составляет 0.45–0.50.

Связь между длиной колонки, ее диаметром, размером частиц сорбента и расходом газа-носителя иллюстрируется табл. 6.

Соблюдение приведенных в таблице условий способствует достижению максимальной эффективности хроматографической колонки.

Т а б л и ц а 6

Условия оптимального функционирования насадочных колонок

Диаметр колонки	Размер частиц (мм) в колонках длиной		Расход газа-носителя см ³ /мин	
	до 3 м	более 3 м	N ₂	He или H ₂
2 мм	0.11–0.12	0.12–0.18	8–15	15–30
3 мм	0.11–0.12	0.12–0.18	15–30	30–60
4 мм	0.12–0.18	0.18–0.25	30–60	60–100

Для насадочных колонок оптимальная практическая скорость лежит в области менее 1 м/мин.

Таким образом, эффективность насадочной хроматографической колонки улучшается, если:

- используются частицы носителя неподвижной жидкой фазы малого диаметра, равномерно заполняющие колонку;
- разделение проводится при наименьшей практически возможной температуре;
- содержание неподвижной жидкой фазы оптимальное;
- газ-носитель имеет большой молекулярный вес;
- скорость потока газа-носителя оптимальная.

7.2. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА НАСАДКИ

При выборе оптимального количества неподвижной жидкой фазы следует исходить из величины степени его влияния на свойства насадки.

Содержание неподвижной жидкой фазы не должно быть чрезмерно высоким, так как в этом случае насадка становится липкой, частицы склеиваются и эффективность разделения снижается.

Максимальная загрузка жидкой фазы в значительной степени зависит от величины площади поверхности носителя и ее структуры. На активный силикагель можно нанести до 60 % жидкой фазы, и силикагель при этом останется еще не полностью смоченным. На стеклянные шарики нельзя наносить более 3 % неподвижной жидкой фазы от их массы, а для диатомитов предельное содержание неподвижной жидкой фазы составляет 20–30 %.

Относительно *высокая степень пропитки* имеет следующие *преимущества*:

- остаточная адсорбционная активность твердого носителя мешает разделению в меньшей степени, чем при малом содержании неподвижной жидкой фазы;
- масса вводимой пробы может быть относительно большой. Например, по 20 мг каждого компонента в колонке диаметром 6 мм при соотношении 25 г неподвижной жидкой фазы на 100 г диатомового носителя. Использование больших по объему проб позволяет использовать не очень чувствительные детекторы;

- такие насадки хорошо воспроизводятся.

Однако *высокая степень пропитки* в обычных условиях работы может приводить к ряду следующих *нежелательных явлений*:

- число теоретических тарелок снижается, так как жидкая фаза заполняет большие поры твердого носителя;
- высота, эквивалентная теоретической тарелке, сильно зависит от скорости потока газа-носителя, особенно при больших скоростях;
- увеличение массы неподвижной жидкой фазы приводит к увеличению длительности анализа (при постоянной температуре разделения);
- из колонки выходит достаточно большое количество паров неподвижной жидкой фазы, ухудшающих работу детектора.

Использование *малых концентраций* неподвижных жидких фаз характеризуется следующими *преимуществами*:

- скорость разделения повышается;
- эффективность колонки выше (толщина пленки входит в уравнение Ван-Деемтера);
- для разделения можно использовать более низкие температуры;
- из колонки выходит меньше паров неподвижной жидкой фазы;
- насадка получается более сыпучей и легко заполняет колонку.

Недостатками насадок с малым содержанием неподвижных жидких фаз являются:

- становится заметной остаточная адсорбционная активность твердого носителя;
- так как существенно снижается допустимая загрузка колонки пробой, приходится снижать массу анализируемой пробы и использовать детекторы с высокой чувствительностью.

На практике наиболее предпочтительной является степень пропитки равная 5 % (не более 20 %).

Оптимальную величину степени пропитки можно установить следующим образом. Приготавливают насадку, содержащую 5 % неподвижной жидкой фазы и исследуют ее разделительную способность. При этом следует исходить из того, что разделительная способность колонки зависит в основном от температуры процесса разделения, а не от количества неподвижной жидкой фазы.

Поэтому определяют для приготовленной колонки такую температуру, при которой наблюдается оптимальное разделение анализируемых компонентов. Если поддерживать эту температуру при разделении, то независимо от степени пропитки степень разделения должна сохраняться оптимальной.

В таком случае степень пропитки выбирают такой, чтобы получить желаемое время анализа.

7.3. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

При переходе от насадочных колонок к капиллярным, вследствие изменения характера внутреннего пространства, претерпевают изменения и представления Ван-Деемтера.

Теория процесса разделения веществ в капиллярных колонках разработана М. Голеем (США, 1957 г.) из следующих *предположений*:

- размывание зоны вещества в колонке происходит только вследствие процессов диффузии в потоке газа-носителя;
- в хроматографической колонке реализуется только ламинарный характер течения газа-носителя по колонке;
- неподвижная жидкая фаза зафиксирована на внутренней стенке капилляра в виде гомогенной жидкой пленки.

Развернутая форма уравнения Голея записывается

$$h = \frac{2D_g}{u} + \left[\frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \frac{r^2}{D_g} + \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_l} \right] u, \quad (44)$$

в котором r – радиус капиллярной колонки.

В общем виде уравнение Голея записывается:

$$h = \frac{B}{u} + (C_g + C_l)u. \quad (45)$$

Если принять, что $C_g \gg C_l$, то можно рассчитать значение h_{\min}

$$h_{\min} = r \sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{3(1+k)^2}}. \quad (46)$$

Из приведенного уравнения следует, что величина h_{\min} пропорциональна радиусу капилляра и является функцией коэффициента емкости колонки.

Для несорбирующегося компонента ($k = 0$) $h_{\min} = 0.58 r$, для компонента с величиной $k > 100$ $h_{\min} = 1.9 r$.

Исходя из того же допущения, что $C_g \gg C_l$, можно рассчитать и величину оптимальной скорости потока газа-носителя

$$u_{\text{опт}} = 4 \frac{D_g}{r} \sqrt{\frac{3(1+k)^2}{1+6k+11k^2}}. \quad (47)$$

Видно, что с уменьшением радиуса капилляра оптимальная скорость газа-носителя возрастает пропорционально коэффициенту диффузии исследуемого соединения в газе-носителе и величине коэффициента емкости колонки.

Для несорбирующегося компонента с $k = 0$ численное значение оптимальной скорости потока газа-носителя рассчитывается по соотношению

$$u_{\text{опт}} = 6.9 \frac{D_g}{r}, \text{ а для компонента с } k = 100 \quad u_{\text{опт}} = 2.1 \frac{D_g}{r}.$$

Графическая зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки от скорости потока газа-носителя, при его ламинарном течении, аналогична, как и для насадочных колонок.

На рис. 19 *а* представлено влияние величины внутреннего диаметра капиллярной колонки, а на рис. 19 *б* – влияние величины коэффициента емкости капиллярной колонки к исследуемому соединению на ее эффективность.

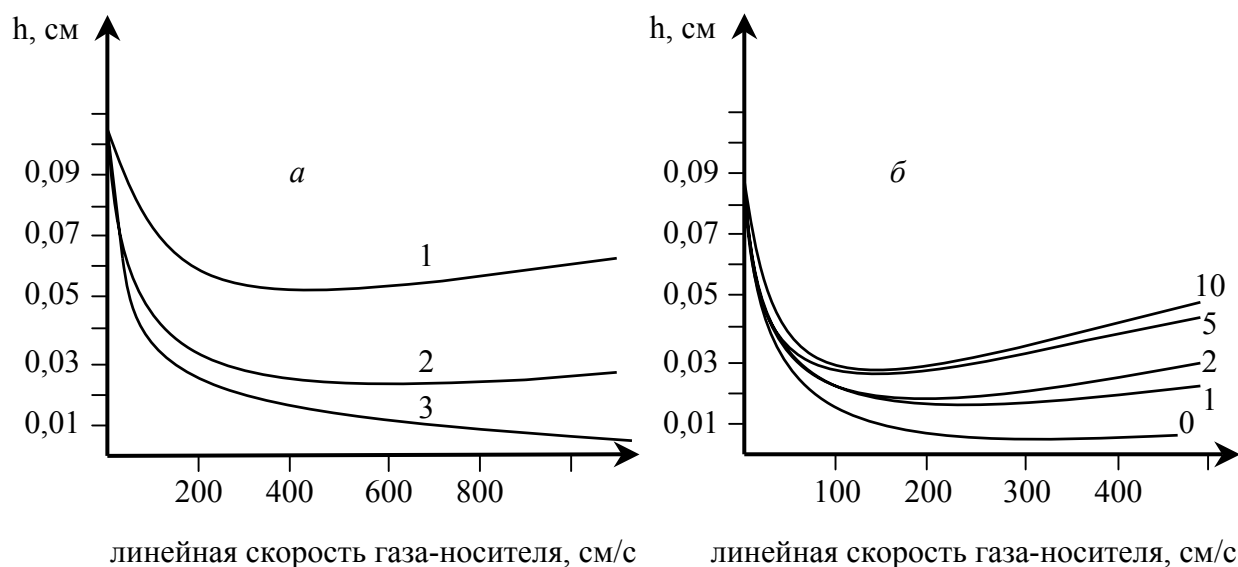


Рис. 19. График зависимости высоты тарелки от линейной скорости газа-носителя для полый капиллярной колонки (н-гексан, газ-носитель – гелий):
а – влияние внутреннего диаметра колонки ($k = 1$): 1 – $d_c = 0,1$ mm; 2 – $d_c = 0,25$ mm; 3 – $d_c = 0,5$ mm; *б* – влияние коэффициента емкости колонки ($d_c = 0,25$ mm): 1 – $k = 0$; 2 – $k = 1$; 3 – $k = 2$; 4 – $k = 5$; 5 – $k = 10$

Однако дальнейшее увеличение объемной скорости потока газа-носителя приводит к изменению характера течения – ламинарное течение сменяется турбулентным, для которого характерны внезапные локальные изменения скорости, изменение направления движения потока, изменение величины давления.

Обычно тип течения жидкости определяется величиной критерия Рейнольдса “ Re ”, определяемого из соотношения:

$$Re = \frac{2ur}{\nu}, \quad (48)$$

где u – линейная скорость потока газа-носителя; r – радиус капилляра; ν – кинематическая вязкость газа-носителя.

Графическая зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки от величины критерия Рейнольдса приведена на рис.20.

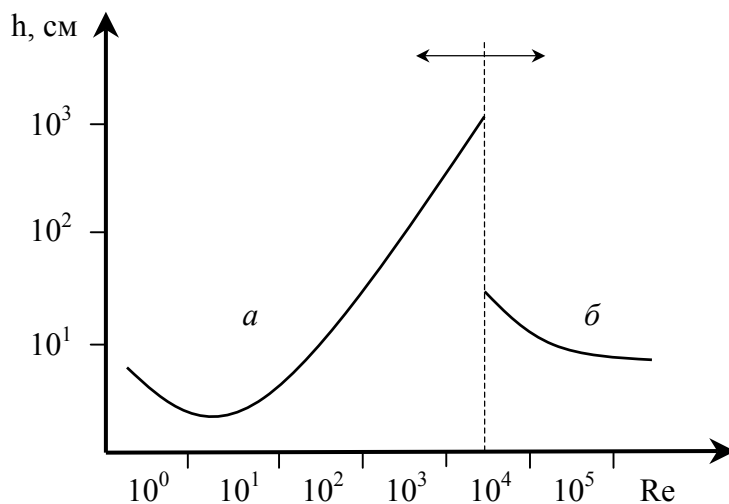


Рис. 20. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки от величины критерия Рейнольдса:
a – область ламинарного течения, *б* – область турбулентного течения потока газа-носителя

Для капиллярных колонок оптимальная практическая линейная скорость потока газа-носителя лежит в области от 3 до 8 м/мин.

7.4. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ

При исследовании этого вопроса для капиллярной газовой хроматографии необходимо принимать во внимание следующие два обстоятельства:

- толщина пленки неподвижной жидкой фазы входит в уравнение Голя в качестве самостоятельной величины;
- с изменением толщины пленки изменяется и величина фазового отношения β , определяемая отношением объемов газовой и жидкой фаз в соответствии с уравнением

$$\beta = \frac{V_g}{V_l} = \frac{r}{2d_f}, \quad (49)$$

а, следовательно, изменяется и величина коэффициента емкости колонки k , определяемая соотношением

$$k = \frac{K}{\beta}. \quad (50)$$

Следовательно, при выборе конкретной капиллярной колонки всегда следует учитывать, какая практическая цель при этом преследуется с учетом следующих положений:

- тонкая пленка приводит к малым значениям k и, следовательно, к необходимости увеличения числа теоретических тарелок. Однако в этом случае допустимы высокие скорости потока газа-носителя, что позволяет сократить время анализа;

- разделение на тонкой пленке можно производить при более низких температурах;
- колонки с тонкой пленкой имеют малую емкость, что предопределяет малый объем вводимого образца и, следовательно, использование высокочувствительных детекторов.

В этой связи толщина пленки неподвижной жидкой фазы должна соответствовать некоторой оптимальной величине, удовлетворяющей отмеченным требованиям. Обычно это десятые доли микрометра.

8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ

Температура колонки оказывает одно из самых решающих влияний на ход газохроматографического разделения, что обусловлено следующими причинами.

Величина коэффициента распределения исследуемого соединения K_i связана с величиной исправленного удерживаемого объема соотношением:

$$V' = V_l K_i, \quad (51)$$

где V_l – объем неподвижной фазы в колонке; V' – исправленный удерживаемый объем исследуемого соединения.

8.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ

Для данной хроматографической колонки объем неподвижной фазы V_l можно считать постоянным. Следовательно, для того чтобы величина исправленного удерживаемого объема исследуемого соединения находилась в приемлемых пределах, величина коэффициента распределения этого вещества между фазами K_i также должна находиться в соответствующей области численных значений, которая во многом и определяется температурой процесса разделения.

В принципе повышение температуры обуславливает более короткое время удерживания, а тем самым и время анализа. Это объясняется тем, что коэффициент распределения вещества между фазами K_i имеет положительный температурный коэффициент, его численные значения с ростом температуры процесса разделения уменьшаются, а следовательно, уменьшается и удерживаемый объем исследуемого соединения.

Исправленный удерживаемый объем изменяется с обратной абсолютной температурой экспоненциально, как показано на рис. 21.

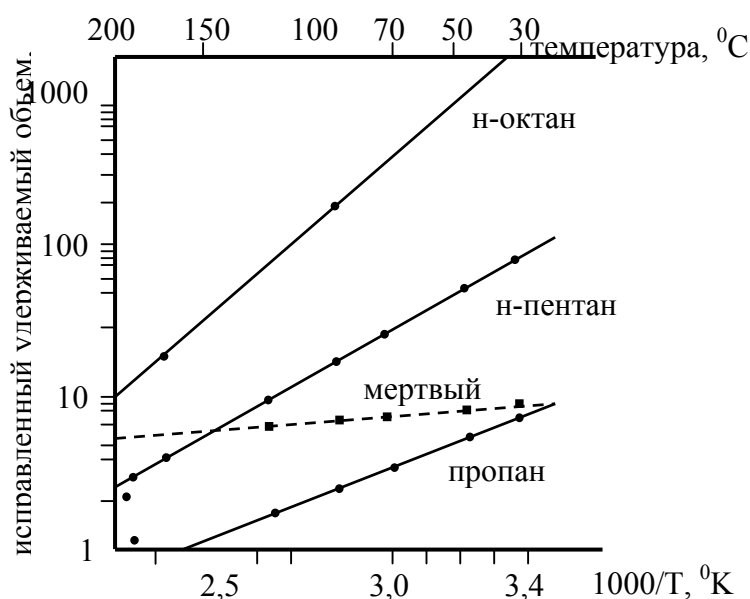


Рис. 21. Изменение величин исправленных удерживаемых объемов от температуры

Мертвый объем колонки при повышении температуры также уменьшается.

Таким образом, если бы хроматографические разделения велись только при комнатной температуре, газовую хроматографию можно было бы использовать для анализа только ограниченного набора веществ, существенно различающихся при этой температуре по величинам констант распределения между фазами. Одно только использование сильной температурной зависимости коэффициента распределения позволяет значительно расширить число анализируемых веществ.

Температуру хроматографической колонки следует довести до такого значения, при котором различия в коэффициентах распределения исследуемых веществ между фазами находятся в пределах, необходимых для осуществления эффективного хроматографического разделения.

Так как температуру колонки обычно варьируют в диапазоне от 20 до 300 °С, целесообразно учитывать эмпирическое правило, согласно которому методом газовой хроматографии при заданной температуре колонки можно с достаточной эффективностью разделить все вещества с температурами кипения, отличными от температуры колонки не более чем на ± 60 °С.

Кроме изменения величин коэффициентов распределения разделяемых компонентов между фазами, изменение температуры процесса разделения приводит:

- к изменению объема газовой фазы во внутреннем объеме колонки;
- к изменению объема неподвижной жидкой фазы во внутреннем объеме колонки;
- к изменению скорости потока газа-носителя;
- к изменению величины перепада давления газа-носителя на входе в колонку и на выходе из колонки;
- к изменению величин коэффициентов диффузии разделяемых соединений в газе-носителе;
- к изменению величин коэффициентов диффузии разделяемых соединений в неподвижной жидкой фазе.

Суммарным результатом всех имеющих место изменений является изменение эффективности используемой хроматографической колонки при изменении температуры процесса разделения.

8.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Рассмотрим особенности влияния изменения температуры процесса разделения на скорость потока газа-носителя и перепад давления газа-носителя в колонке.

Газохроматографические разделения, как правило, осуществляются в одном из двух возможных режимах:

- при постоянной скорости потока газа-носителя в течение всего времени процесса разделения;
- при постоянном перепаде давления газа-носителя на входе и выходе из колонки в течение процесса разделения.

В любой хроматографической колонке давление газа-носителя на входе в колонку должно быть выше, чем на выходе из колонки, чтобы направить поток газа-носителя от входа к выходу.

С изменением температуры колонки меняется сопротивление потоку газа-носителя, что обусловлено, главным образом, изменением вязкости газа-носителя при изменении температуры.

Если при изменении температуры колонки в ходе процесса разделения перепад давления газа-носителя остается постоянным, то скорость потока газа-носителя в процессе разделения будет изменяться, и наоборот, если при изменении температуры скорость потока газа-носителя поддерживать постоянной, то будет иметь место изменение величины перепада давления.

Таким образом, изменение как скорости потока газа-носителя, так и перепада давления газа-носителя с изменением температуры колонки влияет как на время анализа, так и на эффективность хроматографической колонки.

В условиях газовой хроматографии линейная скорость потока газа-носителя прямо пропорциональна перепаду давления в колонке и обратно пропорциональна вязкости газа-носителя.

Вязкости идеальных газов не зависят от давления и плотности. Следовательно, изменение вязкости с давлением незначительно даже в наиболее жестких условиях газовой хроматографии.

Для всех используемых газов-носителей вязкость увеличивается с возрастанием температуры (рис. 22).

Абсолютная величина изменения вязкости наименьшая у водорода, который в этом отношении стоит отдельно от остальных газов. С точки зрения как минимального перепада давления, так и наименьшего изменения перепада давления от температуры водород имеет бесспорное преимущество в качестве газа-носителя.

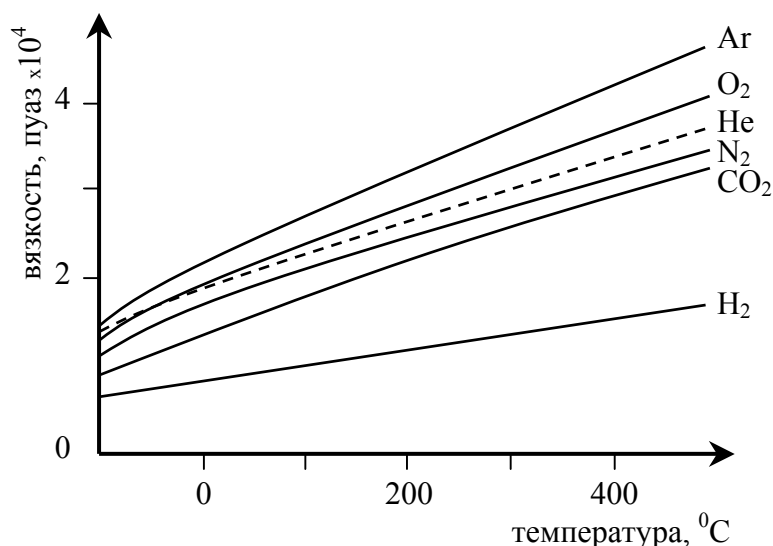


Рис. 22. Изменение вязкости газов-носителей от температуры

Установлено, что вязкости газов, пригодных в качестве газов-носителей, возрастают прямо пропорционально величине абсолютной температуры в степени 0,7.

При работе с постоянной скоростью потока газа–носителя величина перепада давления будет увеличиваться по мере возрастания температуры.

При работе при постоянных давлениях на входе и на выходе из колонки скорость потока газа-носителя на выходе уменьшается пропорционально росту температуры в степени $-1,7$.

8.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕПЕНЬ РАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Эффективность колонки, которая является мерой размывания хроматографической полосы, выражают обычно через высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Высота тарелки является функцией большого числа переменных, входящих в уравнение Ван-Деемтера, многие из которых зависят от температуры; вследствие этого высота тарелки меняется с температурой сложным образом.

Наиболее существенное влияние изменение температуры оказывает на величины коэффициентов диффузии разделяемых соединений в газе-носителе и в неподвижной жидкой фазе.

Установлено, что коэффициенты диффузии разделяемых соединений в газовой фазе пропорциональны температуре в степени $1,8$. Так, при повышении температуры с 25 до 150 °C коэффициенты диффузии возрастают в 2 раза, а при повышении температуры до 310 °C – в 4 раза.

Таким образом, при работе с постоянными давлениями на входе и на выходе из колонки изменение скорости потока газа-носителя пропорционально изменению температуры колонки в степени $-0,7$.

Именно поэтому слагаемое $\frac{B}{u}$ в уравнении Ван-Деемтера увеличивается с ростом температуры колонки в степени $2,5$.

В коэффициенте C уравнения Ван-Деемтера

$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_l}$$

все три параметра k , d_f , D_l зависят от температуры.

Наименьшим является изменение с температурой величины d_f^2 , отражающее влияние коэффициента термического расширения жидкости. Так, например, для динонилфталата при повышении температуры от 0 до 150 °C d_f^2 увеличивается на 20 %.

Коэффициент емкости колонки k быстро уменьшается с повышением температуры. Численное значение сомножителя $\frac{k}{(1+k)^2}$ сначала растет, поскольку при низких температурах k имеют высокие численные значения, проходит через максимум при $k = 1$, а затем при дальнейшем повышении температуры уменьшается.

Поскольку при оптимальном хроматографическом режиме значение k обычно несколько больше единицы, в большинстве случаев повышение

температуры колонки будет вызывать увеличение численного значения этого сомножителя.

Наконец, коэффициенты диффузии разделяемых соединений в неподвижной жидкой фазе D_l быстро увеличиваются с повышением температуры. Коэффициенты диффузии разделяемых соединений в наиболее распространенных неподвижных жидких фазах увеличиваются с повышением температуры; логарифм коэффициента диффузии линейно связан с обратным значением абсолютной температуры.

Таким образом, с повышением температуры колонки численное значение d_f слегка возрастает, численное значение $\frac{1}{D_l}$ – сильно уменьшается, а численное значение $\frac{k}{(1+k)^2}$ – либо увеличивается, либо уменьшается в зависимости от величины k .

Влияние температуры колонки на высоту тарелки для 2,3-диметилбутана для колонки длиной 1 м, содержащей 39 % ПЭГ–400 приведено на рис. 23.

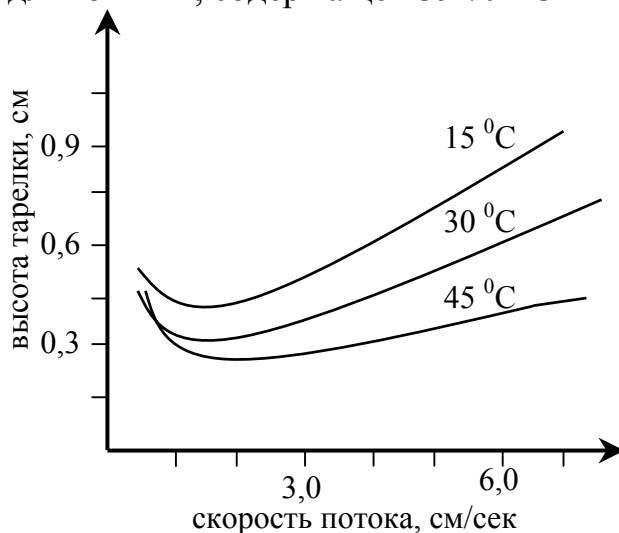


Рис. 23. Влияние температуры колонки на высоту, эквивалентную теоретической тарелке

Следовательно, с ростом температуры эффективность колонки должна улучшаться (высота, эквивалентная теоретической тарелке уменьшается), однако при любой постоянной температуре невозможно выбрать скорость потока газа-носителя такой, чтобы обеспечить максимальную эффективность колонки для всех разделяемых веществ, различающихся температурами кипения.

8.4. РАЗДЕЛЕНИЕ С ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Последнее заключение послужило предпосылкой для разработки специального варианта разделения сложных по составу смесей, основу которого составляет изменение температуры хроматографической колонки непосредственно в ходе процесса разделения.

Действительно, если в состав анализируемой смеси входят легко летучие компоненты и компоненты, кипящие при достаточно высоких температурах, хроматограммы, полученные в различных изотермических режимах, будут иметь различный вид (рис. 24).

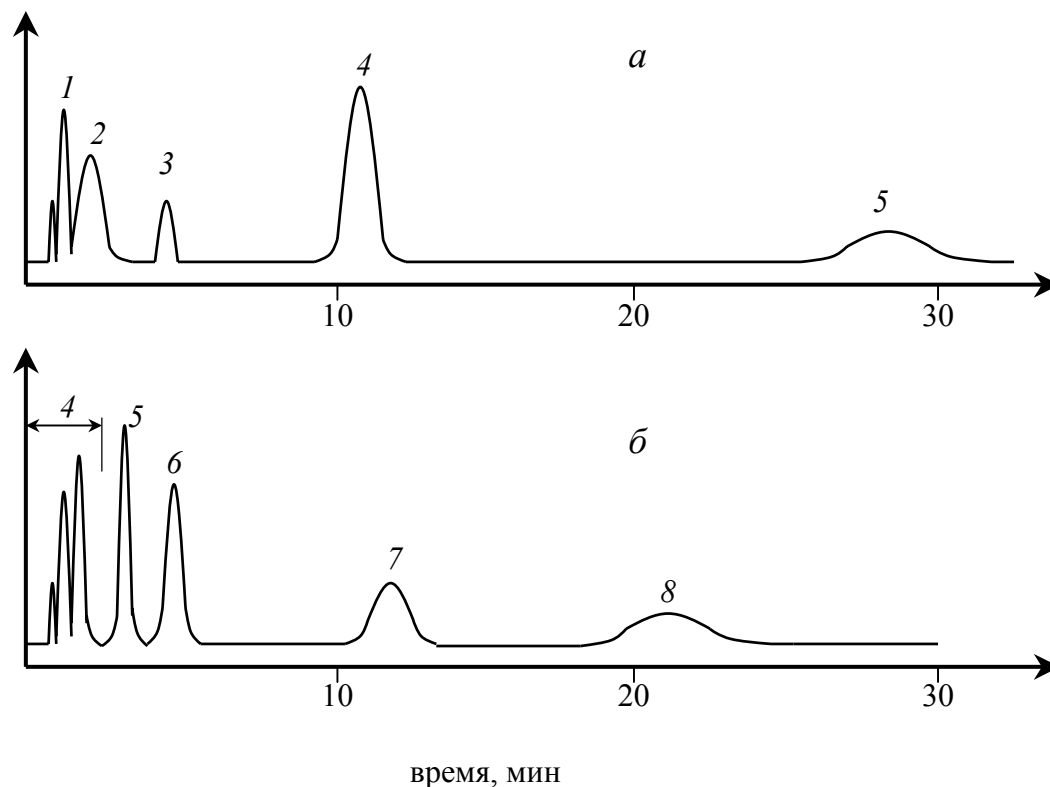


Рис. 24. Изотермические хроматограммы смеси, кипящей до 226 °С.

Пики 1–6 соответствуют н-алканам от пропана до октана;

7 – бромформ; 8 – м-хлортолуол.

a – температура колонки 45 °С; *б* – температура колонки 120 °С

Из приведенных хроматограмм следует, что разделение легко летучих компонентов следует проводить при минимальной рабочей температуре колонки, а эффективное разделение высококипящих компонентов достигается только при гораздо более высоких температурах колонки.

При постоянной температуре термостата колонок (разделение в изотермическом режиме) с достаточной эффективностью возможно осуществление разделения только 5–6 последовательных членов одного гомологического ряда. Для анализа более сложных по составу проб необходимо выполнение нескольких повторяющихся разделений одной и той же анализируемой смеси веществ при последовательно повышаемых на 50 °С температурах процесса разделения.

Из отмеченного следует, что оптимальным температурным режимом процесса разделения является низкая температура колонки в самом начале процесса разделения и постепенное возрастание температуры колонки по мере выхода из нее легко летучих компонентов анализируемой смеси.

Режим изменения температуры процесса разделения во времени может быть самым различным и зависит от свойств веществ, входящих в состав разделяемой смеси.

Температура может меняться по линейному закону (с постоянной скоростью увеличения), по нелинейному закону или ступенчато.

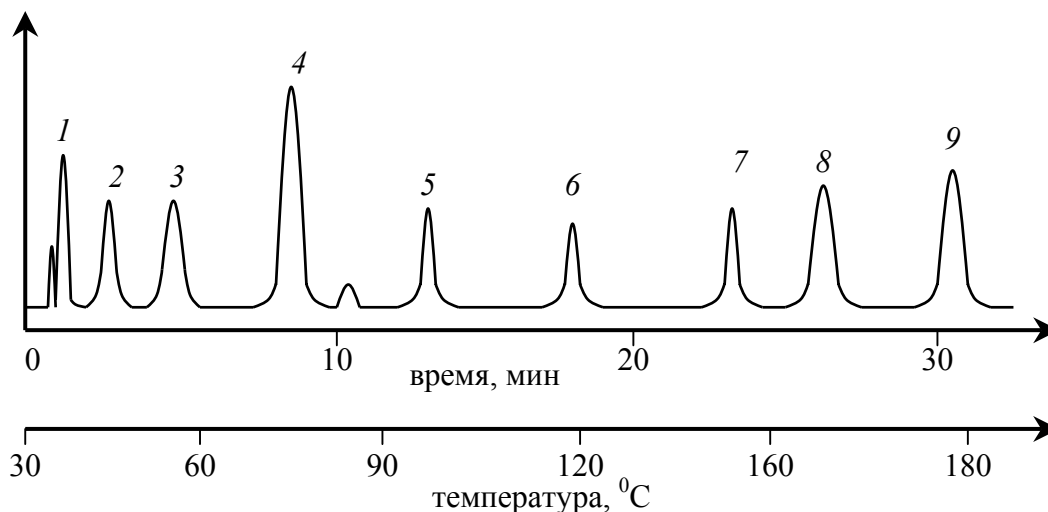


Рис. 25. Хроматограмма смеси рис. 24, полученная при линейном программировании температуры.

Номера пиков как и на рис. 24; 9 – м-бромтолуол

На рис. 25 приведена хроматограмма разделения той же смеси, что и на рис. 24, только с использованием линейного программирования температуры колонки.

Использование рационального режима программирования температуры позволяет для хроматографической колонки с числом теоретических тарелок равным 3 000 разделить с достаточной эффективностью смесь, состоящую из 40–50 компонентов. При использовании более эффективной колонки с числом теоретических тарелок 100 000, число разделяемых компонентов может достигать 300.

9. ДЕТЕКТОРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

9.1. НАЗНАЧЕНИЕ, ТРЕБОВАНИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ

Хроматографический детектор предназначен для обнаружения и измерения количеств компонентов в потоке подвижной фазы на выходе из хроматографической колонки.

В основе работы хроматографических детекторов лежит то положение, что при попадании в газ-носитель компонентов анализируемой смеси образовавшаяся бинарная смесь компонент – газ-носитель отличается по физико-химическим свойствам от чистого газа-носителя. Эти изменения регистрируются во времени и представляются в форме, удобной для дальнейшей обработки.

Основные *требования*, предъявляемые к хроматографическим детекторам следующие:

- детектор должен обладать высокой чувствительностью – регистрировать даже малые изменения физико-химических свойств подвижной фазы;
- величина сигнала детектора должна изменяться пропорционально изменению концентрации определяемого компонента в подвижной фазе;
- детектор должен регистрировать определяемые компоненты по возможности мгновенно (иметь достаточное быстродействие);
- рабочий объем детектора должен быть, по возможности, наименьшим, чтобы исключить дополнительное размывание пиков в детекторе;
- желательно, чтобы показания детектора отражали изменения физико-химических свойств подвижной фазы только от ее состава.

По возможности следует исключить влияние температуры, давления, других параметров хроматографического процесса на функционирование детектора. Если этого не удастся достичь, необходимо поддерживать эти параметры во время всего процесса разделения строго постоянными.

Среди многообразия хроматографических детекторов следует различать детекторы *интегральные* и детекторы *дифференциальные*.

Интегральные детекторы регистрируют суммарное количество всех разделяемых веществ, выходящих из хроматографической колонки. Хроматограмма смеси, при условии полного разделения компонентов, состоит из ряда ступеней, отделенных друг от друга участками, параллельными нулевой линии. Число ступеней на хроматограмме соответствует числу компонентов в анализируемой смеси, а высота каждой ступени характеризует количество данного компонента в смеси.

Интегральные детекторы не требуют специальной калибровки.

Типичным примером интегрального детектора является обычная бюретка, заполненная раствором щелочи и погруженная открытым концом в стакан с этим раствором. В качестве газа-носителя используется углекислый газ, который, попадая в бюретку, реагирует со щелочью с образованием гидрокарбоната. При этом изменение положения верхнего уровня жидкости в

бюретке наблюдается лишь при попадании в нее компонентов разделяемой смеси, не реагирующих со щелочью.

Устройство детектора приведено на рис. 26, а вид хроматограммы приведен на рис. 27.

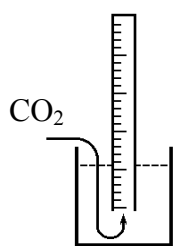


Рис. 26. Схема устройства интегрального детектора

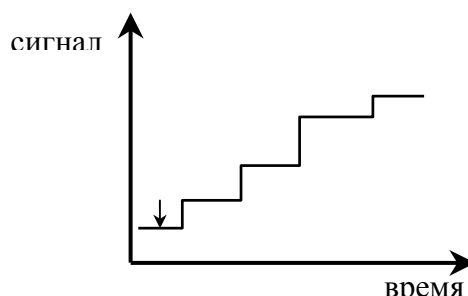


Рис. 27. Вид хроматограммы при использовании интегрального детектора

Дифференциальный детектор дает отклик на приращение концентрации каждого из разделяемых компонентов в зависимости от времени (т.е. $\Delta C/\Delta t$ от t). В этом случае хроматографический пик является дифференциальной кривой количества компонента, выходящего из колонки (рис. 28) по времени.

Сигнал дифференциального детектора может быть пропорционален или концентрации определяемого компонента в газе-носителе, или потоку этого компонента, т.е. количеству компонента, попадающему в камеру детектора в единицу времени (рис. 29).

Для *концентрационного* детектора существует прямая пропорциональность между величиной сигнала детектора E_c и концентрацией компонента в газе-носителе - C :

$$E_c = A_c C, \quad (52)$$

где A_c – коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность концентрационного детектора.

Для концентрационного детектора площадь регистрируемого пика обратно пропорциональна скорости потока газа-носителя и прямо пропорциональна количеству (массе) компонента. Поэтому при увеличении скорости потока газа-носителя площадь пика уменьшается, а высота пика остается постоянной. Концентрация компонента рассчитывается по величине площади пика.

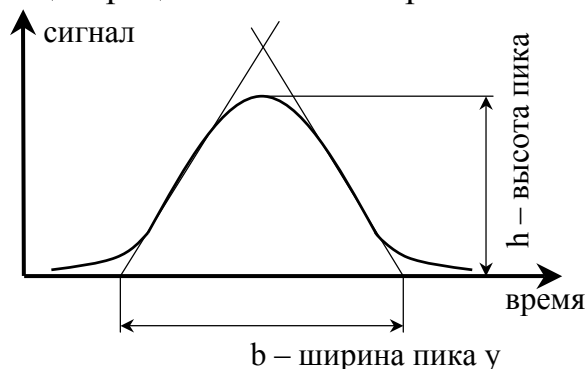


Рис. 28. Форма сигнала дифференциального детектора

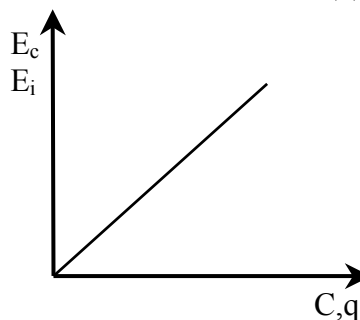


Рис. 29. Характер зависимости сигнала детектора от концентрации вещества

В потоковом детекторе сигнал определяется количеством вещества, попадающим в детектор в единицу времени, т.е. потоком вещества q :

$$E_i = A_i q, \quad (53)$$

где A_i – коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность потокового детектора.

Для *потокового* детектора с увеличением скорости потока газа–носителя величина площади регистрируемого на хроматограмме пика не меняется, а высота пика увеличивается, поскольку при этом увеличивается поток анализируемого компонента.

Площадь пика определяемого компонента в этом случае прямо пропорциональна количеству вещества и скорости потока газа-носителя. Количество определяемого компонента рассчитывается по величине площади пика.

Для того, чтобы определить к какому типу детектора относится данный детектор, следует установить характер зависимости показаний детектора от скорости потока газа-носителя. В билогарифмических координатах (логарифм площади пика – логарифм скорости потока газа-носителя) идеальный концентрационный детектор характеризуется линейной зависимостью с углом наклона к оси абсцисс равном 45° , а идеальный потоковый – зависимостью, параллельной оси абсцисс (рис. 30).

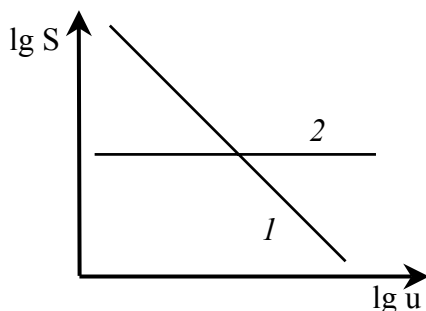


Рис. 30. Характер зависимости $\lg S - \lg u$ для концентрационного (1) и потокового (2) детекторов

Некоторые типы детекторов нельзя отнести к идеальным концентрационным или идеальным потоковым. Для таких детекторов угол наклона билогарифмической зависимости принимает промежуточные значения.

Для решения вопроса о применимости данного детектора необходимо знать его следующие *основные характеристики*:

- *предельную чувствительность* (предел обнаружения);
- *диапазон концентраций*, для которого сохраняется линейность градуировочной характеристики;
- *специфическую чувствительность* к различным компонентам анализируемой смеси;
- *размеры камеры*, в которой происходят физические процессы, определяющие сигнал детектора (чувствительный объем).

9.2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДЕТЕКТОРА. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ

Чувствительностью детектора обычно называют отношение величины выходного сигнала детектора к входному сигналу, который определяется количеством вещества, поступающего в детектор вместе с газом-носителем.

Другими словами – чувствительность детектора определяется как коэффициент преобразования детектором величины изменения физико-химического свойства чистого газа-носителя к такому же физико-химическому свойству бинарной смеси компонент – газ-носитель в регистрируемый сигнал.

На рис. 31 представлена зависимость величины сигнала детектора E от количества введенного в него вещества Q .

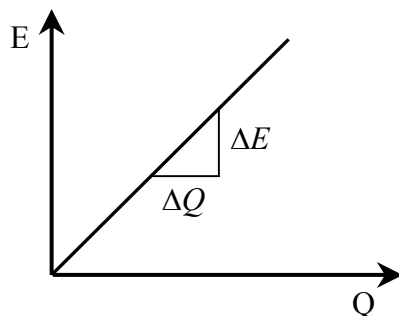


Рис. 31. К расчету чувствительности детектора

В этих координатах чувствительность детектора A_c выражается следующим образом:

$$A_c = \frac{\Delta E}{\Delta Q}. \quad (54)$$

На практике значения величины чувствительности детектора могут быть определены на основании значений параметров процесса разделения и полученных результатов.

Так, чувствительность *концентрационных детекторов* определяется соотношением:

$$A_c = \frac{SVF}{qW}, \quad (55)$$

где S – площадь пика, см^2 ; V – чувствительность регистратора, мВ/см ; F – скорость потока газа-носителя, мл/с ; q – количество компонента, мг ; W – скорость движения диаграммной ленты регистратора, см/с .

Для сравнения чувствительности концентрационных детекторов часто для ее расчетов пользуются упрощенной формулой, предложенной Димбатом, Портером и Строссом,

$$A_c = \frac{K_1 K_2 K_3 S}{q}, \quad (56)$$

где K_1 – величина обратной скорости движения диаграммной ленты регистратора (для скорости 720 мм/ч $K_1 = 0.834 \text{ мин/см}$); K_2 – чувствительность регистратора, равная отношению предела измерения в мВ к ширине

диаграммной ленты в см (при использовании регистратора ЭПП–09 $K_2 = 0.364$ мВ/см); K_3 – расход газа-носителя в мл/мин;

S – площадь пика в см²; q – масса введенного в детектор вещества, мг.

При этом чувствительность выражают в (мВ·мг/мл) и называют единицами чувствительности по Портеру.

Такой подход позволяет оценить изменение чувствительности детектора при изменении условий процесса разделения. Так, например, чувствительность детектора по теплопроводности при использовании в качестве газа-носителя азота составляет 20–100 единиц, а при использовании в качестве газа-носителя гелия – 10 000 единиц по Портеру.

Чувствительность *поточковых* детекторов определяется выражением:

$$A_i = \frac{SV}{qW}. \quad (57)$$

Сигнал детектора, а следовательно, и его чувствительность можно увеличить с помощью электронной схемы. Следовательно, чувствительность детектора не является исчерпывающей характеристикой для оценки того минимального количества вещества, которое детектор может надежно регистрировать с хорошей воспроизводимостью, причем, увеличение чувствительности не всегда приводит к снижению этого минимального количества вещества.

Поэтому вводится еще одна величина, характеризующая чувствительность детектора, которая обычно называется *порогом чувствительности*, пределом детектирования или минимально детектируемым количеством. При этом исходят из того, что порогом чувствительности Q_{\min} называется такое количество определяемого вещества в газе-носителе, которое обуславливает появление сигнала, равного удвоенной величине шумов.

$$E_{\min} = 2\delta. \quad (58)$$

Таким образом, на практике минимальным сигналом E_{\min} считается сигнал, амплитуда которого вдвое превышает уровень шумов “ δ ”, фиксируемых регистратором (рис. 32).

Концентрация анализируемого вещества, вызывающая этот сигнал, для концентрационного детектора определяется соотношением:

$$C_{\min} = \frac{E_{\min}}{A_c} = \frac{2\sigma}{A_c}. \quad (59)$$

Для потокового детектора минимально определяемое количество вещества определяется соотношением:

$$I_{\min} = \frac{E_{\min}}{A_i}. \quad (60)$$

Учитывая, что

$$I_{\min} = C_{\min} F, \quad (61)$$

где F – скорость потока газа-носителя; получаем выражение для расчета минимально определяемой потоковым детектором концентрации:

$$C_{\min} = \frac{2\sigma}{A_i F} \quad (62)$$

Величина C_{\min} также называется порогом чувствительности и позволяет оценить предельные возможности детектора.

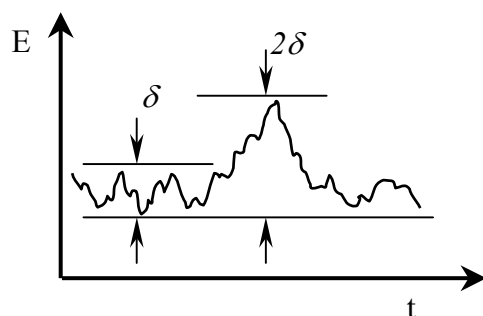


Рис. 32. Определение величины минимального сигнала детектора

Таким образом, следует различить понятия *чувствительность* и *порог чувствительности*. Чувствительность характеризуется наклоном зависимости: сигнал детектора – концентрация вещества, а порог чувствительности – величиной отрезка на оси абсцисс, соответствующего точке пересечения градуировки с ординатой, равной удвоенному уровню шума (2δ) (рис. 33).

Далее необходимо учитывать, что порог чувствительности детектора соответствует концентрации вещества в газе-носителе, создаваемой в детекторе, а не концентрации анализируемых веществ в пробе при введении в хроматографическую колонку. Учитывая процесс размывания пробы в ходе разделения, для анализа следует брать вещества в концентрациях, в 5–10 раз превышающих порог чувствительности детектора.

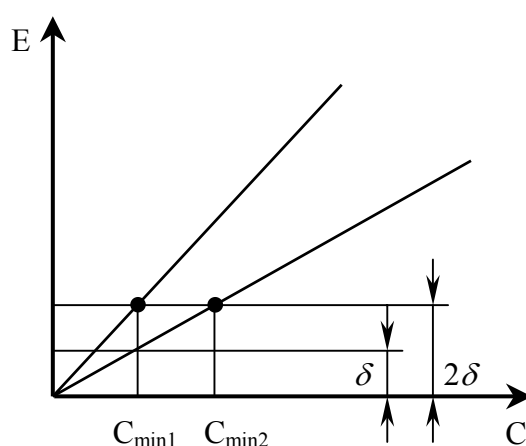


Рис. 33. Сопоставление характеристик чувствительности и порога чувствительности детекторов

9.3. ЛИНЕЙНОСТЬ ДЕТЕКТОРА

Для определения линейности детектора используют зависимость сигнала детектора от количества (или концентрации) введенного в него вещества.

Обычно эта зависимость имеет вид, приведенный на [рис. 34](#).

Для этой зависимости следует определить верхнюю и нижнюю границу использования данного детектора.

Нижняя граница использования детектора C_{\min} определяется его пороговой чувствительностью – 2δ .

Верхняя граница определяется по положению точки, для которой отклонение от линейности составляет 3 %. Эта точка и называется верхним пределом линейности детектора C_{\max} .

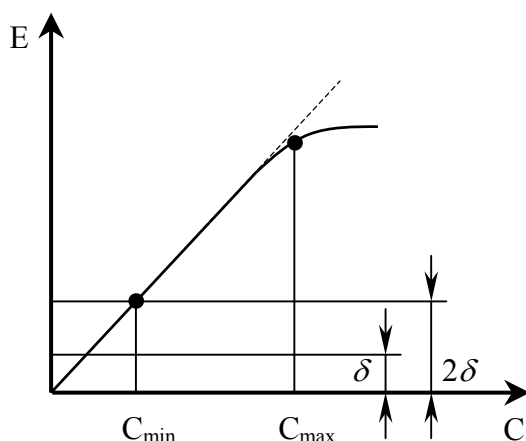


Рис. 34. Определение линейного диапазона детектирования

Отношение $\frac{C_{\max}}{C_{\min}} = R$ называют линейным динамическим диапазоном детектора – ЛДД.

9.4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕТЕКТОРА

Селективность детектора определяют как величину отношения чувствительности детектора для одного вещества А - A_A к чувствительности детектора для другого вещества В - A_B :

$$S = \frac{A_A}{A_B}.$$

Детектор считается селективным, если чувствительность детектора для двух веществ различается хотя бы на порядок. Если значение $S < 10$, такой детектор является неселективным или универсальным и используется, как правило, для обнаружения широкого круга соединений, присутствующих в смеси в соизмеримых количествах.

9.5. ДЕТЕКТОРЫ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В основе функционирования всех типов детекторов по теплопроводности лежат закономерности передачи тепла от разогретого чувствительного элемента детектора в окружающую газовую среду.

В зависимости от особенностей устройства чувствительного элемента следует различать два основных типа детекторов по теплопроводности:

- детектор с чувствительным элементом, изготовленным в виде проволоки или спирали. Детекторы этого типа получили название *катарометрических*;
- детектор с чувствительным элементом, роль которого выполняет термистор – *термисторные* детекторы.

Рассмотрим последовательно особенности этих типов детекторов по теплопроводности.

Катарометрический детектор

Катарометр представляет собой сплошной металлический блок, внутри которого высверлены две одинаковые по конфигурации и объему камеры. В центре каждой камеры помещаются чувствительные элементы детектора, выполненные в виде проволочных или спиральных сопротивлений с абсолютно одинаковыми электрическими характеристиками (рис.35).

Через одну из камер в течение всего процесса хроматографического разделения течет чистый газ-носитель, и эта камера выполняет роль камеры *сравнения*.

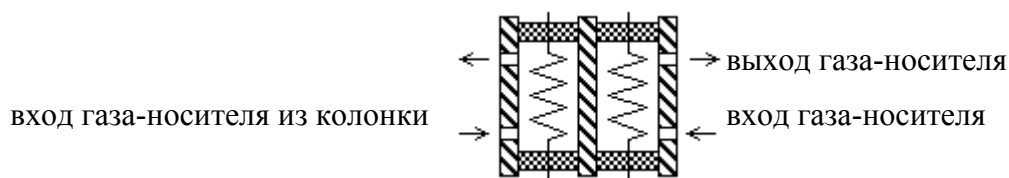


Рис. 35. Схема устройства камер катарометра

Вторая камера подключается к выходу из хроматографической колонки и является *рабочей* камерой.

На оба чувствительных элемента от стабилизированного источника питания подается одинаковое по величине постоянное напряжение, в зависимости от численного значения которого чувствительные элементы приобретают соответствующую температуру.

При контакте нагретого чувствительного элемента с окружающей его газовой средой возможна реализация следующих 4 основных механизмов тепловых потерь:

- 1) передача тепла от нагретого чувствительного элемента к более холодной стенке камеры детектора. Интенсивность отвода тепла в этом случае определяется величиной коэффициента теплопроводности газовой среды в камере, а величина тепловых потерь обозначается как Q_i ;
- 2) передача тепла от нагретого чувствительного элемента за счет конвекции газового потока в камере детектора. При этом основным источником

тепловых потерь является принудительная конвекция, в результате которой тепло уносится из ячейки с газом-носителем. Интенсивность потерь тепла в этом случае определяется величиной теплоемкости газового потока и обозначается как Q_2 ;

3) тепловые потери за счет излучения обозначаются как Q_3 и их величина прямо пропорциональна разности абсолютных температур нагретого чувствительного элемента и стенок камеры детектора в четвертой степени;

4) концевые тепловые потери Q_4 через соединения нагретого чувствительного элемента с проводами, подводящими электрический ток.

Из перечисленных, основными тепловыми потерями, составляющими 75 % от общего теплообмена в ячейке, являются тепловые потери Q_1 и Q_2 . Отсюда следует, что наблюдаемая величина тепловых потерь в основном определяется величинами теплоемкости и теплопроводности газового потока, протекающего через камеру детектора.

Таким образом, теоретической основой функционирования детекторов по теплопроводности являются следующие положения:

- при изменении состава газового потока в рабочей камере детектора вследствие изменения величин теплоемкости и теплопроводности, соответствовавших чистому газу-носителю, имеет место изменение величины тепловых потерь и, как следствие, изменение температуры чувствительного элемента.

Величина этого изменения описывается уравнением:

$$\frac{\Delta T_{эл}}{x} = (T_{эл} - T_{ст}) \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_x} - 1 \right), \quad (63)$$

где $\Delta T_{эл}$ – величина изменения температуры чувствительного элемента; $T_{эл}$ – температура чувствительного элемента; $T_{ст}$ – температура стенки камеры детектора; λ_c – теплопроводность чистого газа-носителя; λ_x – теплопроводность анализируемого вещества; x – мольная доля анализируемого вещества в смеси с газом-носителем;

- изменение температуры чувствительного элемента приводит к изменению величины его сопротивления, которые связаны между собой соотношением:

$$R_T = R_o (1 + \alpha \Delta T_{эл}), \quad (64)$$

где α – температурный коэффициент сопротивления материала, из которого изготовлен чувствительный элемент;

- изменение величины сопротивления чувствительного элемента при сохраняющемся постоянным подаваемом напряжении, в соответствии с законом Ома, приведет к изменению величины силы тока на участке цепи, содержащем этот чувствительный элемент.

Таким образом, изменение состава газового потока в рабочей ячейке детектора приводит к изменению первоначальной величины силы тока, которое можно зафиксировать и использовать для регистрации момента выхода разделяемых компонентов из хроматографической колонки, а величину степени

изменения первоначальной силы тока использовать для характеристики количества разделяемых компонентов.

Поскольку на практике очень трудно осуществить абсолютное измерение величины тепловых потерь от нагретого чувствительного элемента, обычно применяется разностный метод измерения.

Именно с этой целью два одинаковых по своим электрическим характеристикам чувствительных элемента и объединяются в одном блоке, включаются в общую электрическую схему и являются плечами компенсационного моста Уинстона (рис. 36).

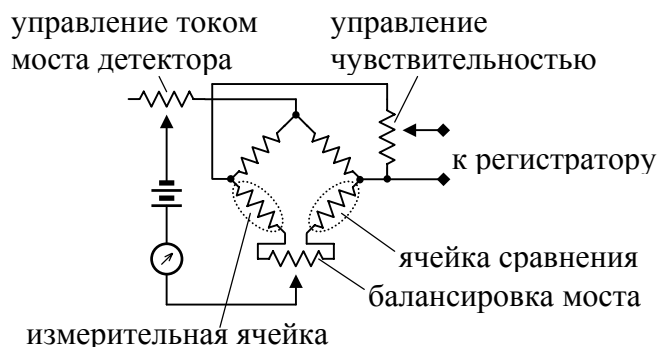


Рис. 36. Принципиальная электрическая схема моста Уинстона

При пропускании чистого газа-носителя через обе камеры детектора мост оказывается сбалансированным, тепловые потери в обеих камерах одинаковы, величины силы тока в обоих плечах моста также одинаковы и, как следствие этого, регистрируется нулевая линия. Когда выходящая из колонки проба попадает в рабочую ячейку детектора, изменяется теплопроводность и теплоемкость газовой среды в ячейке, что приводит к изменению условий отвода тепла и вызывает изменение температуры чувствительного элемента в рабочей камере.

Изменение температуры, в свою очередь, вызывает изменение величины сопротивления чувствительного элемента, следствием чего является разбаланс моста и возникновение сигнала детектора по теплопроводности.

На практике используют 4 режима работы детектора по теплопроводности:

- режим постоянного тока на чувствительных элементах;
- режим постоянного напряжения на чувствительных элементах;
- режим постоянной температуры чувствительных элементов;
- режим постоянной средней температуры чувствительных элементов.

Установлено, что чувствительность в режиме постоянной температуры в 7–10 раз выше, а отношение сигнала к шуму и пределы детектирования во всех случаях близки.

В режимах постоянного тока и напряжения линейность повышается при высоких концентрациях анализируемых веществ в связи с более высокими потерями тепла на концах чувствительных элементов.

Для получения оптимальных характеристик детектора газ-носитель должен быть как можно чище. Для предохранения элементов детектора от перегорания и окисления необходимо сначала подать поток газа-носителя, а затем включить

ток моста и выключать ток моста прежде, чем прекратится подача газ-носителя. По этим же причинам после выключения прибора, особенно после проведения анализа при высоких температурах, рекомендуется продувать газ-носитель до охлаждения детектора с целью предотвращения обратной диффузии воздуха к нагретым элементам детектора.

Для увеличения продолжительности работы элементов детектора по теплопроводности следует работать при минимальной температуре элементов (минимальном токе моста), необходимой для данного анализа.

Для получения максимальной чувствительности следует увеличивать ток моста, принимая во внимание, однако, термическую стабильность и химическую активность анализируемых веществ.

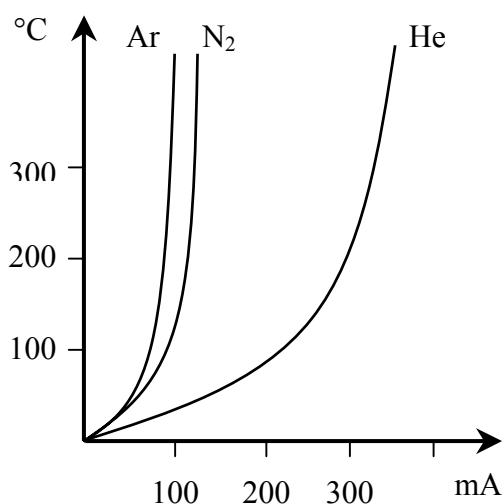


Рис. 37. Зависимость температуры чувствительных элементов от силы тока моста детектора и природы газа-носителя

Зависимость температуры чувствительных элементов от силы тока моста детектора и используемого газа-носителя приведена на рис. 37.

Пороговая чувствительность детектора по теплопроводности для большинства соединений находится на уровне нескольких микрограммов.

Чувствительность детектора увеличивается пропорционально току моста в третьей степени и разности температур чувствительного элемента и стенки камеры детектора.

Камеры детектора имеют внутренний диаметр 3–6 мм, длину 20–100 мм.

Корпус детектора обычно металлический: нержавеющая сталь, латунь, алюминий.

В соответствии с характером прохождения газа-носителя камеры детектора подразделяются на проточные (рис. 38 а), диффузионные (рис. 38 б) и проточно-диффузионные (рис. 38 в).

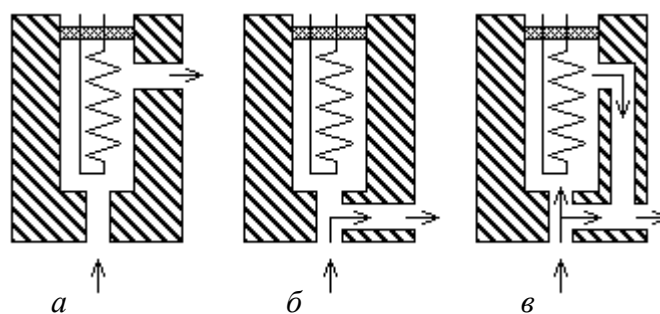


Рис. 38. Проточные (а), проточно-диффузионные (б) и диффузионные (в) камеры катарометра

Проточные камеры малоинерционны (постоянная времени меньше 1 с), однако чувствительны к колебаниям скорости потока газа-носителя.

Диффузионные камеры обладают большей инерционностью (постоянная времени до 20 с), однако практически нечувствительны к изменению расхода газа-носителя через детектор.

Проточно-диффузионные камеры обладают промежуточными характеристиками.

Чувствительные элементы катарометра могут быть двух типов: в виде нитей (рис. 39 а) и в виде спиралей (рис. 39 б).

Иногда чувствительные элементы изготавливаются в виде биспиралей (рис. 39 в).

Нитевые элементы характеризуются очень малой инерционностью, однако достаточно трудно получить большую величину сопротивления прямой нити. В этой связи чаще используются спиральные элементы, величина сопротивления которых достигает 100 и более Ом. Увеличение сопротивления чувствительного элемента способствует повышению его чувствительности.

Изготавливают спирали чаще всего из никеля, золоченого вольфрама, сплава платина–иридий, тефлонированного вольфрама, т.е. материалов, характеризующихся высоким температурным коэффициентом сопротивления α . Железо, хотя и имеет высокое значение α , легко окисляется; из висмута и сурьмы спирали изготовить невозможно.

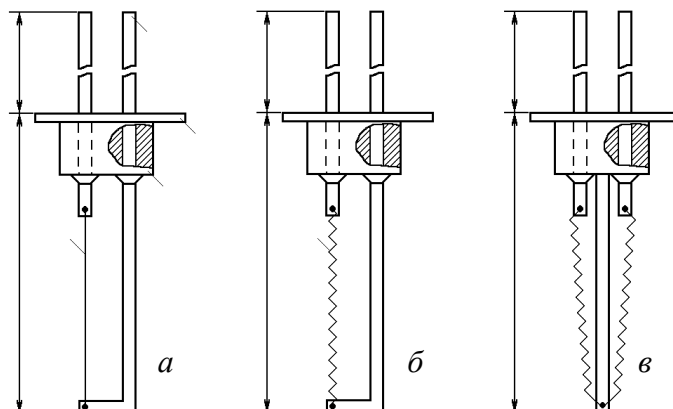


Рис.39. Чувствительные элементы катарометра:
а – нитевые, б – спиральные, в – биспиральные

Для успешной работы с детектором по теплопроводности рекомендуется в качестве газа-носителя использовать гелий, поскольку в ряду используемых газов-носителей гелий характеризуется величиной теплопроводности близкой к водороду, имеет большое отличие по этому параметру от разделяемых соединений, что позволяет обеспечить более высокую чувствительность при их обнаружении и установлении количественного содержания.

В табл. 7 приведены величины теплопроводностей газов-носителей и паров некоторых из разделяемых соединений, рассчитанные относительно теплопроводности воздуха.

Т а б л и ц а 7

**Величины теплопроводностей газов-носителей
и паров веществ**

водород	7.100	н-бутан	0.744
гелий	5.530	метанол	0.727
метан	1.450	н-пентан	0.702
аммиак	1.040	углекислый газ	0.700
воздух	1.000	этанол	0.700
азот	0.996	н-гексан	0.662
этан	0.970	ацетон	0.557
ацетилен	0.900	хлорметан	0.530
пропан	0.832	трихлорметан	0.328

Поскольку каждое из разделяемых соединений характеризуется индивидуальными величинами теплоемкости и теплопроводности, величина сигнала детектора при использовании одного и того же газа-носителя для одинаковых концентраций различных соединений будет различной.

Следовательно, для количественных определений регистрируемые величины площадей хроматографических пиков разделяемых компонентов должны умножаться на величины поправочных коэффициентов, предварительно экспериментально установленных для каждого из исследуемых соединений в выбранных условиях процесса разделения.

В практической хроматографии эти коэффициенты получили название специфических поправочных коэффициентов и при использовании детектора по теплопроводности являются весовыми поправочными коэффициентами.

Рассчитываются величины весовых поправочных коэффициентов исходя из установленных для каждого соединения величин относительных молярных поправочных коэффициентов f_{Mi} .

Величины относительных молярных поправочных коэффициентов определяются как отношение площадей пиков соответствующих данному веществу и 1,3-дифенилбензолу при их равных молярных концентрациях. При этом предполагается, что для 1,3-дифенилбензола величина относительного поправочного коэффициента принимается равной единице.

Величины относительных молярных поправочных коэффициентов, отнесенные к 1 г массы вещества, дают значение весовых поправочных коэффициентов f_{mi} .

Между весовым и молярным относительными поправочными коэффициентами, таким образом, существует следующая взаимосвязь:

$$f_{mi} = f_{Mi} \frac{M_i}{M_B}, \quad (65)$$

где M_i и M_B – молекулярные массы исследуемого соединения и 1,3-дифенилбензола соответственно.

В качестве примера весовые поправочные коэффициенты для некоторых веществ приведены в табл. 8:

Т а б л и ц а 8

Значения весовых поправочных коэффициентов

1,3-дифенилбензол	1.00	этанол	0.72
метан	0.45	ацетон	0.68
этан	0.59	бензол	0.78
гептан	0.70	вода	0.55
тетрадекан	0.85	аммиак	0.42
метанол	0.64	кислород	0.80

К приведенным в литературе данным по величинам весовых поправочных коэффициентов следует подходить критически, так как их численные значения сильно зависят от геометрии детектора и существующих в нем аэродинамических условий.

Основные характеристики детектора по теплопроводности, определенные по отношению к пропану следующие:

- коэффициент чувствительности – $2 \cdot 10^8$;
- минимальная определяемая масса – $7 \cdot 10^{-6}$ г;
- минимальная определяемая концентрация – 1.5 объемных %;
- линейный диапазон детектирования 10^5 .

Термисторный детектор

Разновидностью детектора по теплопроводности является термисторный детектор. Чувствительным элементом детектора является термистор.

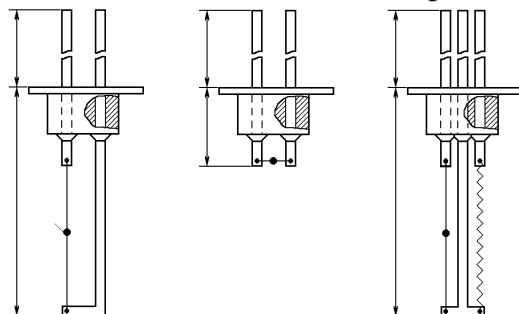


Рис. 40. Устройство термисторного детектора, микродетектора и комбинированного детектора

Это шарик диаметром около 0.5 мм, изготовленный из смеси оксидов марганца, кобальта, никеля со специальными добавками для получения

необходимых электрических характеристик. Термистор покрывается тонкой стеклянной оболочкой для защиты от разрушающего действия газа-носителя и анализируемых веществ. За счет увеличения сопротивления термистора может быть реализована более высокая чувствительность, чем у катарометра.

Существует возможность создания микродетектора с очень малым внутренним объемом камеры (рис. 40), а также комбинированного детектора.

9.6. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР

Пламенно-ионизационный детектор (рис. 41) является одним из наиболее распространенных и популярных детекторов в газовой хроматографии. Впервые он был предложен в 1958 году, и с тех пор этот детектор по некоторым своим характеристикам не был превзойден ни одним из вновь предложенных детекторов.

Принцип работы детектора заключается в том, что при обычных условиях газы не проводят электрический ток, но если в результате какого-либо воздействия в газе образуются ионы, радикалы или свободные электроны, то даже при очень небольшой концентрации этих частиц газы становятся проводниками электрического тока.

К потенциальному электроду прилагается напряжение для сбора ионов, а с коллекторного электрода снимается сигнал детектора.

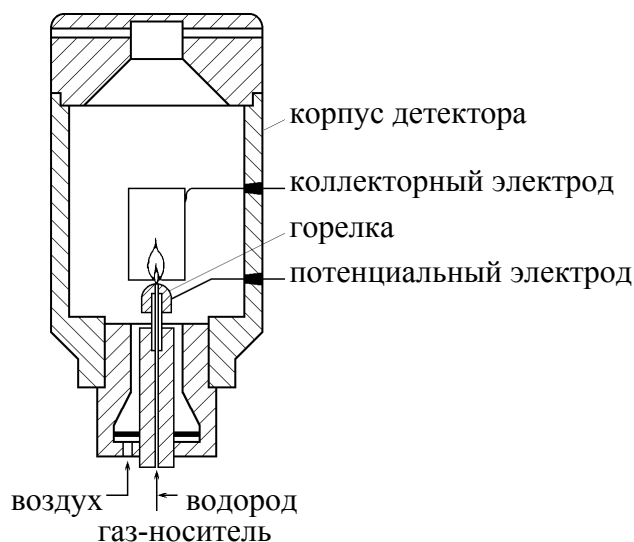
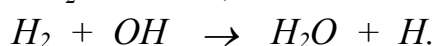
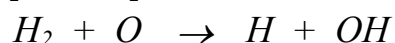
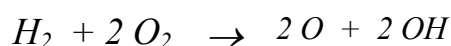


Рис. 41. Схема устройства пламенно-ионизационного детектора

В пламени чистого водорода число ионов очень мало, сопротивление межэлектродного пространства очень велико ($10^{14} - 10^{15}$ Ом) и ток детектора весьма мал ($10^{-12} - 10^{-11}$ А).

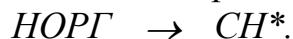
Этот ток возникает за счет ионизации примесей, содержащихся в газе-носителе, водороде и воздухе, и является постоянным фоновым током детектора.

При горении чистого водорода в пламенно-ионизационном детекторе протекают следующие процессы, приводящие к образованию ряда элементарных частиц:

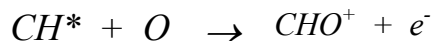


Продукты этих процессов уносятся из камеры детектора избытком воздуха.

Если в водородное пламя из хроматографической колонки попадают органические соединения *НОРГ*, то сначала они подвергаются пиролизу в достаточно горячей, однако неокисляющей зоне пламени. В результате процесса пиролиза образуются в основном радикалы CH^*



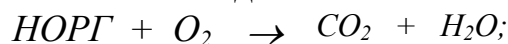
Далее, в окислительной зоне пламени эти радикалы реагируют по следующей схеме:



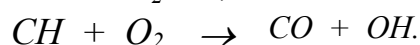
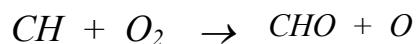
с образованием положительно заряженных молекулярных ионов и электронов, обеспечивающих протекание электрического тока в цепи, т.е. появление сигнала детектора.

В пламени водорода возможно протекание целого ряда реакций с участием разделяемых соединений, в ходе которых не образуются заряженные частицы:

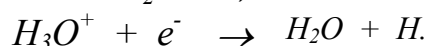
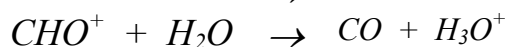
- процесс горения органического соединения *НОРГ*:



- другие процессы:



Следует учитывать, что концентрация заряженных частиц в пламени, а следовательно, и величина сигнала может уменьшаться в результате протекания реакций рекомбинации:



Из последних двух реакций рекомбинации следует, что величина сигнала детектора зависит от концентрации воды в анализируемой пробе. Поэтому, поскольку вода этим детектором не обнаруживается, при количественном анализе важно знать, не находится ли анализируемый компонент на хроматограмме вблизи области элюирования воды, возможно, присутствующей в пробе в довольно больших количествах.

Если в анализируемых соединениях присутствуют такие гетероатомы, как галогены, сера, фосфор, азот, то возможны и другие реакции рекомбинации.

Корпус детектора обычно представляет собой металлический цилиндр, который должен разбираться таким образом, чтобы был возможен удобный доступ к электродам и горелке детектора.

Горелки детектора обычно изготавливаются либо из нержавеющей стали, либо из никеля или кварца. К материалу горелки предъявляются следующие требования: он должен обладать термической и химической стабильностью и не должен плавиться при температуре водородного пламени.

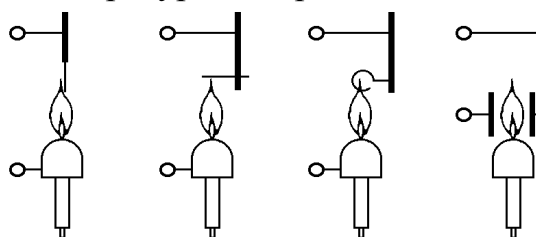


Рис. 42. Варианты взаимного расположения электродов детектора

Форма пламени имеет большое значение для работы детектора и определяется его конструкцией. Варианты взаимного расположения электродов и пламени приведены на рис. 42.

Существует определенное оптимальное соотношение между расходами водорода, воздуха, газа-носителя и диаметром сопла горелки. При работе с насадочными колонками и при расходе газа-носителя 30–50 см³/мин этот диаметр обычно составляет 0.5–0.8 мм.

Для капиллярных колонок применяют горелки с выходным отверстием диаметром около 0.3 мм.

Электроды детектора с целью увеличения их термической и химической стабильности обычно изготавливают из никеля или нержавеющей стали и полируют. Расстояние между электродами определяется размером пламени и влияет на чувствительность, уровень шумов и напряжение питания.

Поскольку пламенно-ионизационный детектор применяется при температурах выше 500 °С, к изоляторам электродов предъявляются достаточно жесткие требования. Их изготавливают чаще всего из керамики и размещают в достаточно горячей части детектора. Иногда изолятор предохраняют от контакта с потоком газа-носителя и пробы из колонки, и с продуктами их сгорания. Такое размещение изолятора позволяет работать с детектором длительное время без его очистки и ухудшения характеристик детектора. Для дополнительного охлаждения изоляторов их выносят в холодную зону или обдувают потоком инертного газа.

Отрицательный электрод не должен раскаляться в пламени во избежание термоионной эмиссии с металлической поверхности отрицательного электрода. Расстояние между электродами не имеет большого значения, поскольку влияет только на напряжение, необходимое для достижения тока насыщения. Например, при обычно применяемых расстояниях от 10 до 12 мм может потребоваться напряжение от 40 до 180 В.

При расстоянии выше 15 мм наблюдается увеличение уровня регистрируемых шумов.

Для обеспечения работы пламенно-ионизационного детектора необходимы газ-носитель, водород, воздух. В качестве газа-носителя чаще всего используется азот или гелий, иногда применяется водород.

Основные требования, предъявляемые к используемым газам следующие: отсутствие примесей органических веществ, отсутствие солей щелочных металлов, отсутствие частичек пыли.

Для получения нужной температуры пламени необходимо поддерживать правильное соотношение между водородом и воздухом. Недостаток воздуха приводит к неполному сгоранию водорода и уменьшению чувствительности, избыток воздуха приводит к увеличению шумов детектора, что связано с появлением турбулентности потока.

Чувствительность пламенно-ионизационного детектора очень высока по отношению ко всем органическим веществам.

Пламенно-ионизационный детектор является одним из наиболее линейных детекторов в газовой хроматографии. По различным оценкам, его линейный диапазон детектирования составляет 10^6 – 10^7 .

Элементарные стадии процесса детектирования позволяют полагать, что пламенно-ионизационный детектор чувствителен не столько к массе определяемого органического соединения, сколько к структуре и количественному соотношению структурных групп, которые совместно и определяют выходной сигнал, соответствующий данной массе вещества.

Поэтому при количественных определениях следует учитывать значения величин поправочных коэффициентов в полученную величину площади пика.

Величины поправочных коэффициентов могут быть либо определены экспериментально, либо рассчитаны теоретически на основании величин относительной молярной чувствительности (ОМЧ).

При экспериментальном определении поправочных коэффициентов исходят из того, что для соединений с более чем шестью–семью атомами углерода в молекуле, связанными с атомами водорода, величина поправочного коэффициента равна единице и, следовательно, соотношение анализируемых компонентов, найденное на основе измерения площади пиков (в %), равно их процентному отношению по массе.

Тогда, зная величину отношения числа молей стандарта ($M_{ст}$) и исследуемого соединения (M_x) из соотношения

$$\frac{M_{cm}}{M_x} = \frac{K_{cm} S_{cm}}{K_x S_x}, \quad (66)$$

приняв величину $K_{ст} = 1$, рассчитывают величину поправочного коэффициента для вещества $X - K_x$.

Система теоретического расчета величин относительной молярной чувствительности была предложена Акманом. В этой системе каждой группе $-CH_2-$ алифатического соединения приписывается значение вклада в суммарную величину относительной молярной чувствительности, равное 100 единицам.

Тогда, например, для гептана величина относительной молярной чувствительности оказывается равной 700.

Т а б л и ц а 9
Значения инкрементов функциональных групп и связей

Группа/связь	ОМЧ-инкремент
- CH_2 - OH	55
= CH - OH	35
- CO - CH_3	100
= CO	0
- CH_2 - CO -	135
- CHO	0
- CO - CO -	90
- CO - CH_2 - CO -	170

- O - CH ₂ -	0
- CH ₃	100
= C = CH ₂	178
- OH первичная	- 45
- OH вторичная	- 65
=CO конечная	- 100
- O - в эфире	- 100
дефицит 2Н	- 22

Если оценить величины инкрементов функциональных групп и связей в суммарную величину относительной молярной чувствительности, то появляется возможность теоретического расчета ее для любого соединения.

В табл. 9 приведены значения инкрементов для наиболее встречающихся функциональных групп и связей.

При теоретическом расчете ОМЧ исследуемое соединение делится на фрагменты и в соответствии со значениями приведенных инкрементов рассчитывается величина относительной молярной чувствительности.

Часто существует возможность деления исследуемых соединений на фрагменты различными способами, что приводит к различным получаемым значениям относительной молярной чувствительности. Однако, среднее арифметическое значение всех возможных относительных молярных чувствительностей дает в таких случаях значение, хорошо согласующееся с результатами экспериментальных определений.

Например, ацетилацетон:

CH ₃ - C - CH ₂ - C - CH ₃ O O	расч.	среднее	экспер.
100 170 100	370		
CH ₃ - C - CH ₂ - C - CH ₃ O O			
100 0 135 100	335	335	378
CH ₃ - C - CH ₂ - C - CH ₃ O O			
100 0 100 0 100	300		

Тогда, зная величину ОМЧ для стандарта и исследуемого соединения из соотношения

$$K_x = \frac{ОМЧ_{cm} M_x}{ОМЧ_x M_{cm}}, \quad (67)$$

где M_x и M_{cm} – относительные молярные массы исследуемого соединения и стандарта, рассчитывают величину поправочного коэффициента K_x для исследуемого соединения.

В первом приближении поправочные коэффициенты можно вычислить по уравнению:

$$K_x = \frac{M_x}{12z_x}, \quad (68)$$

где z_x – число регистрируемых атомов углерода, равное числу всех атомов углерода в молекуле соединения X , к которым присоединены атомы водорода.

Атомам углерода, связанным с кислородом или другими гетероатомами, приписывают значение 0.3–0.5 целого атома углерода.

Нерегистрируемыми считают такие атомы углерода, которые наряду с одной связью с водородом имеют двойную связь с кислородом или другим гетероатомом, или связаны двумя или тремя связями с гетероатомами, но не присоединяют атом водорода.

Т а б л и ц а 10

**Величины относительных молярных
поправочных коэффициентов**

бензол	1.00	метанол	2.46
метан	1.23	этанол	1.77
этан	1.15	пропанол	1.55
пропан	1.13	нонанол	1.23
октан	1.10	ацетон	1.48
декан	1.09		

Пламенно-ионизационный детектор не дает показаний для следующего ряда соединений: COS , CS_2 , H_2S , NO , NO_2 , NH_3 , CO , CO_2 , H_2O , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiF_4 .

В случае присутствия в анализируемой пробе указанных соединений чувствительность детектора к другим соединениям не изменяется.

Пламенно-ионизационный детектор – типичный представитель классического потокового детектора.

В заключение приведем основные преимущества и недостатки этого детектора.

Преимущества:

- чувствительность на уровне 10^{-8} объемных % при обнаружении углеводородов;
- линейный диапазон детектирования 10^7 ;
- высокое быстродействие;
- небольшой объем рабочей камеры;
- диапазон рабочих температур до 400°C ;
- возможность использования дешевого газа-носителя (азот);
- сравнительно низкая стоимость детектора.

Недостатки:

- нечувствительность к ряду соединений;
- деструктивность (разрушает пробу);
- взрывоопасность (водород);
- необходимость в электрометрическом усилителе;
- нелетучие продукты сгорания (SiO_2) могут откладываться на электродах, нарушая стабильность работы.

9.7. ДЕТЕКТОР ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА

В основе функционирования детектора электронного захвата лежит то положение, что молекулы многих веществ способны реагировать со свободными электронами с образованием стабильных отрицательных молекулярных ионов.

Принципиальная схема детектора электронного захвата приведена на рис. 43.

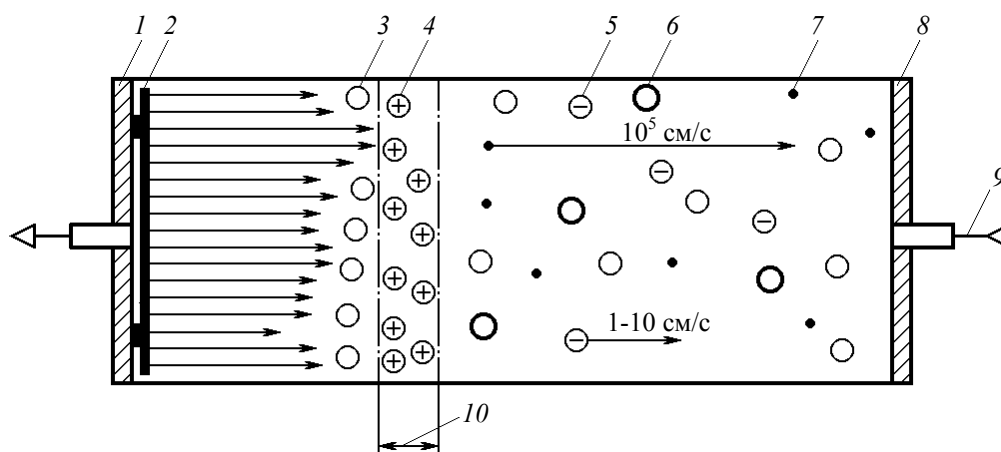
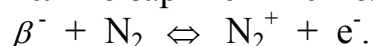


Рис. 43. Схема детектора электронного захвата

1 — катод; 2 — радиоактивный источник; 3 — молекулы газа-носителя;
4 — положительные молекулярные ионы газа-носителя; 5 — отрицательные
молекулярные ионы определяемых соединений; 6 — определяемые
молекулы; 7 — свободные электроны; 8 — анод; 9 — подача газа-носителя;
10 — зона ионизации молекул газа-носителя

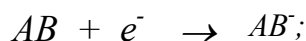
Радиоактивный источник (2) испускает β^- - частицы, которые при столкновении с молекулами газа-носителя (как правило, азота) образуют свободные электроны и положительно заряженные молекулярные ионы



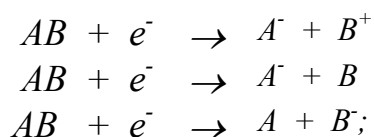
Под действием приложенного между электродами постоянного напряжения образовавшиеся в зоне ионизации свободные электроны движутся к аноду с очень высокой скоростью (порядка 10^5 см/с), несмотря на встречное движение потока газа-носителя. При этом в системе возникает электрический ток, который усиливается и регистрируется измерителем малых токов.

Если в камеру детектора попадают соединения, способные захватывать электроны, то возможно протекание следующих процессов:

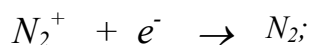
- недиссоциативный захват электрона молекулой анализируемого соединения AB с образованием отрицательно заряженного молекулярного иона



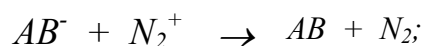
- диссоциативный захват электрона молекулой анализируемого соединения AB



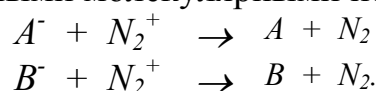
- рекомбинация электронов с положительно заряженными молекулярными ионами газа-носителя



- рекомбинация отрицательно заряженного молекулярного иона анализируемого соединения с положительно заряженным молекулярным ионом газа-носителя



- рекомбинация отрицательно заряженных ионов, образовавшихся при диссоциативном захвате электрона молекулой анализируемого соединения с положительно заряженными молекулярными ионами газа-носителя



Все отмеченные процессы приводят к изменению концентрации заряженных частиц в камере детектора и будут оказывать влияние на величину тока в цепи.

Если создать такие условия работы детектора, при которых имеет место только образование отрицательно заряженных молекулярных ионов анализируемого соединения, то величина уменьшения ионизационного тока будет зависеть только от концентрации анализируемого соединения в камере детектора. Уменьшение величины ионизационного тока обусловлено тем, что скорость движения отрицательно заряженных молекулярных ионов в камере детектора гораздо меньше скорости движения свободных электронов и составляет величину порядка 1–10 см/с. Встречный поток газа-носителя эту скорость еще дополнительно уменьшает, а на катоде в этом случае собираются только свободные электроны, концентрация которых зависит от концентрации молекул анализируемого соединения в камере детектора.

Величина тока ионизации и концентрация присоединяющих электроны частиц связаны уравнением:

$$\frac{(I_0 - I_e)}{I_e} = K_{эз} C, \quad (69)$$

где I_0 и I_e – ток ионизации в чистом газе-носителе и ток ионизации в присутствии присоединяющих электроны частиц соответственно;

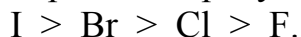
$K_{эз}$ – коэффициент захвата электронов данным соединением; C – концентрация анализируемого соединения.

Для сбора электронов в детекторе электронного захвата используется метод постоянного напряжения. Величина используемого напряжения может достигать 100 В.

Чувствительность электронно-захватного детектора зависит от вероятности захвата молекулой исследуемого соединения электронов, которая в свою очередь зависит от присутствия в молекуле какого-либо захватывающего электроны атома или от структуры молекулы.

Углерод и водород почти не имеют сродства к электронам, и углеводороды поэтому не захватывают свободных электронов. Исключение составляют высокомолекулярные ароматические соединения (антрацен), которые сильно захватывают электроны.

Кислород и галогены легко захватывают электроны. В ряду галогенов степень поглощения электронов возрастает в ряду



В табл. 11 приведены относительные коэффициенты захвата электронов некоторыми классами соединений.

При практическом использовании детектора электронного захвата необходимо учитывать следующие его особенности:

- температура детектора должна быть несколько выше температуры термостата колонок с целью устранения конденсации пробы и неподвижной фазы в детекторе;
- для сильно захватывающих электроны веществ, следует использовать лишь небольшие количества проб. Большие по количеству пробы насыщают детектор в течение нескольких часов;
- многие органические растворители (кетоны, спирты, хлорсодержащие соединения) способны захватывать электроны. Введение большого количества таких растворителей приводит к быстрому насыщению детектора.

Т а б л и ц а 11

Величины относительных коэффициентов захвата электронов

Класс соединений	$K_{эз}$	Примеры
алканы, алкены, алкины, алифатические эфиры и диены	0.01	гексан, бензол, бензиловый спирт
высокомолекулярные ароматические соединения	0.1	нафталин
алифатические спирты, кетоны, альдегиды, амины, монофтор-, моноклорпроизводные	1.0	амиловый спирт метилэтилкетон
енолы, монобром-, дихлор- и гексафторпроизводные	10.0	ацетофенон
трихлорпроизводные, ангидриды, алкилсвинец	300	бензальдегид, тетраэтилсвинец
фунгициды, пестициды	1000	линдан
1.2-дикетоны, нитросоединения и органические соединения ртути	10000	динитробензол

Линейный диапазон детектирования детектора электронного захвата $10^2 - 10^4$, предел обнаружения по Линдану – 10^{-14} г/с.

Детектор электронного захвата – потоковый детектор.

Детектор электронного захвата применяют для анализа:

- токсичных соединений в воздухе;
- остаточных количеств пестицидов, гербицидов, инсектицидов и некоторых других соединений, вредных для человека, в крови, в пищевых продуктах,

спиртных напитках, в биологии для анализа аминов, токсичных соединений, гормонов, канцерогенных веществ и метаболитов;

- для анализа летучих галогенсодержащих соединений в различных пробах;
- для анализа некоторых металлоорганических и неорганических соединений.

Следует отметить и основные *недостатки* детектора электронного захвата:

- чувствительность к изменению температуры;
- сравнительно невысокий верхний температурный предел использования;
- малая линейная область детектирования;
- возможность протекания следующих побочных процессов:
- возникновение пространственного заряда;
- возникновение контактных потенциалов;
- изменение энергии электронов в процессе детектирования, приводящих к искажению результатов анализа.

9.8. ДЕТЕКТОР ИОНИЗАЦИОННО-РЕЗОНАНСНЫЙ

Детектор ионизационно-резонансный является результатом совершенствования детектора электронного захвата.

В детекторе электронного захвата используется метод постоянного питания, когда для сбора электронов применяется постоянное напряжение величиной до 100 В, что приводит к мешающему влиянию отмеченных выше процессов.

Для устранения мешающих явлений, обусловленных использованием для сбора электронов постоянного напряжения, был предложен импульсный метод питания, который позволяет стандартизировать электронную температуру (приблизив ее к равновесной тепловой) и подвижность электронов, улучшить условия рекомбинации отрицательных и положительных ионов и уменьшить влияние пространственного заряда.

Для сбора электронов применяются короткие импульсы потенциала с более длительными интервалами между ними. Импульсов амплитудой 50 В и длительностью 0.5 мкс обычно достаточно, чтобы собрать все присутствующие в детекторе электроны, и недостаточно, чтобы начался сбор на аноде отрицательно заряженных молекулярных ионов. При интервале между импульсами около 100 мс за счет рекомбинации и диффузии к стенкам детектора теряется не более 5 % электронов, выделенных источником излучения. За это время все электроны успевают собраться на коллекторе, и процессы захвата электронов молекулами анализируемых соединений идут в отсутствие электрического поля, т.е., когда электроны имеют, как и молекулы газа, практически тепловую энергию.

9.9. ТЕРМОИОННЫЙ ДЕТЕКТОР

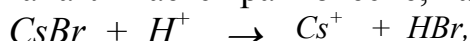
Название “термоионный детектор” применяется в настоящее время для целого ряда детектирующих систем, в которых ионизационный ток возникает благодаря термически генерированным ионам.

Различают два механизма возникновения таких ионов.

Первый – поверхностная ионизация, при которой вещества с низким потенциалом ионизации могут ионизироваться на горячих поверхностях (например, на платине) с достаточно большой работой выхода, что наиболее типично для щелочных металлов.

Такой детектор обычно называется детектором поверхностной ионизации (ПИ).

Второй механизм состоит в том, что соли щелочных металлов (например, $CsBr$) термически испаряются в водородном пламени и таким образом в газовой фазе объема детектора устанавливается равновесие, например,



которое с увеличением температуры сдвигается в сторону увеличения диссоциации соли

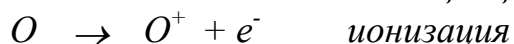
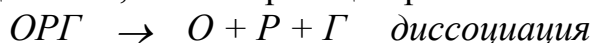


и протекания процесса ионизации

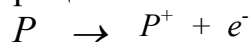


что приводит к возникновению большого по величине тока ионизации.

Одновременно в пламени протекают процессы диссоциации и ионизации разделяемых органических соединений, а также реакции рекомбинации:

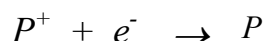


Для фосфорсодержащих групп процесс ионизации



требует достаточно малых затрат энергии и приводит к созданию высокой концентрации ионов P^+ в потоке газа-носителя.

Таким образом, оказывается, что процесс, обратный ионизации – процесс рекомбинации



протекает в присутствии как высокой концентрации электронов процесса ионизации соли щелочного металла, так и высокой концентрации ионов фосфора, а поэтому характеризуется высокой степенью вероятности и приводит к резкому уменьшению величины ионизационного тока.

Следовательно, введение паров соли щелочного металла в водородное пламя приводит к проявлению термоионного эффекта в виде сильного увеличения чувствительности детектора к определенной группе органических соединений, например к фосфор- и азот-содержащим органическим соединениям.

Изучение механизма работы детектора показало, что основные процессы происходят в пламени, а соль служит только источником атомов щелочного металла.

Недостатками работы таких детекторов являются сильная зависимость основных характеристик детектора от расходов газов, трудность замены солевого резервуара, быстрое истощение запасов соли щелочного металла и соответственно низкое время непрерывной работы детектора без изменения его

основных характеристик, загрязнение соли продуктами горения анализируемых веществ, приводящие к нестабильности работы детектора.

Для устранения перечисленных недостатков была предложена новая конструкция более стабильного термоионного детектора, в которой рабочий объем камеры детектирования отделен от места образования паров соли щелочного металла.

Такой детектор получил название термоаэрозольного детектора и представляет собой комбинацию обычного пламенно-ионизационного детектора с генератором аэрозоля соли щелочного металла (рис. 44.).

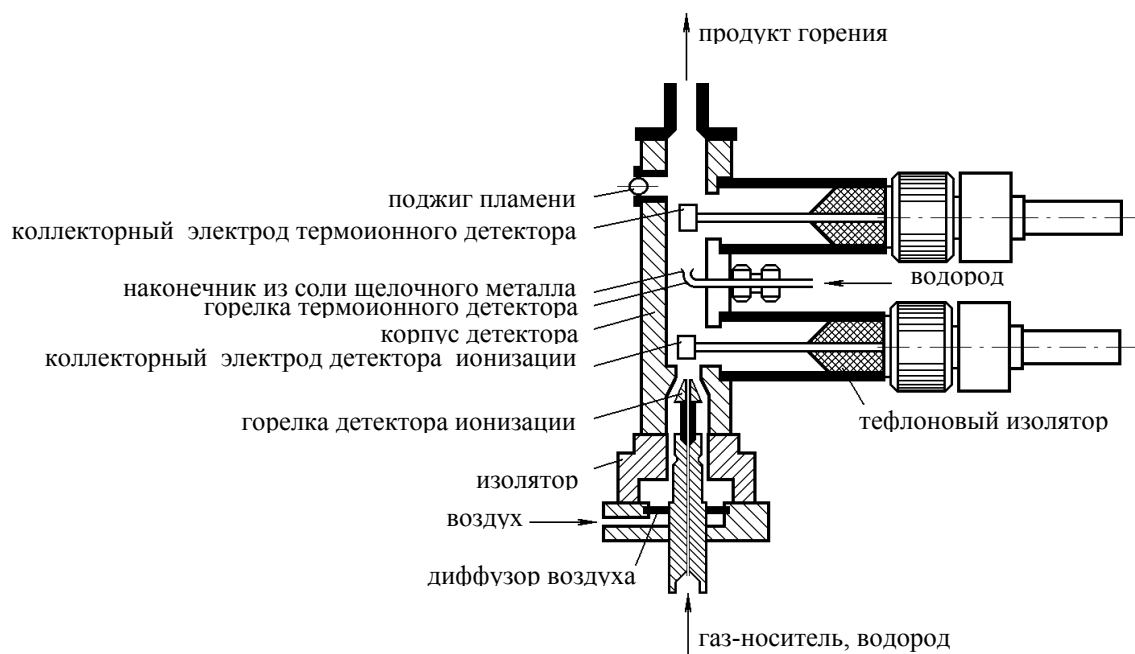


Рис. 44. Схема устройства термоаэрозольного детектора

Генератор аэрозоля состоит из трех частей:

- 1) термостатируемой камеры для испарения соли щелочного металла из объема кварцевого держателя в поток инертного газа, необходимого для переноса паров соли в пламя детектора;
- 2) охлаждаемой зоны для превращения паров соли в монодисперсные аэрозольные частицы (водяной холодильник);
- 3) конусного сопла для локального ввода аэрозоля в зону пламени.

Размеры, материал и размещение генератора аэрозоля относительно пламенно-ионизационного детектора выбирают таким образом, чтобы исключить распад и коагуляцию аэрозольных частиц до момента попадания их в пламя.

На потенциальный электрод детектора подается положительное напряжение 100–300 В, горелка и отрицательный электрод источника питания заземлены. Сигнал с коллекторного электрода подается на вход электрометрического усилителя и регистрируется потенциометром.

Подача соли в виде аэрозольных частиц обеспечивает более стабильный поток щелочного металла. Соль щелочного металла испаряется в

термостатируемой камере, температура которой с помощью терморегулятора поддерживается с погрешностью 0.1°C .

Температура нагрева соли около 500°C . Образующийся пар потоком инертного газа (N_2) выносится в охлаждаемую часть конденсатора и под действием поля с большим температурным градиентом охлаждается, переходит в состояние перенасыщения и затем в аэрозоль. Монодисперсность аэрозоля достигается путем разбавления его большим потоком инертного газа.

Детектор может работать более 2000 часов без замены резервуара с солью при постоянстве чувствительности и силы фоновых токов.

Масса CsBr на держателе около 1 г. Перед установкой в генератор соль нагревается в течение 20–30 часов при 400°C для удаления летучих загрязнений, увеличивающих уровень шумов и дрейф детектора.

Преимуществом данной конструкции термоаэрозольного детектора является незначительная зависимость его чувствительности, дрейфа нулевой линии и уровня шумов от изменений расходов газов (водорода, воздуха и газа-носителя) в довольно широкой области. Например, сигнал ДТА изменяется лишь на 1 % при изменении расхода водорода на 1 %, зависимость изменения чувствительности от изменения расхода газа-носителя еще меньше.

Погрешность поддержания расхода водорода для обычного термоионного детектора должна быть не более 0.5 %, а газа-носителя 1.0 % от установленных значений. Поддержание такой стабильности расходов водорода и газа-носителя является достаточно трудной проблемой. Например, водородные генераторы непригодны для поддержания потока водорода с требуемой точностью. Однако для ДТА чувствительность практически не меняется при изменении расходов водорода в диапазоне $23\text{--}37\text{ см}^3/\text{мин}$ и воздуха $215\text{--}360\text{ см}^3/\text{мин}$. При этом обеспечивается высокая стабильность работы детектора и воспроизводимость его показаний.

Поскольку изменения температуры детектора и окружающей среды влияют на температуру соли щелочного металла и, следовательно, на стабильность работы детектора, необходимо температуру соли щелочного металла поддерживать постоянной с погрешностью не более 1 %.

ДТИ отличаются чрезвычайно высокой чувствительностью и селективностью к соединениям, содержащим галогены и фосфор, а их чувствительность к хлору составляет около $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Фосфорсодержащие соединения удается анализировать в экстрактах из овощей и фруктов на уровне $5 \cdot 10^{-6}\%$. Установлено, что чувствительность ДТИ к соединениям, содержащим 6 атомов хлора, в 1000 раз меньше, чем чувствительность к соединениям, содержащим один атом фосфора.

Установлено также, что, подбирая расходы газов и увеличивая расход водорода, можно повысить чувствительность ДТИ к азотсодержащим соединениям. Так, отношение чувствительности детектора к соединениям, содержащим Cl , As , N и P , без учета влияния количества гетероатомов в молекуле и органической части молекулы, не содержащей этих атомов, примерно таково

$$\text{Cl} : \text{As} : \text{N} : \text{P} = 1 : 20 : 100 : 1000.$$

Минимально детектируемое количество при анализе фосфорсодержащих соединений составляет $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, а при анализе азотсодержащих – $5 \cdot 10^{-13}$ г/с.

Уровень шума при этом составляет около $1,5 \cdot 10^{-13}$ А.

Линейный диапазон детектирования 10^3 .

Такая высокая чувствительность детектора позволяет использовать его в приборах для охраны окружающей среды при анализе предельно допустимых концентраций вредных органических веществ.

Так как ДТИ обладает наивысшей чувствительностью к фосфорсодержащим соединениям, наибольшее применение он нашел именно при анализе этих соединений.

ДТИ применяется также для детектирования азотсодержащих соединений, причем правильный подбор экспериментальных параметров позволяет увеличить чувствительность детектора к этим соединениям на 2–3 порядка по сравнению с чувствительностью ДПИ.

При определенных условиях ДТИ становится чувствительным и к галогенсодержащим соединениям, причем чувствительность детектора к ним примерно в 100–600 раз ниже, чем к соединениям, содержащим фосфор, однако она на порядок выше чувствительности ДПИ.

Детектор поверхностной ионизации применялся для высокочувствительного анализа хлоридов металлов. Предел детектирования на четыре порядка ниже, чем для детектора по теплопроводности и составляет, например, для SnCl_4 и SiCl_4 10^{-10} г/с. С помощью такого детектора можно определять неорганические хлориды при пределе детектирования 10^{-5} %.

Отмеченные случаи аналитического применения ДТИ не исчерпывают всех его возможностей, однако, даже одна способность высокочувствительного детектирования фосфорсодержащих пестицидов оправдывает тот большой интерес, который проявляется к ДТИ.

10. КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Функция хроматографической колонки заключается в разделении сложной по составу смеси на последовательно выходящие из колонки бинарные смеси индивидуальных компонентов с газом-носителем.

Установление природы разделяемых компонентов и тем самым установление качественного состава смеси осуществляется за пределами колонки с использованием различных приемов в зависимости от поставленной аналитической задачи.

В этой связи можно выделить следующие *основные задачи качественного анализа*:

- отнесение к индивидуальным соединениям пиков на хроматограмме смеси, состав которой ориентировочно известен;
- выполнение группового анализа;
- полная идентификация компонентов.

Далее, в зависимости от характера поставленной задачи, используемые *приемы качественного анализа* подразделяются:

- на чисто хроматографические;
- на варианты, сочетающие газовую хроматографию с другими физико-химическими методами анализа, позволяющими решить поставленную задачу.

Из *первой* группы, группы чисто хроматографических приемов наиболее часто используются следующие:

- сравнение экспериментально установленных значений параметров удерживания разделяемых соединений с приведенными в литературе значениями этих параметров для известных веществ;
- получение для гомологических групп веществ корреляционных зависимостей типа параметр удерживания – физико-химические характеристики вещества;
- идентификация по эталонным веществам;
- использование селективных детекторов;
- реакционная хроматография.

Во *вторую* группу методов идентификации входят приемы, предусматривающие последовательный препаративный сбор фракций, выходящих из газохроматографической колонки, с их последующим исследованием с использованием подходящих физико-химических методов анализа.

Сначала рассмотрим подробнее *чисто хроматографические* приемы идентификации.

10.1. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИВЕДЕННЫХ В ЛИТЕРАТУРЕ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ

В этом случае наиболее часто качественными характеристиками разделяемых веществ являются определенные в заданных условиях величины параметров удерживания. Из широкого набора параметров удерживания для целей идентификации при сопоставлении с опубликованными данными используют чаще всего *относительные параметры удерживания* и *индексы удерживания Ковача*.

Величины *относительных параметров удерживания* разделяемых компонентов рассчитываются из экспериментальных данных как отношение значения исправленного удерживаемого объема (или исправленного времени удерживания) этих компонентов к величине исправленного удерживаемого объема (или времени удерживания) вещества, входящего в состав разделяемой смеси (или специально введенного) и выбранного в качестве стандарта. Это может быть, например, нонан – один стандарт для всех разделяемых веществ или отдельные представители для разных классов разделяемых соединений, например, пентан – для гомологического ряда алканов, масляная кислота – для класса жирных кислот.

Установленные величины *относительных параметров удерживания* сопоставляются с табличными, и по результатам сопоставления делается вывод о качественном составе анализируемой пробы.

В основе метода идентификации по *индексам удерживания Ковача* лежит использование линейной зависимости между логарифмом исправленного удерживаемого объема и числом атомов углерода в молекуле нормальных углеводородов.

Ковач предложил присвоить членам гомологического ряда нормальных углеводородов постоянные значения индексов удерживания, величина которых не зависит от условий процесса хроматографического разделения, всегда остается постоянной и рассчитывается как произведение числа атомов углерода в молекуле на 100. Тогда величина индекса удерживания Ковача для метана оказывается равной 100, для этана – 200, для пропана – 300 и т.д.

Для идентификации вещества в данных строго зафиксированных условиях процесса разделения на данной неподвижной жидкой фазе сначала определяют величины логарифмов исправленных объемов удерживания таких членов гомологического ряда нормальных углеводородов, которые элюируются из колонки по времени до и после анализируемого соединения и строят зависимость $\lg V'$ – индекс удерживания Ковача.

Затем в этих же условиях определяют величину $\lg V'$ исследуемого соединения и из полученной ранее графической зависимости (рис. 45) определяют соответствующее значение величины индекса удерживания этого соединения.

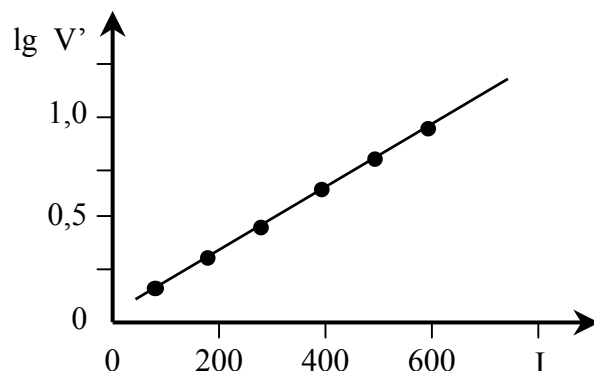


Рис. 45. График зависимости логарифма исправленного объема удерживания от числа атомов углерода в молекулах гомологического ряда алканов

Сопоставление полученных значений индексов удерживания Ковача с табличными значениями для индивидуальных соединений в этих же условиях разделения позволяет установить качественный состав анализируемой пробы.

Для определения индекса удерживания можно также использовать и расчетный метод. Для этого точно определяют время удерживания анализируемого вещества и двух *n*-алканов, один из которых (с числом атомов углерода в молекуле – *z*) элюируется из колонки до, а второй (с числом атомов углерода в молекуле – *z* + 1) – после определяемого соединения. Затем определяют время удерживания несорбирующегося компонента и рассчитывают исправленные времена удерживания всех трех соединений (t_z^* , t_{z+1}^*).

Величина индекса удерживания рассчитывается по соотношению:

$$I_i = 100z + 100 \frac{\lg t_i^* - \lg t_z^*}{\lg t_{z+1}^* - \lg t_z^*}. \quad (69)$$

Чтобы сопоставление было корректным, измерения выполнять в условиях, идентичных тем, при которых получены опубликованные данные. Эти условия должны контролироваться в первую очередь по следующим позициям:

- тип насадки (марка, фирма-изготовитель, количество неподвижной жидкой фазы и характеристики твердого носителя, условия предварительной активации или обработки насадки, условия кондиционирования колонки);
- температурные режимы колонки и системы ввода пробы;
- параметры (длина, диаметр, материал) и условия предварительной подготовки колонки;
- объем вводимой пробы;
- расход, входное и выходное давление газа-носителя;
- способ измерения мертвого времени.

Отклонения от номинальных условий неизбежно приводят к погрешностям в измерениях параметров удерживания.

Так, например, для определения неисправленного объема удерживания с погрешностью 1 % необходимо поддерживать температуру и расход газ-носителя с погрешностью не выше $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0.5\%$ соответственно.

На серийных газовых хроматографах и насадочных колонках с содержанием неполярной неподвижной жидкой фазы на твердом носителе 15–20 % (масс.) межлабораторная воспроизводимость индексов удерживания Ковача составляет 1–3 единицы. При переходе к полярным неподвижным фазам расхождения могут возрастать до 5 единиц индекса.

Межлабораторная воспроизводимость индексов удерживания на капиллярных колонках, как правило, составляет 1–2 единицы индекса.

Казалось бы, что при такой низкой погрешности прямое сопоставление набора экспериментально определенных численных значений параметров удерживания на нескольких неподвижных фазах различной полярности с соответствующими справочными данными обеспечивает надежную идентификацию веществ. Однако на практике, когда используются насадки с 3–5 % неподвижной жидкой фазы, при очень хорошей сходимости может быть получена очень плохая воспроизводимость результатов (по отношению к опубликованным).

Причина этого – отсутствие стандартизованных насадок и колонок при наличии неконтролируемых факторов:

- так, в насадочных колонках для газожидкостной хроматографии используют твердые носители, характеристики которых от партии к партии могут существенно различаться. Их поверхностные свойства зависят также от длительности и условий хранения;
- контроль химического состава, молекулярно-массового распределения, чистоты наносимых неподвижных жидких фаз не проводится;
- процедуры подготовки твердого носителя, нанесения неподвижной фазы, кондиционирования насадки могут незначительно расходиться в деталях, которые сказываются на качестве жидкой пленки и сорбционных свойствах готовой насадки;
- по мере эксплуатации характеристики колонки меняются во времени за счет процессов уноса и старения неподвижной жидкой фазы, а также эффекта “памяти” к предыдущим пробам.

Отмеченное относится и к капиллярным колонкам, в которых, как правило, и отсутствует твердый носитель, но присутствует многоступенчатая процедура подготовки внутренней поверхности капилляра к нанесению неподвижной жидкой фазы: промывка, травление, выщелачивание, дезактивация, модификация, силилирование.

Низкую межлабораторную воспроизводимость обычно связывают с наличием систематических погрешностей. И литературные и экспериментальные данные отягощены (в различной степени) не исключенными составляющими систематической погрешности, но говорить о

правильности результата измерения в данном случае трудно, поскольку достоверно неизвестно истинное значение измеряемого параметра. Следовательно, и невозпроизводимость при сопоставлении параметров удерживания нельзя объяснить систематическими погрешностями, т.е. неясно, какой из результатов (справочный или экспериментальный) ближе к истинному. Фактически измерения проводят на различных насадках и расхождения в измеряемых параметрах есть мера, характеризующая степень их неидентичности.

Таким образом, несовпадение (как на одном, так и на нескольких насадках) численного значения найденного параметра удерживания предполагаемого компонента X с опубликованным для известного вещества A еще не означает, что $A \neq X$. Точно также, как и совпадение параметров удерживания A и X на одной насадке еще не означает, что $A = X$. Только совпадение параметров удерживания A и X на нескольких насадках различной природы позволяет с некоторой степенью достоверности, доля которой растет с увеличением числа используемых насадок, заключить, что $A = X$.

10.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

При установлении корреляционных зависимостей параметров удерживания и физико-химических характеристик разделяемых веществ основными способами идентификации являются следующие:

- идентификация, основанная на использовании величин относительных параметров удерживания разделяемых веществ;
- идентификация, основанная на зависимости логарифма исправленного объема удерживания разделяемых соединений от температуры кипения вещества и температуры процесса разделения.

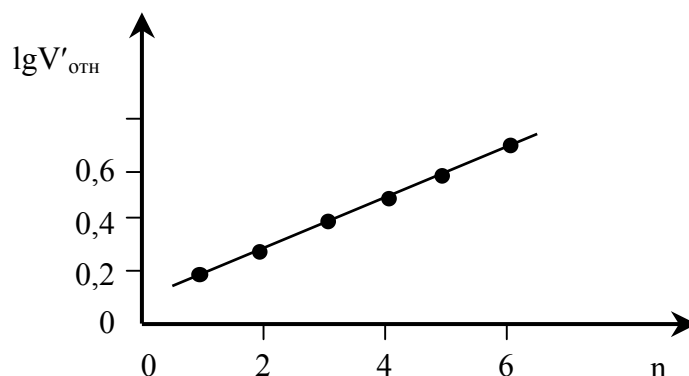


Рис. 46. Характер зависимости величины логарифма относительного исправленного объема удерживания от числа атомов углерода в молекуле

Использование *первого* из названных способов оказалось возможным, поскольку внутри одного класса соединений график зависимости $\lg V'_{\text{отн}} - n$ (n – число атомов углерода в молекуле) обычно представляет собой прямую линию (рис. 46).

Если в анализируемой смеси содержатся компоненты различных классов соединений, то для их идентификации следует построить несколько калибровочных графиков для полярной и неполярной неподвижных жидких фаз.

Повысить достоверность идентификации можно путем совмещения графических зависимостей $\lg V'_{\text{отн}} - n$ для полярной и неполярной неподвижных жидких фаз: на оси ординат откладывают $\lg V'_{\text{отн}}$ для полярной, а на оси абсцисс – $\lg V'_{\text{отн}}$ для неполярной неподвижной жидкой фазы для одного и того же вещества. Получаемая зависимость прямолинейна для каждого гомологического ряда (рис. 47).

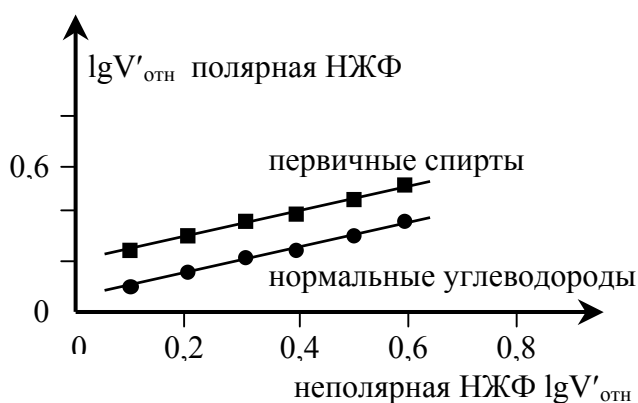


Рис. 47. Характер билиогарифмической зависимости величин относительных исправленных объемов удерживания на неподвижных фазах разной полярности

Если вместо $\lg V'_{\text{отн}}$ использовать сами величины исправленных относительных объемов удерживания, то при одинаковом масштабе осей получаются прямые, выходящие из начала координат и различающиеся углом наклона для различных гомологических рядов (рис. 48).

Следовательно, имея значения величин исправленных относительных объемов удерживания на полярной и неполярной неподвижных жидких фазах для идентифицируемого вещества, устанавливают его принадлежность к тому или иному классу соединений и, по положению точки на прямой для этого класса, устанавливают исследуемое соединение.

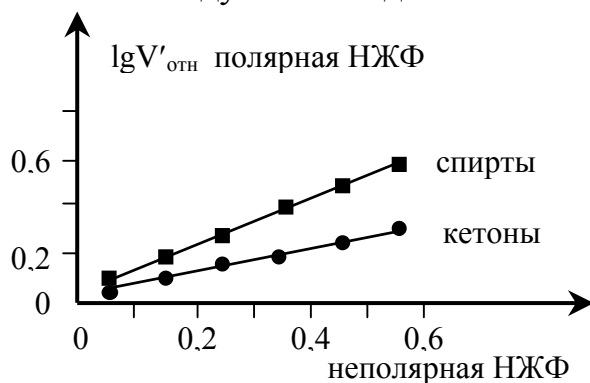


Рис. 48. Характер зависимости абсолютных значений величин относительных исправленных объемов удерживания на неподвижных фазах разной полярности

Существенными *недостатками* метода являются:

- необходимость очень точного соблюдения условий разделения;
- наличие эталонных веществ различных гомологических рядов, что не всегда практически осуществимо.

Следует учитывать, что воспроизводимость определения относительных величин удерживания для значений в диапазоне от 0.2 до 5 не лучше, чем 5 %. Для значений за пределами этого диапазона воспроизводимость становится плохой, и для определения относительных параметров удерживания должен использоваться другой стандарт.

Способ идентификации по *зависимости логарифма исправленного объема удерживания от температуры кипения вещества* предусматривает использование прямолинейной зависимости между $\lg V'$ и безразмерным параметром Z , представляющим собой отношение величины температуры кипения вещества к температуре хроматографической колонки в процессе разделения.

Для членов гомологических рядов неполярных веществ эта зависимость прямолинейна (рис. 49).

По графику, из определенного значения $\lg V'$ исследуемого соединения, определяют величину параметра Z и, зная температуру хроматографической колонки, рассчитывают температуру кипения исследуемого соединения $T_{\text{кип}} = T_{\text{кол}} \times Z$.

Сопоставляя полученное значение $T_{\text{кип}}$ с табличными значениями температур кипения соединений данного гомологического ряда, идентифицируют анализируемые компоненты.

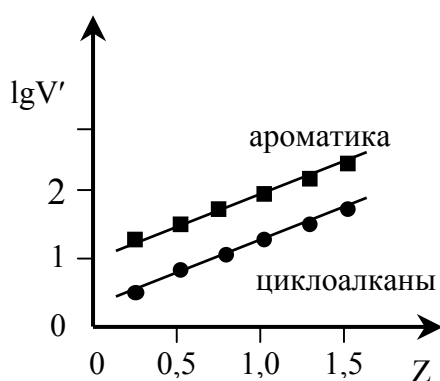


Рис. 49. Характер зависимости величины логарифма исправленного объема удерживания от величины параметра Z

Достоинством метода является возможность определения исправленных объемов удерживания при различных температурах хроматографической колонки, что очень важно при анализе смесей соединений с резко различающимися температурами кипения.

Недостатками метода являются:

- необходимость очень точного соблюдения условий хроматографического разделения;
- необходимость наличия чистых индивидуальных веществ всех исследуемых гомологических рядов.

10.3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПО ЭТАЛОННЫМ ВЕЩЕСТВАМ

В хроматографической практике этот метод получил название метод метки.

Обычно этот метод применяют для отнесения компонентов анализируемой смеси к предполагаемым соединениям и в простейшем варианте он реализуется как метод добавки: сравниваются две полученные в одинаковых условиях хроматограммы – исходного образца и образца с добавкой вещества-эталоны.

Если на второй хроматограмме появился дополнительный пик, это означает, что в анализируемой смеси добавленное эталонное соединение отсутствует.

Если один из пиков, имеющийся на первой хроматограмме, увеличился в размере на второй, то, вероятно, добавляемое эталонное соединение присутствует и в анализируемой смеси.

Однако следует учитывать, что, если добавляемое эталонное соединение входит в состав исследуемой смеси, на второй хроматограмме увеличится высота соответствующего пика, а ширина пика у основания останется неизменной.

Если же одновременно имеет место и изменение ширины пика у основания, то добавляемое эталонное соединение относится к другому классу соединений и имеет место простое совпадение параметров удерживания этих соединений.

В этой связи для повышения надежности заключения следует повторить опыты по разделению на нескольких неподвижных фазах, отличающихся по своим характеристикам.

Количество добавляемого эталона должно примерно соответствовать количественному содержанию идентифицируемого компонента в анализируемой пробе. При больших добавках пик эталона может наложиться на несколько пиков первоначальной хроматограммы.

В случае, когда малое количество анализируемой пробы не позволяет проводить манипуляции с добавками либо когда нежелательно загрязнять пробу добавками эталонных соединений, стандарт хроматографируют до и после хроматографирования исследуемого образца и проводят сопоставление параметров удерживания.

Следует обязательно предпринять меры, чтобы зависимость параметров удерживания от нагрузки хроматографической колонки пробой не исказила результаты сравнения. Необходимо сопоставлять параметры удерживания примерно равных по величине пиков либо экстраполировать параметры удерживания к нулевому объему пробы.

10.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Для обнаружения разделяемых соединений на выходе из хроматографической колонки в газовой хроматографии используется более 50 видов детектирующих устройств. Однако лишь единицы из них

характеризуются уровнем селективности, позволяющим использовать их для идентификации исследуемых веществ.

Особое место в этом ряду занимает масс-селективный детектор, который при использовании баз данных по спектрам масс позволяет решать вопросы идентификации с высокой долей достоверности.

Отдельные детекторы позволяют с высокой долей достоверности лишь отнести исследуемое соединение к определенному классу, гомологическому ряду. Такая способность обусловлена их чрезвычайно высокой чувствительностью к отдельным классам соединений.

Так, например, детектор электронного захвата позволяет сделать заключение: относится исследуемое соединение к сильно или слабо захватывающим свободные электроны веществам. Для этого детектора получен пока еще не превзойденный до настоящего времени абсолютный рекорд чувствительности в хроматографии, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ моль для N,N' -дипентафторбензоилпентафторанилина.

Термоионный детектор проявляет повышенную чувствительность к соединениям, в молекулах которых содержатся атомы серы, азота, галогены.

10.5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Аналитическая реакционная газовая хроматография – самостоятельное направление газовой хроматографии, которое характеризуется своими специфическими методами, особой областью применения, рядом особенностей аппаратного оформления.

В отличие от других вариантов газовой хроматографии в аналитической реакционной газовой хроматографии эффективность хроматографической колонки и чувствительность детектирования, как правило, остаются неизменными, однако в результате химической трансформации анализируемой смеси образуются новые соединения, что приводит в общем случае к изменению коэффициентов разделения и чувствительности детектирования.

При анализе сложных по составу смесей в реакционной газовой хроматографии наиболее часто используются следующие реакции:

- реакции гидрирования и дегидрирования;
- реакции получения эфиров;
- реакции гидролиза;
- реакции дегидратации;
- реакции декарбоксилирования;
- реакции окисления;
- реакции образования нелетучих соединений;
- реакции процесса пиролиза.

При применении реакционной газовой хроматографии к анализу примесей используются специфические химические реакции:

- реакции поглощения основного компонента (образование нелетучих соединений);
- превращение анализируемой примеси в летучее соединение;

- химическое концентрирование примесей;
- химические превращения примесей и основного компонента с целью изменения чувствительности детектирования.

Самостоятельной областью реакционной газовой хроматографии является пиролитическая газовая хроматография, которая сочетает в единой методике процессы пиролиза вещества и хроматографическое определение продуктов его термического разложения.

Как правило, этим методом исследуют нелетучие вещества, в частности полимеры, для которых нельзя использовать обычные варианты газохроматографического анализа.

10.6. НЕХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

При использовании *второй группы методов идентификации*, основанной на физико-химическом анализе отбираемых из хроматографической колонки фракций, наибольшее предпочтение отдается использованию методов масс-спектрометрии и инфракрасной спектрометрии, хотя в подходящих случаях вполне возможно использование методов спектрофотометрии, полярографии, кулонометрии.

11. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В газовой хроматографии хроматограмма представляет собой графическое изображение зависимости концентрации компонентов в газе-носителе на выходе из колонки от времени.

Хроматографический пик, соответствующий индивидуальному компоненту пробы, отражает изменение во времени концентрации этого компонента в газе-носителе на выходе из колонки и может быть охарактеризован рядом параметров.

11.1. ПАРАМЕТРЫ ПИКА КАК ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА

Параметром хроматографического пика называется величина, функционально связанная с количеством соответствующего данному пику вещества.

Эта величина может быть определена:

- путем измерений на полученной хроматограмме;
- путем непосредственной обработки выходного сигнала детектора.

На практике используют *три основных параметра* хроматографического пика:

- 1) высота пика h ;
- 2) произведение высоты пика h на время удерживания t или пропорциональное ему расстояние на хроматограмме от момента ввода пробы до регистрации максимума пика l , т.е. $h t$ или $h l$;
- 3) площадь пика A или величины, приближенно характеризующие ее значение.

Установлено, что для хроматограммы, полученной в идеальных условиях, применение любого из указанных параметров для количественных определений должно давать одинаковые результаты. Поскольку реальные хроматограммы получаются в условиях более или менее далеких от идеальных, то в зависимости от конкретных условий анализа и применяемого оборудования ценность того или иного параметра пика может оказаться различной.

Основные *критерии*, которые определяют *ценность параметра* в конкретных условиях, можно сформулировать следующим образом:

- Простота и точность измерения величины параметра. Так, например, полная площадь пика в большинстве случаев является приемлемым параметром. Однако измерение площади на реальных хроматограммах обычно сопряжено с большими затратами труда и времени либо требует применения специального оборудования, стоимость которого соизмерима со стоимостью хроматографа. Поэтому такой параметр стараются заменить другим.
- Линейность связи значения параметра с количеством соответствующего ему вещества (линейность параметра). Связь значения параметра с количеством компонента в пробе должна быть максимально близка к

линейной, по крайней мере, в пределах изменения концентрации определяемого вещества в смесях, для которых методика предназначена.

Разумеется, можно работать и с нелинейным калибровочным графиком. Однако при этом следует установить, не окажутся ли затраты труда, связанные с систематической проверкой нелинейного графика по нескольким точкам настолько большими, что экономия времени на измерении параметра не будет иметь существенного значения.

Например, использование в качестве параметра высоты пика часто приводит к необходимости использовать нелинейный калибровочный график, в то время как использование параметра hb дает линейный график. Бывают случаи, когда вследствие асимметрии пика оба эти параметра дают нелинейную связь с количеством вещества. В таком случае используют тот параметр, который проще измерить.

- Устойчивость к изменению условий анализа.

Численное значение параметра пика определяется не только количеством вещества, которому этот пик соответствует, но и условиями анализа, в которых он получен. Чем меньше влияют условия анализа на параметры пика, тем он более устойчив. При этом особенно важны те условия анализа, которые влияют одновременно и на работу хроматографической колонки и на работу детектора.

Так, скорость потока газа-носителя в большинстве случаев одновременно влияет и на работу колонки и на работу детектора. Температура колонки связана с температурой детектора, если последний размещается в термостате колонок. Если же детектор размещен в отдельном термостате, то температура в термостате колонок на него практически не влияет. Ток моста детектора теплопроводности или расход вспомогательных газов детектора ионизации в пламени – факторы, которые можно считать независимыми от условий работы колонки.

Во всех этих случаях речь идет о сравнительно небольших отклонениях от подобранных для конкретной методики и прибора условий.

При рассмотрении вопросов устойчивости параметров следует иметь в виду возможность использования для расчетов как его абсолютных, так и относительных значений. Относительные значения параметров получаются путем деления значения параметра каждого пика данной хроматограммы на значение такого же параметра одного из пиков, значение которого принимается равным единице. Относительные значения параметров пиков более устойчивы, чем абсолютные, однако их получение требует больших затрат времени.

Параметр h

Если проанализировать влияние возможных отклонений температуры колонки и скорости потока газа-носителя от средних значений, соизмеримых по длительности с продолжительностью регистрации пика на устойчивость и линейность параметра h , то получим следующее:

- *флуктуация температуры колонки* изменяет распределение концентраций в газе-носителе, выходящем из колонки (концентрационный профиль),

который существенно зависит от температуры в момент десорбции компонента со слоя насадки в конце колонки. При этом может изменяться как абсолютное, так и относительное значение h при работе с любым детектором;

- *флуктуации скорости потока газа-носителя*, очевидно, не скажутся на абсолютных и относительных значениях h при работе с концентрационным детектором. При использовании потокового детектора будут меняться как абсолютные, так и относительные значения h ;
- параметр h весьма чувствителен к *перегрузке колонки*.

Линейная связь между количеством введенной пробы и параметром h нарушается, если вводимые количества пробы существенно больше допустимых.

Таким образом, при использовании в качестве параметра пика абсолютного значения h необходимо строго стабилизировать условия анализа.

Высота пика h является наиболее легко измеряемым параметром, и по этой причине случайные ошибки, связанные с измерениями на хроматограмме, как правило, минимальны.

Параметр h *рекомендуется* применять в следующих случаях:

- при работе с хроматографом, обеспечивающим хорошую стабильность условий анализа и высокую точность задания температуры и скорости потока газа-носителя (желательно использовать детектор по теплопроводности);
- при анализе сходных по составу проб и при работе на непрерывно включенных приборах, например, автоматических хроматографах, установленных в потоке или в производственных лабораториях при круглосуточной работе. В этом случае линейность параметра достаточно велика, поскольку пределы изменения содержания компонентов незначительны;
- при выполнении быстрых анализов, когда имеется возможность повторить измерения, вызывающие сомнения;
- если есть возможность точно дозировать пробу;
- если легко выполнить и проверить калибровку прибора;
- при расчете хроматограмм, содержащих плохо разделенные пики, приближенной оценки результатов.

Параметр h *не рекомендуется* применять в случаях:

- если калибровка прибора затруднена;
- при использовании потокового детектора, если скорость потока газа-носителя задается и поддерживается недостаточно точно.

Параметр hl

Влияние изменения условий процесса хроматографического разделения на параметр hl сказываются следующим образом:

- *флуктуации температуры* при работе с обоими видами детекторов приводят к изменениям абсолютных и относительных значений параметра hl по тем же причинам, что и в случае параметра h ;
- *флуктуации скорости потока газа-носителя* влияют на абсолютные и относительные значения параметра hl почти так же, как и на параметр h : не искажают их при использовании концентрационного детектора и могут искажать при работе с потоковым детектором. Флуктуации скорости потока газа-носителя влияет на абсолютное значение величины l , поскольку эта величина зависит от скорости потока газаносителя в момент десорбции компонента из колонки. Однако это влияние очень мало, поскольку связано с изменением l за счет изменения ширины пика у основания b . Поскольку чаще всего $l \gg b$, этим влиянием можно пренебречь.

Линейность параметра hl имеет те же ограничения, что и линейность параметра h .

При использовании параметра hl , как и при любых количественных измерениях, требуется калибровка детектора по индивидуальным соединениям. Следует отметить, что по различным причинам эти калибровочные коэффициенты отличаются от коэффициентов, полученных при использовании площадей пиков.

Очень важно, что калибровочные коэффициенты, определенные по hl , сохраняют свое значение в довольно широком диапазоне колебания условий анализа.

Измерения, необходимые для вычисления параметра hl , легко выполнимы и хорошо воспроизводятся.

Параметр hl *рекомендуется* использовать в следующих случаях:

- для расчета хроматограмм, в которых высота пика не искажена соседними пиками, в том числе хроматограмм с неполностью разделенными пиками;
- при использовании детектора по теплопроводности или другого концентрационного детектора;
- для более точного, чем по параметру h , расчета малых по высоте пиков;
- для расчета узких пиков, например, в капиллярной хроматографии;
- для повторяющихся анализов, выполняемых нерегулярно.

Параметр hl *не рекомендуется* использовать в случаях:

- если есть основания предполагать нелинейность изменения высоты пика вследствие перегрузки колонки или детектора в сочетании с потоковыми детекторами;
- при анализе с программированием температуры;
- при определении веществ с очень малыми или очень большими временами удерживания;
- при анализе смесей, дающих на хроматограмме пики, сильно различающиеся по высоте.

Расчеты без применения калибровочных коэффициентов при использовании этого параметра могут давать очень большие ошибки. Использование

калибровочных коэффициентов, взятых из литературы для количественных расчетов, также приводит к ошибкам.

Параметр A

Влияние изменения условий хроматографических разделений на параметр A (площадь пика) сводятся к следующему:

- *флуктуации температуры* не искажают площадь пика при работе с детекторами обоих типов;
- *флуктуации скорости потока газа-носителя* при использовании концентрационных детекторов могут искажать как абсолютные, так и относительные значения параметра A ;
- *перегрузка колонки пробой*, если она не ухудшает разделения до недопустимых пределов, практически не влияет на площадь пика.

Площадь пика для детекторов, используемых в количественной хроматографии, является универсальным параметром, применимым во всех случаях, когда отсутствуют необратимые процессы в колонке и когда детектор работает в области нормальных рабочих условий.

Применение потоковых детекторов при использовании параметра A предпочтительнее.

Имеются сведения о количественной характеристике устойчивости различных параметров пика. Так, изменение относительной высоты пика составляет 0.3–0.9 % при изменении температуры на 1 К. Точность 2 % при анализе методом абсолютной калибровки по высотам пиков может быть достигнута при стабилизации температуры с точностью до 0.1 К и скорости газа-носителя до 1 мл/мин. Трудно получить результаты с относительной погрешностью менее 2.8–3.2 % при концентрации компонента в пробе 1–2 %, если в качестве параметра пика используется его высота.

Для детектора по теплопроводности в сочетании с измерением площади пика получены следующие значения допустимых погрешностей задания параметров (при условии получения погрешности результата не более 1 %):

Т а б л и ц а 12

Величины допустимых погрешностей задания параметров разделения

давление на входе в колонку	$\pm 0.10 \%$
давление на выходе из колонки	$\pm 0.22 \%$
ввод пробы	$\pm 0.41 \%$
температура	$\pm 0.23 \%$
ток моста детектора	$\pm 0.14 \%$
погрешность измерения площади пика	$\pm 0.41 \%$

Эти данные получены с учетом влияния каждого фактора на конечный результат анализа. При этом вклад в погрешность результата всех шести источников частных погрешностей предполагался одинаковым.

Если, например, измерять не площадь пика, а высоту пика, то допустимая погрешность изменения температуры оказывается в 2 раза меньшей.

Большой вклад в погрешность вносит давление на выходе из колонки. Поскольку эта величина определяется изменением атмосферного давления, ее колебания могут быть достаточно велики (до 3 %). Между тем, в практической хроматографии это часто не учитывается. В результате возникают существенные погрешности при использовании для расчетов абсолютных значений параметров. По этой причине детектор ионизации в пламени считается более пригодным для количественных измерений, чем детектор по теплопроводности.

Для получения погрешности менее 1 % при определении времени удерживания требуются не столь жесткие условия по стабильности аппаратуры: давление на входе в колонку можно поддерживать с точностью 0.4 %, температуру с точностью 0.5 К и выполнять измерения величины площади с точностью 0.5 %.

11.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОЩАДИ ПИКА

Методы измерения полной площади пика можно подразделить на *автоматические* и выполняемые *вручную*.

Для измерения полной площади пика *вручную* чаще всего используют два способа: *планиметрирование* и *взвешивание* вырезанных по контуру хроматограммы пиков.

Планиметрирование пиков обычными планиметрами с достаточной точностью удастся осуществить лишь в случае широких и больших по площади пиков. Поскольку такие пики встречаются сравнительно редко, этот метод не нашел применения в количественной хроматографии.

Вырезание и последующее *взвешивание* пиков является довольно удобным и сравнительно точным методом определения полной площади пика и рекомендуется для особо трудных измерений, в частности, для сильно асимметричных и перекрывающихся пиков. Недостатком этого метода является то, что он требует сравнительно больших затрат труда и разрушает хроматограмму. Для устранения последнего недостатка и одновременно повышения точности измерений предложено вырезать и взвешивать копию пика на металлической фольге. Плотность последней значительно больше плотности бумаги, вследствие чего уменьшаются ошибки взвешивания. Кроме того, фольга более однородна по плотности.

Трудность измерения полной площади пика при отсутствии специальных приборов привела к разработке ряда *приближенных способов* измерения этой величины.

Рассмотрим следующие приближенные методы вычисления площадей пиков:

- Произведение высоты пика на ширину пика на половине высоты (hb). Этот метод приближенного вычисления площади получил настолько широкое распространение в практике, что часто площадь пика отождествляется с произведением hb .
- Произведение высоты пика на среднее значение ширины пика, измеренной на нескольких уровнях. Частным случаем этого способа

является метод Кэндала–Боша: вычисление произведения высоты пика на полусумму значений ширины пика, измеренных на уровнях $0.15 h$ и $0.85 h$.

- Разбивка на простые фигуры (трапеции, прямоугольники, треугольники).
- Измерение площади треугольника, образованного пересечением касательных в точках перегиба кривой. Иногда этот метод называют методом описанного треугольника.
- По первой производной профиля хроматографического пика.

Для симметричных пиков все методы практически равноценны. Для асимметричных пиков метод hb дает неправильные результаты по сравнению с двумя последними методами. При измерении площади пика методом описанного треугольника получается более близкое к истинному абсолютное значение площади пика. Однако отношение площадей различных пиков, измеренное этим методом, такое же, как и в методе измерения hb . Между тем выполнение дополнительных построений здесь более трудоемко, поскольку требуется находить точки перегиба кривой.

Из автоматизированных программных продуктов регистрации и обработки хроматограмм следует отметить Юнихром, Мустанг и разработанную на кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета автоматизированную систему спектрального анализа (АССА).

11.3. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В основу количественных методов газовой хроматографии положены *два допущения*:

- введенная в хроматограф проба имеет тот же состав, что и анализируемый раствор, т.е. концентрация любого компонента в пробе и анализируемом растворе C_i одинакова и равна

$$c_i = \frac{Q_i}{Q_n} = \frac{q_i}{q_n}, \quad (70)$$

где Q_i – количество определяемого компонента в анализируемом растворе; q_i – количество определяемого компонента в анализируемой пробе; Q_n – количество анализируемого раствора; q_n – размер пробы;

- количество i -того компонента в пробе пропорционально параметру пика X_i этого компонента на хроматограмме:

$$q_i = k_i X_i. \quad (71)$$

Из этих двух допущений прямо следует основное уравнение количественной газовой хроматографии, связывающее концентрацию вещества i в анализируемом растворе C_i с величиной параметра его пика на хроматограмме X_i

$$C_i = \frac{k_i X_i}{q_n}. \quad (72)$$

Величина k_i называется абсолютным калибровочным коэффициентом. Физически эта величина означает количество компонента i , соответствующее единице параметра пика X_i .

В общем случае k_i – величина непостоянная, зависящая от условий хроматографирования и детектирования, а также от абсолютного количества вещества i , поступающего в детектор.

Если детектор работает линейно, k_i не зависит от q_i и при соблюдении постоянных условий хроматографирования и детектирования может считаться постоянной величиной для данного вещества.

Абсолютный калибровочный коэффициент обратно пропорционален чувствительности детектора, но в отличие от нее учитывает также конкретные особенности методики. Он имеет размерность, которая определяется используемыми единицами измерения параметра пика и количества вещества.

Задачей количественного анализа является определение концентрации анализируемого вещества в пробе. Непосредственно хроматографирование анализируемого раствора позволяет определить лишь значение параметра пика X_i . Величину k_i (либо связанную с ней величину) всегда определяют дополнительными опытами с участием известного количества вещества i .

Методы количественного анализа различаются приемами, используемыми для нахождения количества вещества, введенного в хроматограф q_n (размер пробы), или исключения этой величины.

Наибольшее применение из методов количественного анализа в практике нашли: метод *абсолютной калибровки*, метод *эталонной добавки*, метод *внутреннего эталона*, а также метод *нормировки*.

Метод абсолютной калибровки

При работе по методу абсолютной калибровки в хроматографическую колонку вводят известные количества вещества и рассчитывают площадь получаемых хроматографических пиков.

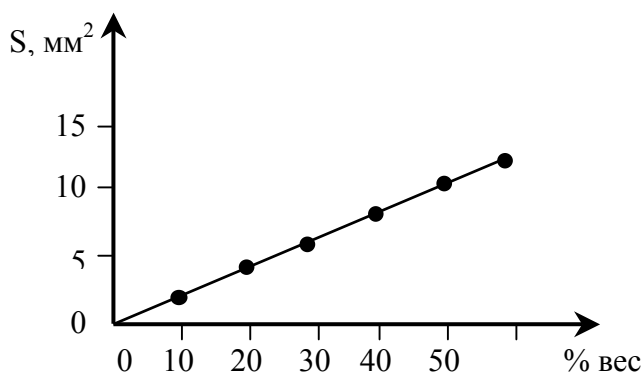


Рис. 50. График зависимости величины площади пика от количества анализируемого вещества

По полученным данным строят график зависимости величины площади пика от соответствующего количества вещества (рис. 50).

Недостатками метода являются:

- трудоемкость;
- обязательное наличие большого числа чистых исследуемых соединений;
- отсутствие учета влияния других компонентов, присутствующих в пробе, на параметры пика исследуемого соединения.

Метод эталонной добавки

Метод эталонной добавки, позволяющий учесть влияние матрицы, заключается в том, что к анализируемой смеси несколько раз добавляют различные известные количества того компонента (в чистом виде), содержание которого следует определить. По полученным данным строится график зависимости площади пика от величины добавки. Содержание компонента в исходной анализируемой смеси соответствует величине площади, определяемой экстраполяцией на нулевую добавку (рис. 51).

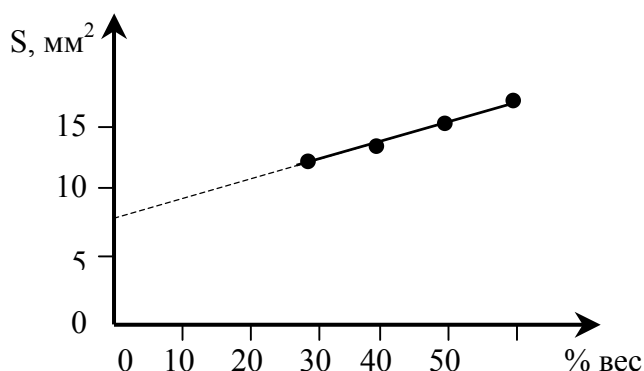


Рис. 51. График зависимости площади пика от величины добавки исследуемого соединения

Второй вариант этого метода – расчетный. Для получения результата измерения этим методом необходимо записать хроматограммы двух проб: исходной и исходной с добавкой известного количества определяемого компонента.

Будем исходить из того, что количество анализируемой смеси в пробе при первом и втором хроматографировании можно измерить или сделать одинаковым. Тогда для первой хроматограммы согласно уравнениям (70) и (72) получим:

$$\frac{Q_i}{Q_n} = \frac{k_i}{q_n} X_i. \quad (73)$$

Для второй хроматограммы соответственно:

$$\frac{Q_i + \Delta Q_i}{\Delta Q_i + Q_n} = \frac{k_i}{q_n} X_i', \quad (74)$$

где ΔQ_i – количество определяемого вещества, добавленного к пробе.

Величины без штриха относятся к исходной пробе, со штрихом – к пробе с добавкой.

Разделив уравнение (73) на уравнение (74) и решив полученное уравнение относительно $C_i = \frac{Q_i}{Q_n}$, получим:

$$c_i = \frac{\frac{\Delta Q_i}{Q_n}}{\left(\frac{X_i^{\wedge} q_n}{X_i q_n^{\wedge}}\right) \left(\frac{Q_n + \Delta Q_i}{Q_n} - 1\right)}. \quad (75)$$

Обязательным условием для использования метода эталонной добавки является линейное изменение показаний детектора при изменении концентрации компонента в пробе за счет внесения добавки.

Пользуясь данными для определения C_i , можно определить количество добавленного к пробе вещества a . Тогда, с помощью уравнения (71), можно рассчитать значение абсолютного калибровочного коэффициента i -того компонента k_i по двум хроматограммам:

$$k_i = \frac{a}{X_i' - X_i}. \quad (76)$$

Размер пробы в уравнении (75) можно определить, если на хроматограммах регистрируется хорошо отделенный пик вещества s .

Согласно уравнению (72) для первой хроматограммы можно записать:

$$q_n = \frac{k_s X_s}{\frac{Q_s}{Q_n}}. \quad (77)$$

Для второй хроматограммы соответственно:

$$q_n^{\wedge} = \frac{k_s X_s^{\wedge}}{\frac{Q_s}{Q_n + \Delta Q_i}}. \quad (78)$$

После подстановки уравнений (77) и (78) в уравнение (75) получаем соотношение:

$$c_i = \frac{\frac{\Delta Q_i}{Q_n}}{\frac{X_i^{\wedge} X_s^{\wedge}}{X_i X_s} - 1}. \quad (79)$$

В данном случае для измерения количества смеси в пробе использовано то обстоятельство, что количество вещества s в анализируемом растворе Q_s осталось неизменным до и после введения добавки.

Метод внутреннего эталона

Метод внутреннего эталона основан на том, что к анализируемой смеси добавляют определенное количество вещества, которое не входит в состав анализируемой смеси, вымывается из колонки приблизительно в середине

процесса разделения и пик которого не перекрывается ни одним из пиков разделяемых компонентов. Определяется величина отношения площадей пиков компонента и введенного эталона и, используя предварительно полученную зависимость отношения площадей пиков от отношения весовых количеств этих компонентов в модельной смеси, определяется содержание анализируемого компонента. В практике этот метод известен как метод метки.

Расчетный вариант метода заключается в следующем. Обозначив количество раствора, в который введена добавка постороннего вещества s , дающего на хроматограмме хорошо отделенный пик с параметром X_s , через Q_n и количество добавленного вещества через Q_s , из уравнений (70) и (72) получим:

$$q_n = k_s \frac{X_s}{c_s}, \quad (80)$$

$$c_s = \frac{Q_s}{Q_n}. \quad (81)$$

Подставляя в уравнение (72) величину q_n с учетом уравнений (80) и (81), получим расчетное выражение для метода внутреннего стандарта:

$$c_i = k_{i/s} \frac{X_i Q_s}{X_s Q_n}, \quad (82)$$

$$k_{i/s} = \frac{k_i}{k_s}. \quad (83)$$

Величина $k_{i/s}$, в принципе, должна оставаться неизменной даже при изменении условий хроматографирования и детектирования, если, конечно, эти изменения не вызвали нарушения линейности работы детектора и в качестве параметра пика было использовано истинное значение площади.

Метод нормировки

В методе нормировки сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивается 100 % и по величинам площадей отдельных компонентов определяют их процентное содержание в анализируемой смеси.

Таким образом, этот метод позволяет установить лишь относительное содержание компонентов в разделяемой смеси.

12. ГАЗО-АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

12.1. СИЛЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ОБРАЗОВАНИИ АДСОРБЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ

Для проведения хроматографических разделений очень важно, чтобы взаимодействие разделяемых веществ с неподвижной фазой было не очень сильным. В противном случае существенно затрудняется процесс десорбции вещества. Следовательно, вопрос о силах, участвующих в образовании адсорбционных связей – вопрос весьма важный.

В общем виде различают две группы сил: *физические* и *химические*, хотя между ними имеются и переходные моменты.

При *физической* адсорбции взаимодействие разделяемых молекул с поверхностью адсорбента осуществляется за счет *ориентационных*, *индукционных* и *дисперсионных* сил, называемых в совокупности ван-дер-ваальсовыми.

Силы *полухимического* взаимодействия – это прежде всего водородная связь и образование комплексов переноса заряда.

И, наконец, *хемосорбция* протекающая за счет образования прочной химической связи между молекулами разделяемых веществ и адсорбентом.

Силы дисперсионного взаимодействия

Энергия дисперсионного взаимодействия двух сферических частиц описывается уравнением Лондона:

$$U_d = -k \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (84)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от потенциала ионизации частиц; α_1 , α_2 – поляризуемость частиц; r – расстояние между частицами.

Поскольку каждая частица обладает определенной поляризуемостью, дисперсионные силы проявляются при взаимодействии любых частиц. В растворах органических соединений дисперсионные силы вносят основной вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия, а для неполярных молекул только они обуславливают меж-молекулярные взаимодействия.

Поляризуемость частиц α в первом приближении можно выразить через молекулярную рефракцию R_M соотношением:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (85)$$

в котором n – показатель преломления исследуемого соединения; M – его молярная масса; d – плотность; N – число Авогадро.

Минимально возможные расстояния между частицами определяются как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих частиц. Однако достаточно точное вычисление энергии дисперсионных сил даже для простейших систем осложнено тем, что определение реальных расстояний между частицами существенно затруднено.

Выходом из создавшегося положения может быть использование правила аддитивности для расчета дисперсионного взаимодействия молекул как суммы инкрементов отдельных атомов, входящих в состав этих молекул. Каждый атом или атомная группа обладают легко находимой по справочнику атомной рефракцией. Однако атомы и атомные группы экранируются внутри молекулы ближайшими частицами. Вследствие такого экранирования лишь часть поверхности атомной группы взаимодействует с окружающей средой. Эту часть можно определить для любой группы атомов или отдельных атомов, что дает возможность рассчитать для каждой группы коэффициент внутримолекулярного экранирования в зависимости от размеров ближайших частиц.

Из уравнения (84) видно, что энергия дисперсионного взаимодействия уменьшается пропорционально шестой степени расстояния между частицами и поэтому без больших ошибок можно ограничиться рассмотрением взаимодействия между двумя наиболее близко расположенными атомными группами сорбата и неподвижной фазы. В этом случае соблюдаются основные условия использования уравнения.

Силы индукционного взаимодействия

Если одна из взаимодействующих частиц неполярна, а вторая обладает дипольным моментом μ , между ними возникает индукционное взаимодействие, энергия которого описывается уравнением:

$$U_i = -k \frac{\alpha_1 \mu_2^2}{r^6}. \quad (86)$$

Обычно энергия индукционного взаимодействия составляет не более 5 % от общей энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия. Так же, как и уравнение (84), последнее соотношение может применяться только в случае, когда расстояния между частицами намного больше, чем их ковалентные радиусы. Необходимо рассматривать взаимодействие лишь между двумя атомными группами, находящимися на минимальном расстоянии, принимается во внимание лишь диполь атомной группы или двух химически связанных атомов (диполь связи), поскольку суммарный дипольный момент молекулы относится к диполью, обладающему большим размером, чем ван-дер-ваальсов радиус атомной группы.

Силы ориентационного взаимодействия

Наконец, для двух частиц, обладающих дипольными моментами, возникает ориентационное взаимодействие, энергия которого описывается уравнением:

$$U_o = -k \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{Tr^6}. \quad (87)$$

Под взаимодействующими частицами в данном случае подразумеваются химически связанные атомы (микродиполи связей).

В отличие от дисперсионных и индукционных сил для ориентационных сил характерна векторная природа, т.е. энергия взаимодействия двух диполей зависит от их взаимной ориентации.

Максимальная энергия ориентационного взаимодействия реализуется тогда, когда микродиполи связей расположены параллельно и положительный полюс одного микродиполя расположен над отрицательным полюсом другого микродиполя. Практически такое оптимальное расположение взаимодействующих микродиполей не достигается в реальных газохроматографических системах: микродиполи жестко фиксированы в молекулах взаимодействующих веществ, а взаимная ориентация молекул далеко не всегда зависит от расположения и наличия в них микродиполей. Кроме того, с увеличением температуры возрастает кинетическая энергия молекул, вследствие чего возможность оптимальной ориентации микродиполей снижается.

Эти два обстоятельства приводят к тому, что при реализации ориентационного взаимодействия большую роль приобретает стерический фактор, т.е. возможность встречи двух микродиполей и оптимального их взаимного расположения.

Силы полухимического и химического взаимодействий

Еще более прочные адсорбционные связи полухимического характера образуются либо при возникновении водородных связей, либо за счет образования комплексов переноса заряда.

Образование водородных связей имеет место в том случае, когда молекулы, находящиеся на поверхности адсорбента, имеют, например, протоно-донорные атомы. Тогда при адсорбции веществ, имеющих, например, эфирную группировку, образуются водородные связи, энергия которых порядка 3–4 тысячи калорий, гораздо больше, чем энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Образование комплексов переноса заряда происходит тогда, когда адсорбируемая молекула отдает электрон адсорбционным центрам адсорбента. Тогда адсорбируемая молекула приобретает положительный заряд, адсорбционный центр приобретает заряд отрицательный и образуется комплекс переноса заряда. Эта связь по прочности уже близка к химической.

И, наконец, хемосорбция – процесс адсорбции, протекающий за счет образования прочной химической связи – ковалентной связи.

12.2. КЛАССИФИКАЦИЯ РАЗДЕЛЯЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СПОСОБНОСТИ К РАЗЛИЧНЫМ ТИПАМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Исходя из способности разделяемых веществ к различным видам межмолекулярного взаимодействия в условиях хроматографии, весьма полезной оказывается следующая их классификация, предполагающая существование четырех групп – *A, B, C, D*.

К *группе А* относятся неполярные молекулы благородных газов и насыщенных углеводородов, атомы углерода, в которых связаны только σ -связями. Межмолекулярные взаимодействия молекул группы *А* с любыми другими молекулами или адсорбентами обусловлены, в основном, универсальным неспецифическим дисперсионным притяжением.

В *группу В* входят полярные молекулы, включающие фрагменты с неподеленными электронными парами или π -связями.

Это, например, квадрупольные молекулы азота, ненасыщенные и ароматические углеводороды, а также молекулы с такими дипольными функциональными группами, как, например, кислород в эфирах и кетонах, азот в третичных аминах и нитрилах.

Полярные связи или функциональные группы должны быть расположены в периферических частях таких молекул, т.е. быть доступными периферическим полярным группам других взаимодействующих с ними молекул.

Молекулы группы *В* способны проявлять наряду с универсальным неспецифическим также и более специфическое направленное межмолекулярное взаимодействие.

Поэтому межмолекулярное взаимодействие молекул группы *В* с молекулами группы *А* остается неспецифическим; межмолекулярное же взаимодействие молекул группы *В* между собой, помимо универсального неспецифического, может включать значительный вклад специфических взаимодействий, связанных с отмеченными особенностями распределения электронной плотности. Сюда относится, например, диполь-дипольное взаимодействие молекул кетонов или нитрилов.

К *группе С* относятся молекулы, на периферических фрагментах которых сосредоточен положительный заряд, как, например, на атоме металла в молекуле LiCH_3 .

Молекулы группы *С* взаимодействуют с молекулами группы *А* неспецифически, а с молекулами группы *В* и друг с другом – специфически.

В *группу Д* объединяются молекулы, в функциональных группах которых электронная плотность сконцентрирована на одном из центров и понижена на другом.

К ним относятся вода, спирты, первичные и вторичные амины.

Межмолекулярное взаимодействие молекул группы *Д* с молекулами группы *А* остается неспецифическим (дисперсионное и отчасти индукционное). Межмолекулярное же взаимодействие молекул группы *Д* с молекулами групп *В* и *С*, а также друг с другом включает обычно значительный вклад специфического взаимодействия: диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, а также еще более специфические направленные межмолекулярные взаимодействия, такие, как водородная связь и другие взаимодействия донорно-акцепторного типа, а также комплексообразование.

12.3. АДСОРБЕНТЫ В ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Классификация адсорбентов по способности к различным типам межмолекулярных взаимодействий

Адсорбенты можно рассматривать как большие молекулы, поэтому их удобно классифицировать по такому же принципу, как и разделяемые соединения, т.е. рассматривать их как соответствующих партнеров в межмолекулярном взаимодействии с адсорбатами.

В этой связи специфичность взаимодействия адсорбентов с молекулами разделяемых соединений связана прежде всего с *химией поверхности* адсорбентов.

Таким образом, целесообразно, также в некоторой степени условно, выделить *три основных типа* адсорбентов:

1 тип – неспецифические неполярные адсорбенты – насыщенные углеводороды (кристаллические, полимерные), а также химически инертные поверхности атомных решеток (в частности, базисная грань графита);

2 тип – специфические адсорбенты с локализованными на поверхности положительными зарядами или другими электроно-акцепторными центрами.

Это, например, адсорбенты, на поверхность которых выходят функциональные группы протонных кислот (например, гидроксильированная поверхность кремнезема), а также адсорбенты с апротонными кислотными центрами.

На таких адсорбентах молекулы группы *A* в отсутствии химических реакций адсорбируются неспецифически, а молекулы групп *B* и *C* адсорбируются специфически.

3 тип – специфические адсорбенты, несущие на поверхности отрицательные заряды: грани кристаллов, образованные преимущественно анионами, или поверхности пористых полимеров с выходящими наружу нитрильными, карбонильными или эпокси группами.

Классификация адсорбентов по особенностям внутренней геометрической структуры

Кроме химической структуры следует учитывать и особенности внутренней геометрической структуры адсорбентов.

С этой точки зрения адсорбенты делятся на *две группы*:

первая группа – непористые адсорбенты;

вторая группа – пористые адсорбенты, подразделяющиеся на однородно пористые и неоднородно пористые.

Пористые адсорбенты отличаются от непористых наличием системы пор, имеющих характерную структуру. Форма и ширина пор могут быть самыми разными: это могут быть и микроскопические углубления, и бороздки глубиной порядка 1 мкм, и пустоты, диаметр которых близок к диаметру молекулы адсорбируемого соединения.

Структура пустот играет важную роль в адсорбции.

Размеры отверстий пор влияют на массообмен, т.е. на скорость переноса вещества к внутренней поверхности, на которой происходят процессы адсорбции и десорбции, наиболее важные для осуществления процесса газохроматографического разделения.

Независимо от химического состава адсорбента его внутреннюю структуру принято оценивать следующими параметрами:

- *геометрическая площадь поверхности стенок пор*, приходящихся на 1 грамм адсорбента (удельная поверхность S_a);
- *общий объем пор*, приходящийся на 1 грамм адсорбента (удельный объем пор V_p);
- *средний диаметр пор d_{50}* , который определяется как такой диаметр, по отношению к которому поры с меньшим и большим диаметром составляют половину общей пористости;
- *распределение пор по величине диаметра* (функция распределения dV_p / dd_{50}).

Если рассматривать важное для процессов адсорбции на пористых материалах отношение среднего диаметра пор к диаметру молекул разделяемых соединений, то следует отметить две крайние ситуации:

- Средний диаметр пор по порядку величины значительно больше размеров адсорбированной молекулы. В этом случае адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро.
- Средний диаметр пор мало отличается от диаметра молекулы. В этом случае скорость процесса адсорбции зависит от размеров адсорбируемых молекул и формы пор адсорбента. В узких порах адсорбированные молекулы одновременно взаимодействуют с адсорбционными центрами, расположенными на противоположных стенках пор.

Такой подход приводит к делению пористых адсорбентов на три группы:

- *микропористые адсорбенты*, для которых величина $d_{50} < 3$ нм, а $S_a > 500$ м²/г;
- *мезопористые адсорбенты* с порами переходного диаметра от 3 до 200 нм;
- *макропористые адсорбенты*, для которых величина $d_{50} > 200$ нм, а $S_a < 10$ м²/г;

Для того чтобы массообмен проходил достаточно быстро, адсорбент должен быть преимущественно макропористым. В то же время большая удельная поверхность обуславливает высокий коэффициент емкости, а следовательно, и критерий разделения. В этой связи приходится искать оптимальные соотношения между желаемым временем анализа и степенью разделения.

Таким образом, если сформулировать основные требования, которые предъявляются к адсорбентам, то следует отметить следующие:

- высокая химическая, механическая и термическая стабильность;
- адсорбционная активность должна быть известна и должна соответствовать области применения;
- поверхность адсорбента должна быть физически и химически однородна;

- распределение пор по размерам должно быть равномерным;
- свойства адсорбента должны быть легко воспроизводимы;
- адсорбент должен характеризоваться селективностью по отношению к разделяемым соединениям;
- размеры гранул адсорбента должны быть оптимальными для обеспечения высокой скорости диффузии разделяемых веществ и плотности упаковки колонки.

12.4. ВАЖНЕЙШИЕ АДСОРБЕНТЫ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ СВОЙСТВ

Наиболее часто используемые в газовой хроматографии твердые адсорбенты целесообразно разделить на четыре группы:

- углеродные адсорбенты;
- адсорбенты с высоким содержанием кремниевой кислоты;
- оксид алюминия;
- органические адсорбенты.

Углеродные адсорбенты

Основными представителями этой группы адсорбентов являются:

- *графитированная термическая сажа*;
- *активированный уголь*;
- *углеродные молекулярные сита*;

Графитированная термическая сажа представляет собой непористый, инертный и устойчивый к высокой температуре адсорбент с физически и химически однородной поверхностью и высокой удельной поверхностной энергией.

Поверхность сажи состоит только из атомов углерода и имеет структурные параметры графита. Расстояние между соседними атомами углерода в гексагональном слое составляет 0.1418 нм, а между слоями 0.3385 нм. При адсорбции на базисной плоскости графита электроны проводимости существенной роли не играют, так что адсорбция любых молекул осуществляется в основном за счет дисперсионных сил.

Графитированную термическую сажу получают нагреванием сажи до 3000 °С в отсутствие кислорода и других окислителей. В процессе графитирования происходит рост кристаллов до размеров примерно 500 нм, а также удаление летучих веществ. При этом доля водорода и кислорода, содержащихся на поверхности в составе осмолившихся веществ и свободных радикалов, падает до 0.4 %. Оставшиеся загрязнения являются причиной асимметрии пиков и необратимой адсорбции полярных соединений. Большую часть загрязнений можно удалить в процессе обработки сажи водородом при 1100°С после графитирования.

Графитированная термическая сажа представляет собой тонкий порошок, непригодный для непосредственного заполнения насадочных хроматографических колонок. В результате длительного встряхивания, которое

проводится без добавления связующего, сажа скатывается в маленькие шарики, которые можно осторожно рассеять на фракции и заполнить выбранной фракцией колонку.

Из-за небольшой механической прочности этих частиц, обращаться с колонками, заполненными графитированной термической сажой, следует достаточно осторожно. Добавлением небольших количеств вязких полимеров (0.01 % апиезона L) можно улучшить механическую стабильность частиц графитированной термической сажи.

Известно, что интенсивность дисперсионного взаимодействия зависит от величины, формы и поляризуемости взаимодействующих частиц. В этой связи на графитированной термической саже при разделении методом газо-адсорбционной хроматографии циклические углеводороды элюируются из колонки раньше *n*-алкана с тем же числом атомов углерода, так как они не могут расположиться копланарно по отношению к поверхности графита и соответственно имеют меньшее число взаимодействующих с поверхностью атомов водорода.

Благодаря своей высокой чувствительности к геометрии молекулы, графитированная термическая сажа особенно хорошо подходит для разделения структурных и стереоизомеров, которые вследствие малых различий в их физических свойствах на жидких неподвижных фазах можно разделить лишь при очень высокой эффективности колонки.

Еще одно преимущество графитированной термической сажи состоит в том, что она легко модифицируется различными жидкими и твердыми фазами, а это позволяет производить селективное разделение самых различных соединений.

Активные угли представляют собой неспецифические адсорбенты с сильно развитой пористой структурой, образованной главным образом макро- и мезопорами различного диаметра.

Большая удельная поверхность (800–1000 м²/г) обуславливает высокую адсорбционную емкость.

Получают активный уголь пиролизом различных углеродсодержащих материалов: дерева, торфа, бурого угля, фенолформальдегидных смол.

В зависимости от типа исходного материала и методики его обработки различные сорта активного угля содержат различного рода загрязнения (золу, серу, азот). На адсорбирующей поверхности угля имеются следы неорганических оксидов, а также функциональные кислородсодержащие группы.

Вследствие очень большой геометрической и химической неоднородности поверхности регистрируемые на хроматограмме пики даже низкокипящих газов обнаруживают асимметрию (“хвосты”).

Углеродные молекулярные сита. Термическим разложением винилхлорида при соответствующих условиях можно получить микропористый углерод с удельной поверхностью 1000–1200 м²/кг и структурой молекулярного сита.

Эти углеродные молекулярные сита поставляются в виде гранул или сферических частиц с улучшенными механическими свойствами.

Молекулярно-ситовой эффект обусловлен наличием системы пор со средним диаметром 1–1.5 нм.

Углеродные молекулярные сита обладают следующими важными для хроматографии свойствами:

- Отличаются незначительной полярностью. Они относятся к неспецифическим адсорбентам и поэтому для полярных веществ характерно малое время удерживания.
- Обладают исключительно чистой поверхностью, что позволяет использовать их для разделения высокополярных соединений и выделения микропримесей при программировании температуры.

Удерживание на углеродных молекулярных ситах, как и удерживание на графитированной термической саже, зависит от числа атомов углерода в молекуле и степени насыщенности связей.

Первыми элюируются соединения с меньшим числом ненасыщенных связей, что очень важно при выявлении следов ненасыщенных соединений в насыщенных и менее ненасыщенных соединениях.

Типичным примером является определение микропримесей метана и ацетилена в этилене.

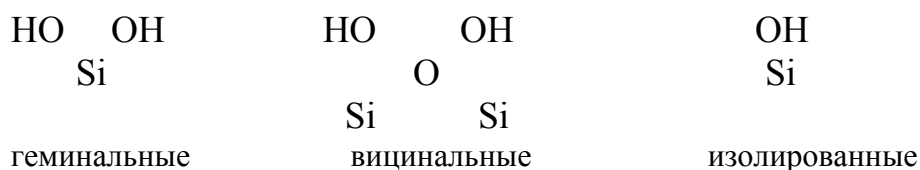
Адсорбенты с большим содержанием кремниевой кислоты

Основными представителями этой группы адсорбентов являются:

силикагель, пористые стекла, цеолитовые молекулярные сита.

Силикагель представляет собой аморфный продукт конденсации поликремниевых кислот и характеризуется очень высокой величиной удельной поверхности. На поверхности силикагеля находятся силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, проявляющие кислотные свойства, а также силоксановые группы $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, являющиеся донорами электронов.

На 1 нм² поверхности силикагеля приходится от 4 до 8 геминальных, вицинальных и изолированных силанольных групп:



В большинстве случаев силикагель во влажном состоянии получают нейтрализацией растворов силиката натрия минеральными кислотами. Изменением pH можно регулировать диаметр пор образующегося геля. После промывки и нагревания образуется твердый пористый силикагель, структуру пор которого можно модифицировать гидротермальной или химической обработкой кислотами.

Высокодисперсные образцы силикагеля с малой плотностью называют аэрогелями.

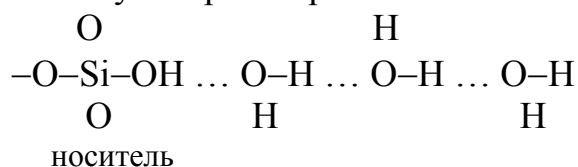
Силикагель можно также получать пирогенным методом: так, например, получают аэросил из хлорида кремния.

Высокая концентрация свободных гидроксильных групп с частично протонированным водородом является причиной того, что силикагель специфически адсорбирует молекулы с высокой электронной плотностью (спирты, эфиры, кетоны и амины), а также неполярные молекулы с поляризующимися π -связями (ароматические соединения, олефины).

Адсорбционная активность силикагеля зависит от содержания в нем воды и снижается по нелинейному закону при увеличении ее количества.

На поверхности гидратированного силикагеля в обычных условиях адсорбирован полимолекулярный слой воды.

Третий от поверхности силикагеля – слой слабо адсорбированной воды, обратимое ее удаление происходит от комнатной температуры до 70 °С. Этот слой воды удаляется сухим растворителем.



Второй слой также слабо адсорбированной воды полностью удаляется при 120 °С, максимум удаления при 100 °С. Процесс является обратимым. Этот слой также удаляется сухим растворителем.

Первый слой – слой сильно адсорбированной за счет водородной связи воды. Удаление этого слоя начинается при 200 °С и завершается при 650 °С. Процесс является обратимым, этот слой не удаляется сухим растворителем.

В процессе нагревания силикагеля силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ теряют воду и превращаются в силоксановые $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Потеря воды – процесс необратимый; начинается при 450 °С и завершается при температуре 1100 °С.

В хроматографии силикагель применяется как в неактивном (полностью гидратированный), так и активном состоянии (безводный). В активном состоянии его используют для разделения смесей углеводов, в неактивном состоянии – для разделения смесей полярных соединений.

Основными *преимуществами* силикагеля являются:

- практическое отсутствие каталитической активности;
- способность к модифицированию поверхности с помощью химических реакций.

Модифицирование поверхности силикагеля заключается в замещении силанольных групп на другие функциональные группы.

Это позволяет наряду с устранением мешающих активных центров и повышением однородности поверхности адсорбента оказывать направленное воздействие на величину полярности этой поверхности.

С другой стороны, появляется возможность получения неподвижных жидких фаз, закрепленных на носителе и используемых в газо-жидкостной хроматографии и в высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Пористые стекла. Нагреванием натрийборосиликатных стекол (обычный состав – 70 % SiO_2 , 23 % B_2O_3 , 7 % Na_2O) при 1400 °С получают гомогенный расплав, распадающийся при 500–600 °С на две фазы, одна из

которых состоит из практически чистого диоксида кремния, а вторая из бората натрия, как бы пронизывающего скелет диоксида кремния.

После охлаждения боратно-натриевую фазу вымывают разбавленными кислотами и получают поликремниевый скелет.

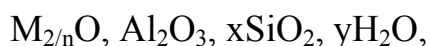
Поскольку структуру пористых стекол можно регулировать, меняя состав исходного стекла и условия процесса, этим методом получают пористые стекла с воспроизводимым диаметром пор с размером от диаметра молекулы до нескольких нанометров, причем с абсолютно одинаковым размером пор как на поверхности, так и внутри зерен.

Следует иметь в виду, что стекла с внутренними порами имеют существенный недостаток, мешающий экспресс-анализу: процесс проникновения разделяемых молекул внутрь зерна протекает сравнительно медленно, что замедляет массообмен.

Стекла с поверхностными порами, которые можно получить целенаправленным выщелачиванием раствором соляной кислоты, не имеют этого недостатка.

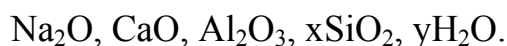
Цеолитовые молекулярные сита. Природные и синтетические цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты с трехмерной структурой из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , объединенных в те или иные полиэдры.

Общая формула цеолитов следующая:



где М – щелочной или щелочноземельный металл; n – степень его окисления.

Наиболее распространены цеолиты формулы:



Цеолиты относятся к группе микропористых скелетных силикатов с большой внутренней удельной поверхностью (700–800 м²/г). Эта поверхность образована ионами, которые несут значительные положительные и отрицательные заряды и придают ей гидрофильность.

Характерной особенностью цеолитов является строго регулярная система пор – набор больших одинаковых пустот, связанных между собой однородными микропорами с шириной окон порядка диаметра молекулы. Заполняющая пустоты гидратная вода слабо связана с решеткой и удаляется при нагревании без заметного изменения структуры цеолита.

Ввиду многообразия комбинаций катионов, возможности изменения отношения Si/Al, а также различных допустимых вариантов построений каркаса, класс цеолитов весьма велик и разнообразен.

В цеолитах марки А трехмерные структурные единицы соединяются через четырехчленные кислородные кольца, в цеолитах X и Y они соединяются через шестичленные кислородные кольца.

Для цеолитов X характерно отношение Si/Al от 1.0 до 4.0, а для цеолитов Y – от 2 до 3. Стенки пор образованы атомами кислорода и входные окна в поры могут в различной степени блокироваться катионами. Меняя катионы, можно направленно изменять величину диаметра пор.

В газовой хроматографии наиболее часто применяются молекулярные сита марок 5А, 10Х и 13Х со средними геометрическими размерами пор 5, 7 и 9 ангстрем.

Оксид алюминия

Оксид алюминия является весьма термостойким и механически прочным адсорбентом; его удельная поверхность составляет около $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из-за наличия кислотных и основных (по Льюису) центров его поверхность имеет гетерополярный характер.

Адсорбент существует в нескольких полиморфных модификациях, из которых наиболее известными являются α , β и γ -формы.

Получают оксид алюминия обезвоживанием гидроксида алюминия: например, γ -форма образуется при нагревании гидроксида алюминия до температуры $600 - 1000^\circ \text{C}$. Состав активного в адсорбционном отношении оксида алюминия не соответствует строго формуле Al_2O_3 ; он содержит также гидроксильные группы, образующие активные центры наряду с уже отмеченными донорными и акцепторными центрами.

Кроме приведенных недостатков, связанных с гетерогенным распределением пор и неоднородностью поверхности, оксид алюминия гигроскопичен, и, следовательно, его активность зависит от содержания воды на его поверхности.

Поэтому перед применением в газовой хроматографии рекомендуется проводить предварительную обработку оксида алюминия. Добавление точно известного количества воды к заранее высушенному Al_2O_3 позволяет сократить “хвосты” пиков на хроматограммах и снизить время удерживания. Минимальная полярность адсорбента наблюдается при мономолекулярном покрытии поверхности водой.

Органические сорбенты

Наибольшее применение получили пористые сополимеры стирола и дивинилбензола. Эти материалы получают суспензионной полимеризацией мономерных винильных производных (стирола, этилбензола), к которым добавлено некоторое количество дивинилбензола для образования поперечных связей (сшивки). Меняя исходные компоненты и их соотношение, а также условия реакции полимеризации, можно направленно модифицировать не только удельную поверхность и диаметр пор, но и полярность материала.

Особенно важным свойством этих полимеров является их гидрофобность, обусловленная отсутствием гидроксильных групп. Малое сродство к соединениям, содержащим гидроксильные группы, имеет следствием относительно малое время удерживания и симметричные пики воды, спиртов, гликолей, карбоновых кислот, аминов.

Такие важные для газохроматографического применения свойства пористых полимеров, как высокая химическая и геометрическая гомогенность, механическая прочность, большая емкость вследствие большого объема пор, гидрофобность, а также сферическая форма частиц способствовали тому, что

эти неподвижные фазы в короткое время получили широкое распространение и в настоящее время специально для газовой хроматографии выпускается большой набор подобных полимеров.

12.5. ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ К ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Эффективность разделения веществ в газо-адсорбционной хроматографии определяется закономерностями процессов адсорбции.

В этой связи целесообразно рассмотреть основные положения теории адсорбции с точки зрения их приложения к газовой хроматографии.

Изотермы адсорбции

Изотермой адсорбции называется количественная зависимость между величиной адсорбции и равновесной концентрацией адсорбируемого вещества.

В общем виде уравнение изотермы адсорбции записывается следующим образом:

$$\Gamma = f(C), \quad (88)$$

где Γ – величина равновесной адсорбции, моль/см²; C – равновесная концентрация, моль/л.

Наибольшее значение в адсорбционной хроматографии имеют изотерма мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра и изотерма полимолекулярной адсорбции Фрейндлиха. Эти изотермы описывают адсорбционные процессы, протекающие по различным механизмам.

При выводе уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюр исходил из возможности реализации на практике следующих *предположений*:

- адсорбционные центры адсорбента являются однородными и равномерно распределены на его поверхности;
- адсорбированная молекула занимает на поверхности адсорбента только один адсорбционный центр;
- взаимодействие между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое отсутствует;
- процесс адсорбции завершается образованием мономолекулярного адсорбционного слоя, когда все адсорбционные центры заняты молекулами адсорбирующегося вещества.

Исходя из этих предположений, Лэнгмюр на основе молекулярно-кинетических представлений получил следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_{адс} C}{K_{адс} C + K_{дес}}, \quad (89)$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция, достигаемая при заполнении всех активных центров поверхности адсорбента, моль/см²; $K_{адс}$ – константа скорости процесса адсорбции; $K_{дес}$ – константа скорости процесса десорбции.

Для преобразования уравнения (89), разделив числитель и знаменатель на величину $K_{\text{дес}}$ и обозначив отношение $\frac{K_{\text{адс}}}{K_{\text{дес}}}$ через b , получим:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{bC + 1}. \quad (90)$$

Отношение констант скоростей адсорбции есть величина постоянная. Поэтому произведение $\Gamma_{\infty} b$ также величина постоянная:

$$\Gamma_{\infty} b = K. \quad (91)$$

Таким образом, уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра принимает вид:

$$\Gamma = \frac{KC}{bC + 1}. \quad (92)$$

Для определения численных значений констант уравнения Лэнгмюра Γ_{∞} и b его приводят к виду

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} b} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C \quad (93)$$

и строят график функции $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ в координатах $\frac{C}{\Gamma} - C$.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty} b}$, а тангенс угла наклона функции равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

Выясним, какой вид имеет изотерма адсорбции Лэнгмюра.

В области малых значений равновесных концентраций, когда $C \rightarrow 0$, величиной произведения bC в знаменателе уравнения (92) пренебрегаем и получаем уравнение:

$$\Gamma = KC. \quad (94)$$

Это так называемый закон Генри: отношение величины равновесной адсорбции к равновесной концентрации есть величина постоянная.

Таким образом, теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра предсказывает, что при малых равновесных концентрациях адсорбируемого соединения на изотерме адсорбции должен существовать прямолинейный участок, участок Генри.

Далее, в области высоких значений равновесных концентраций в уравнении изотермы адсорбции пренебрегаем единицей в знаменателе и получаем уравнение

$$\Gamma = \frac{K}{b}, \quad (95)$$

т.е. имеем случай, когда все адсорбционные центры поверхности адсорбента заняты и величина равновесной адсорбции не зависит от величины равновесной концентрации, так что на изотерме адсорбции должен существовать линейный участок, параллельный оси абсцисс.

Таким образом, изотерма адсорбции Лэнгмюра должна иметь начальный линейный участок (участок Генри) и плато, соответствующее заполнению всех адсорбционных центров.

Теория Лэнгмюра также позволяет количественно описывать адсорбцию многокомпонентных смесей, предполагая, что каждая адсорбируемая молекула занимает только один адсорбционный центр.

Для двухкомпонентной смеси величины адсорбции компонентов рассчитываются по соотношениям:

$$\Gamma_1 = \frac{K_1 C_1}{1 + aC_1 + bC_2}, \quad (96)$$

$$\Gamma_2 = \frac{K_2 C_2}{1 + aC_1 + bC_2}, \quad (97)$$

где Γ_1, Γ_2 – величины адсорбции 1 и 2 компонентов соответственно; C_1, C_2 – равновесные концентрации компонентов; K_1, K_2 – константы уравнения Лэнгмюра; a, b – постоянные величины.

При описании процессов адсорбции с помощью представлений Лэнгмюра следует учитывать, что эта теория описывает только те случаи адсорбции, когда адсорбируемые молекулы образуют мономолекулярный адсорбционный слой на поверхности адсорбента.

Однако адсорбционные процессы не всегда протекают только таким образом.

В самом деле, если молекулы, образующие насыщенный адсорбционный слой, сильно поляризованы под действием силового поля адсорбента, тогда они сами обладают способностью взаимодействовать с молекулами, находящимися в растворе и образовывать второй адсорбционный слой.

Молекулы второго адсорбционного слоя в свою очередь тоже поляризуются, и может произойти адсорбция третьего слоя.

Таким образом, имеет место протекание процесса полимолекулярной адсорбции.

Особенности протекания процессов полимолекулярной адсорбции были детально обследованы большим числом ученых: Брунауэром, Эмметом, Теллером, Поляни, Фрейндлихом.

Основные типы изотерм физической адсорбции приведены на [рис. 52](#).

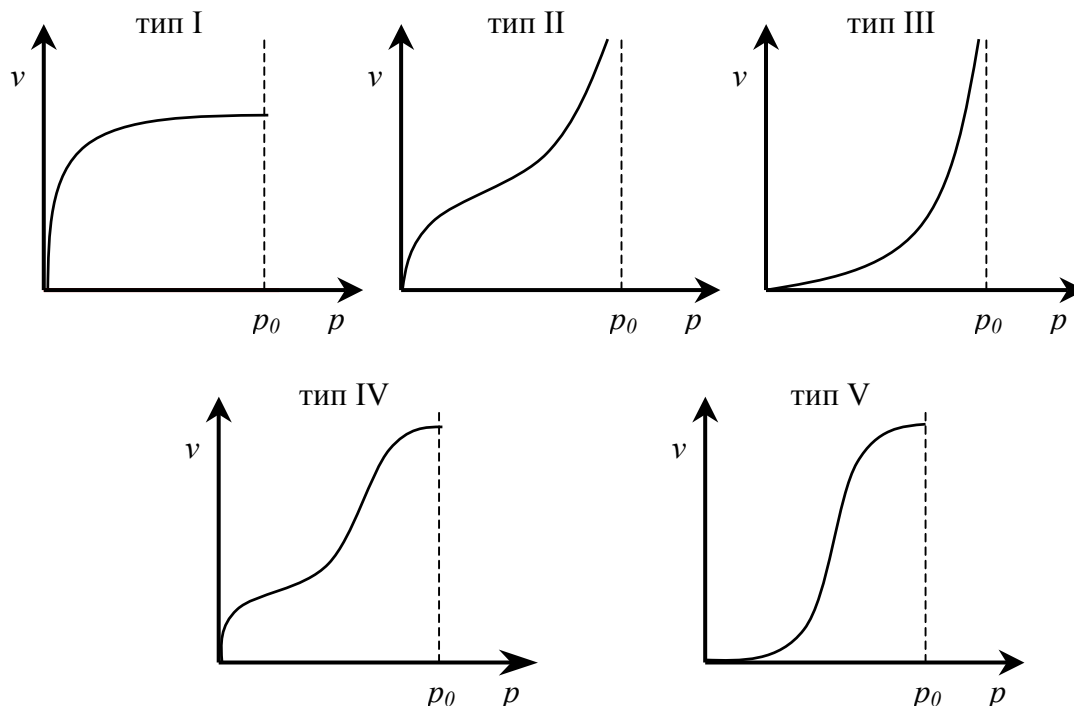


Рис. 52. Типы изотерм физической адсорбции

Уравнение, описывающее изотермы адсорбции типов 1, 2 и 3, имеет вид:

$$v = \frac{v_m c x}{1 - x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}}, \quad (98)$$

где v – общий объем адсорбированного вещества; v_m – объем адсорбированного вещества, когда вся поверхность адсорбента покрыта мономолекулярным слоем; n – максимальное число слоев, которое может адсорбироваться;

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}, \quad (99)$$

где E_1 – средняя теплота адсорбции вещества в первом слое; E_L – теплота конденсации вещества;

$$x = \frac{p}{p_o},$$

где p_o – величина давления насыщенного пара исследуемого соединения; p – величина давления пара адсорбирующегося соединения.

Уравнение (98) имеет два важных предельных случая.

Если $n = 1$, то оно сводится к уравнению

$$v = \frac{v_m \frac{c}{p_o} p}{1 + \frac{c}{p_o} p}. \quad (100)$$

Сравнение с уравнением (92) показывает, что полученное уравнение является уравнением мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, в котором константа b приняла значение $\frac{c}{p_o}$.

Если $n > 1$, то в зависимости от численного значения константы c получаем или изотерму типа 2, или изотерму типа 3.

Действительно, если силы притяжения между адсорбентом и адсорбируемым соединением больше, чем силы притяжения между молекулами адсорбируемого вещества в жидком состоянии, т.е. если в уравнении (99) $E_i > E_L$, то получается S-образная изотерма 2 типа.

Если, напротив, силы притяжения между адсорбентом и адсорбируемым веществом малы, т.е. если $E_i < E_L$, получается изотерма 3 типа.

Наконец, если максимальное число адсорбированных слоев составляет $2n-1$, то общий объем адсорбированного газообразного соединения определяется соотношением:

$$v = \frac{v_m c x}{1-x} \frac{1 + \left(\frac{1}{2}ng - n\right)x^{n-1} - (ng - n + 1)x^n + \frac{1}{2}ngx^{n+1}}{1 + (c-1)x + \left(\frac{1}{2}cg - c\right)x^n - \frac{1}{2}cgx^{n+1}}, \quad (101)$$

в котором

$$g = e^{\frac{Q}{RT}};$$

где Q – добавочная энергия испарения последнего адсорбированного слоя, определяемая из соотношения:

$$Q = 2\sigma S,$$

где σ – величина поверхностного натяжения; S – величина поверхности, покрываемая одним моном слоем сжиженного газообразного соединения, распределенного в виде мономолекулярного слоя.

При $c > 1$ уравнение (101) описывает изотермы типа 4, а при $c < 1$ – изотермы типа 5.

Если капиллярные силы очень малы, т.е. если $Q \approx 0$, или $g \approx 1$, то уравнение (101) сводится к уравнению (100), которое в зависимости от численных значений c описывает изотермы типа 2 и 3.

Наконец, при $n=1$ уравнение (101) описывает изотермы типа 1.

Таким образом, уравнение (101) содержит в качестве частных случаев все пять различных типов изотерм.

Вследствие своей сложности это уравнение достаточно редко используется в практике.

На практике для описания процессов полимолекулярной адсорбции применяется упрощенная форма уравнения (101) – уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = a C^n, \quad (102)$$

где Γ – величина равновесной адсорбции; C – равновесная концентрация; a, n – константы.

Вид изотермы Фрейндлиха соответствует третьему типу изотерм физической адсорбции, приведенных на рис. 35.

В билогарифмических координатах уравнение Фрейндлиха представляет собой прямую; величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, равна $\lg a$, а величина тангенса угла наклона равна n .

Изотермы адсорбции и форма фронтов зон

Рассмотрим вопросы применения теории адсорбции к описанию хроматографических разделений.

Основными задачами теории адсорбции в приложении к хроматографии являются получение ответов на *два вопроса*:

- в какой последовательности зоны разделяемых веществ будут выходить из хроматографической колонки;
- какие условия в ходе процесса разделения необходимо соблюдать, чтобы фронты зон разделяемых компонентов были обостренными.

Процессы хроматографических разделений могут рассматриваться либо с позиций линейной и идеальной, либо с позиций нелинейной и неидеальной теории.

Линейная и идеальная теория является упрощенным вариантом нелинейной и неидеальной теории, поскольку предполагает существование следующих допущений:

- адсорбционное равновесие в процессе разделения устанавливается мгновенно, т.е. сорбционные связи устанавливаются мгновенно;
- процессом продольной диффузии разделяемых соединений в колонке можно пренебречь, т.е. перемешивание зон разделяемых компонентов не обусловлено процессом продольной диффузии.

Эти положения конечно же не соответствуют реальному эксперименту.

Для установления адсорбционных связей всегда требуется некоторое время, необходимое для диффузии молекул разделяемых соединений из подвижной фазы к поверхности адсорбента, время на диффузию этих молекул от поверхности зерна к центру, и наконец, время на установление адсорбционных связей.

Далее, в потоке подвижной фазы всегда имеет место процесс перемешивания зон разделяемых компонентов, т.е. существованием процесса продольной диффузии пренебрегать также нельзя.

Нелинейная и неидеальная теория обязательно учитывает эти факторы процесса разделения.

Однако для предварительных рассуждений вполне можно ограничиться представлениями линейной и идеальной теории, поскольку с технической стороны возможно организовать выполнение экспериментальных исследований таким образом, чтобы достаточно строго реализовать требования нелинейной и неидеальной теории:

- использовать для разделений адсорбент с очень малым диаметром гранул;
- использовать для разделений очень маленькую скорость подвижной фазы.

Эти условия эксперимента будут способствовать очень быстрому установлению адсорбционного равновесия и существенному снижению влияния процессов продольной диффузии на перемешивание зон разделяемых компонентов.

Таким образом, выводы линейной и идеальной теории оказываются очень вескими, поскольку если они предсказывают невозможность разделения компонентов данной смеси, то кинетические факторы нелинейной и неидеальной теории будут только усиливать эту невозможность. Если линейная и идеальная теория предсказывает возможность разделения, целесообразно попробовать реализовать эту возможность практически.

В этой связи рассмотрим, что дают представления линейной и идеальной теории с точки зрения обеспечения оптимальных условий для обострения фронтов зон разделяемых веществ.

Используем полученное ранее выражение для описания скорости перемещения фронта зоны по колонке:

$$\frac{dx}{dv} = \frac{1}{\alpha + \frac{dm}{dc}}.$$

Приведенное уравнение позволяет сделать весьма важный вывод – скорость перемещения фронта зоны, а следовательно, и оптимизация условий обострения фронтов зоны определяется видом изотермы адсорбции.

Рассмотрим вопросы формирования фронтов зон в случае описания процесса адсорбции изотермой Лэнгмюра.

Верхняя часть изотермы адсорбции, описывающая область высоких равновесных концентраций, соответствует головному, или переднему, фронту зоны. Нижняя часть изотермы, область низких равновесных концентраций, соответствует заднему фронту – хвостовой части зоны.

При хроматографическом разделении непрерывно, последовательно повторяется один и тот же элементарный акт адсорбции и десорбции и исследуемое соединение либо полностью находится в адсорбенте (адсорбция), либо полностью находится в объеме подвижной фазы (десорбция).

Величина α для плотно упакованных колонок имеет очень малое численное значение и остается постоянной в течение всего процесса разделения.

Следовательно, для головной части изотермы адсорбции производная $\frac{dm}{dc}$ является величиной постоянной и малой по своему численному значению. Единица, деленная на малую величину, приводит к большим значениям скорости перемещения молекул, находящихся в этой части зоны.

Таким образом, молекулы, входящие в головную часть зоны, продвигаются быстро и с одинаковой скоростью, что благоприятствует созданию условий обострения фронта зоны.

Для хвостовой части зоны величина производной $\frac{dm}{dc}$ существенно больше по абсолютному значению; скорость перемещения молекул, находящихся в этой части зоны, уменьшается, причем уменьшается по-разному в соответствии

с разными значениями производной; и фронт зоны, как следствие этого, размывается.

Таким образом, если процесс адсорбции описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, то на хроматограмме передний фронт зоны обострен, а задний фронт – размыт.

К этому выводу можно прийти и при установлении физического смысла связи изотермы адсорбции и размывания фронтов зоны.

На начальном участке изотермы адсорбции, в области малых равновесных концентраций, хвосте зоны, на поверхности адсорбента много свободных адсорбционных центров, коэффициент распределения молекул исследуемого соединения, определяемый отношением концентрации в адсорбенте к концентрации в подвижной фазе – велик. В результате этого скорость перемещения молекул мала и различна для различных участков зоны.

Головная часть зоны соответствует участку изотермы полного насыщения адсорбционных центров, силы адсорбции уменьшены и скорость перемещения молекул высокая и одинаковая.

В случае изотермы полимолекулярной адсорбции Фрейндлиха для головной части зоны величины производных $\frac{dm}{dc}$ большие, следовательно, скорость перемещения молекул в зоне мала и различается по абсолютному значению, что приводит к размыванию головной части зоны. Хвостовая часть зоны описывается практически линейным участком и малым, по сравнению с головной частью, значением производной. Следовательно, хвостовая часть зоны выходит обостренной.

Рассмотрим третий случай, когда изотерма адсорбции линейна во всех областях равновесных концентраций. В этом случае величина производной $\frac{dm}{dc}$ остается постоянной, одинаковой для молекул головной и хвостовой части зоны и выходная кривая регистрируется симметричной.

Из приведенного материала следует весьма важный вывод, позволяющий реализовать максимальную эффективность разделения используемой хроматографической колонки. Поскольку следует стремиться к таким условиям процесса разделения, когда пики на хроматограмме регистрируются как симметричные, реализовать это возможно лишь в тех случаях, когда величины равновесных концентраций разделяемых соединений в подвижной фазе соответствуют закону Генри, т.е. располагаются на начальных линейных участках изотерм адсорбции.

12.6. ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В заключение рассмотрения особенностей варианта газо-адсорбционной хроматографии отметим его основные положительные черты и недостатки.

Положительным для газа-адсорбционного варианта является:

- только в этом случае проявляется высокая разделительная способность при анализе смесей газов и паров низкокипящих веществ;
- нелетучесть твердого адсорбента;
- термическая стабильность адсорбента в широком интервале изменения температуры хроматографической колонки;
- более высокая скорость массообмена, чем в варианте газо-жидкостной хроматографии, что приводит к быстрому разделению смесей веществ;
- возможность модифицирования поверхности адсорбента;
- достаточная механическая прочность адсорбентов;
- доступность адсорбентов.

К недостаткам метода следует отнести:

- недостаточную геометрическую однородность поверхности адсорбентов;
- недостаточное постоянство химического состава поверхности адсорбентов из-за наличия примесей;
- повышенную адсорбционную активность адсорбентов;
- повышенную каталитическую активность адсорбентов;
- нелинейность изотермы адсорбции;
- недостаточно широкий выбор адсорбентов.

13. ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

13.1. НОСИТЕЛЬ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ. ВЛИЯНИЕ ЕГО СВОЙСТВ НА РАЗДЕЛЕНИЕ

Основными задачами твердого носителя неподвижной жидкой фазы являются:

- эффективное удерживание на своей поверхности неподвижной жидкой фазы в виде равномерного тонкого слоя;
- обеспечение достаточно большой поверхности раздела между подвижной и неподвижной фазами.

В принципе носителем неподвижной жидкой фазы может быть любой тонко измельченный твердый материал, стабильный и инертный при рабочей температуре колонки.

Однако достигаемая эффективность разделения зависит также и от следующих трех факторов:

- от однородности заполнения колонки насадкой;
- от особенностей геометрической структуры поверхности частиц твердого носителя;
- от величины адсорбционной активности твердого носителя.

Влияние степени однородности заполнения колонки насадкой на эффективность разделения заключается в следующем.

Из уравнения Ван-Деемтера следует, что, для того чтобы число теоретических тарелок в расчете на метр колонки было достаточно большим, следует создавать условия для снижения величины коэффициента A в уравнении

$$h = A + B/u + Cu. \quad (103)$$

Слагаемое A в уравнении называют коэффициентом многообразия путей подвижной фазы, поскольку оно отражает тот факт, что поток газа носителя в колонке распадается на множество частных потоков между частицами насадки, прежде чем объединиться в общий поток на выходе из колонки.

В этой связи следует стремиться, по возможности, к равномерному заполнению колонки частичками насадки.

Неравномерность упаковки колонки, определяемая параметром λ в соответствии с соотношением

$$A = 2 \lambda d_p, \quad (104)$$

где λ – мера неравномерности упаковки насадки в колонке; d_p – диаметр частиц твердого носителя; понижается, если используются геометрически правильные частицы носителя, например, частицы сферической формы, так как в такой упорядоченной насадке путь газа-носителя оказывается менее извилистым, чем в нерегулярной сформированной насадке.

Вторым сомножителем в уравнении, определяющим величину коэффициента A , является размер зерен носителя, выраженный величиной диаметра частицы d_p .

Если размер частиц достаточно мал, то снижается величина коэффициента A и, следовательно, снижается высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Следует, однако, учитывать то обстоятельство, что величины d_p и λ связаны между собой; частицы небольшого размера равномерно упаковать труднее, чем более крупные, поэтому неравномерность заполнения и выражающий ее фактор λ увеличиваются с уменьшением d_p , что снижает эффективность разделения.

Кроме того, с уменьшением размера частиц носителя увеличивается градиент давления газа-носителя на входе и на выходе из колонки и увеличивается время удерживания.

Поэтому приходится выбирать минимально возможные размеры частиц, для которых эти недостатки еще не ощущаются в значительной степени.

Влияние на коэффициент λ и тем самым на A оказывают не столько абсолютные размеры отдельных частиц, сколько распределение этих частиц по размерам в массе насадки. Очевидно, что при заполнении колонки носителем, в котором наряду с частицами диаметром 0.2 мм имеются и более мелкие частицы, плотно упакованные участки колонки чередуются с участками с рыхлой упаковкой.

Таким образом, хроматографирование следует проводить на носителе с достаточно узким распределением частиц по размерам. Используя такой носитель неподвижной жидкой фазы, можно получить колонки с воспроизводимым временем удерживания и одинаковыми характеристиками разделения.

Установлено, что обеспечить равномерную упаковку колонки при малом сопротивлении потока газа-носителя и малом времени удерживания можно, используя фракции твердого носителя с диаметром частиц в интервале 0.005 – 0.8 мм, причем оптимальной является фракция 0.12 – 0.30 мм.

Для повышения эффективности разделения целесообразно использовать более узкие фракции: 0.12–0.15, 0.15–0.18, 0.18–0.25 и 0.25–0.30 мм. При этом отмечено, что наиболее короткое время удерживания, откорректированное с учетом градиента давления, наблюдается в том случае, если отношение диаметра колонки к размеру частицы твердого носителя близко к 25. Для колонок диаметром 6 мм это соответствует зернам размером 0.24 мм, а для колонок диаметром 4 мм – зернам размером 0.16 мм.

Хорошие результаты были получены при разделении на аналитических колонках, заполненных носителем с зернами размером по крайней мере 1/8 диаметра колонки. Поэтому колонки с внутренним диаметром до 2.5 мм и длиной до 2 м заполняют, как правило, частицами размером от 0.12 до 0.16 мм, более длинные колонки – носителем с частицами размером 0.16–0.18 мм. Колонки большего диаметра следует заполнять носителем с размерами частиц 0.16–0.18 мм, если их длина составляет менее 2 м, и частицами диаметром 0.18–0.25 мм, если длина колонки превышает 2 м.

Поскольку пленка неподвижной жидкой фазы должна иметь достаточно большую поверхность и по возможности равномерно распределяться на

носителе, большое внимание следует уделять вопросам *геометрической структуры поверхности носителя*.

Установлено, что допустимый нижний предел величины удельной поверхности носителя составляет около $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$. На носителях с большей удельной поверхностью (до $2 \text{ м}^2/\text{г}$) разделяемые соединения часто адсорбируются, что приводит к асимметричным пикам.

Однако следует заметить, что при применении носителей с большой удельной поверхностью, на коротких колонках также можно получить малое время удерживания и высокий коэффициент разделения, если разделять неполярные и малополярные вещества на полярных неподвижных фазах.

Действительно, исправленное время удерживания пропорционально произведению величины удельной поверхности носителя на длину колонки:

$$t' = \frac{L}{u} K \frac{S m_r d_f}{v_m}, \quad (105)$$

где L – длина колонки; S – удельная поверхность носителя; K – коэффициент распределения вещества между фазами; u – линейная скорость потока газ-носителя; m_r – масса носителя в колонке; v_m – объем подвижной фазы в колонке; d_f – толщина пленки неподвижной жидкой фазы.

Из приведенного уравнения видно, что можно получить приблизительно одинаковые значения времени удерживания и, следовательно, идентичные результаты разделения, если потерю эффективности разделения, обусловленную уменьшением длины колонки, компенсировать увеличением удельной поверхности носителя так, чтобы произведение $L S$ оставалось постоянным.

Еще одной важной характеристикой носителя, влияющей на эффективность разделения, являются *размеры пор*.

Наилучшие параметры разделения имеют носители, у которых большая часть пор имеет диаметр от $0.5 \cdot 10^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{-3}$ мм.

Дело в том, что при пропитке твердого носителя большая часть неподвижной жидкой фазы поглощается тонкой пористой структурой носителя, а остальную поверхность носителя покрывает тонкая пленка жидкости. При этом носитель выглядит сухим, но эффективность разделения оказывается хорошей.

Эффективность разделения значительно ухудшается, если диаметр большинства пор превышает $1.5 \cdot 10^{-3}$ мм или если вносится слишком большое количество неподвижной жидкой фазы, которая в этом случае объемно заполняет большие поры, образуя так называемые “масляные лужи”. Эти большие “масляные лужи” вследствие своей глубины имеют меньшее численное значение отношения величины поверхности к величине объема, чем более узкие поры, и поэтому растворенное анализируемое вещество из-за диффузии дольше находится в жидкости.

В результате этого пики на хроматограммах уширяются, а эффективность разделения падает.

Таким образом, поверхность носителя с преимущественно широкими порами плохо пропитывается неподвижной жидкой фазой.

С другой стороны, слишком тонкопористый носитель, например, силикагель мало пригоден в качестве носителя, так как для слишком длинных и узких пор (диаметр от $0.25 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-5}$ мм), заполненных неподвижной жидкой фазой, также характерно неблагоприятное отношение величины поверхности к объему (очень большое), что замедляет массообмен и ухудшает эффективность разделения.

Адсорбционная активность твердого носителя неподвижной жидкой фазы отрицательно сказывается на разделении. Идеальным является такой твердый носитель, который адсорбционно инертен как по отношению к неподвижной жидкой фазе, так и к разделяемым компонентам.

Отчасти этим требованиям отвечают только полиэтилен и политетрафторэтилен. Силикатные носители способны отщеплять воду от спиртов или приводить к перегруппировке реакционно способных производных пинена.

Наряду с химическим взаимодействием твердого носителя с разделяемыми соединениями возможно и их физико-химическое взаимодействие, которое может быть обусловлено относительно большой внутренней поверхностью, наличием посторонних атомов и дефектами решетки.

В таких случаях разделяемые соединения не только растворяются в неподвижной жидкой фазе, но и адсорбируются на поверхности носителя. Однако зачастую соответствующая изотерма адсорбции в отличие от изотермы растворения нелинейна, что приводит к образованию хвостов на хроматограмме.

Это явление обнаруживается в том случае, если удельная поверхность носителя превышает величину $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и если разделение полярных соединений проводится на неполярных или малополярных жидких фазах. Причина этого явления состоит в том, что при наличии в смеси двух соединений различной полярности с активной поверхности твердого носителя может происходить вытеснение менее полярного (например, неподвижной жидкой фазы) соединения даже соединениями с меньшей молекулярной массой, если последние обладают достаточной полярностью.

Следовательно, на адсорбционно активных твердых носителях вследствие нелинейности изотерм адсорбции время удерживания для системы анализируемое соединение – неполярная неподвижная жидкая фаза зависит от массы пробы; кроме того, остаточная адсорбционная активность тем интенсивнее влияет на процесс разделения, чем тоньше слой неподвижной жидкости, пропитывающей носитель, причем остаточная адсорбционная активность на разделение углеводов влияет слабее, чем на разделение водных смесей, полиаминов, гликолей, спиртов, кислот, аминов, фенолов, кетонов, альдегидов, эфиров.

На практике для того, чтобы устранить или снизить нежелательную адсорбционную активность твердого носителя неподвижной жидкой фазы,

применяют один из нижеперечисленных способов *химического* или *физического* модифицирования поверхности.

Химическое модифицирование твердого носителя проводится следующим образом:

- обработка минеральными кислотами;
- обработка гидроксидами;
- обработка хлорсиланами, силазанами, силиламинами или силил-амидами;
- алкилирование.

Физическое модифицирование твердого носителя осуществляется следующим образом:

- насыщение анализируемым соединением;
- нанесение на поверхность носителя других сильнополярных соединений;
- нанесение на поверхность носителя слоя полимерного материала;
- покрытие поверхности носителя благородными металлами.

Таким образом, *основные требования к носителям* неподвижной жидкой фазы, применяемым в газо-жидкостной хроматографии, можно сформулировать следующим образом:

- химическая и адсорбционная инертность носителя по отношению к неподвижной жидкой фазе и разделяемым соединениям;
- удельная поверхность в интервале от 0.5 до 2 м²/г;
- диаметр частиц в интервале от 0.12 до 0.30 мм;
- предпочтительно правильная (сферическая) форма частиц;
- достаточная термическая стабильность и механическая прочность;
- размеры пор в интервале от $0.5 \cdot 10^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{-3}$ мм.

В качестве твердых носителей неподвижных жидких фаз предложено большое число материалов, однако, лишь немногие из них достаточно полно удовлетворяют указанным требованиям.

Наибольшее распространение в практике получили следующие твердые носители: диатомовые носители, стеклянные микрошарики, силикагель, оксид алюминия, политетрафторэтилен, полимерные пористые носители.

13.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ

Диатомовые носители

Исходным материалом для носителей служит светло-серое или красновато-коричневое аморфное вещество, представляющее собой обломки панцирей микроскопических диатомовых водорослей – диатомит.

Диатомовая горная порода состоит в основном из аморфного кремнезема, содержащего от 20 до 80 % физически связанной воды.

Диатомит промывают водой, чтобы отделить загрязняющий материал, например песок, сушат и перемалывают. Прокаливанием во вращающейся печи, иногда в присутствии гидроксидов, удаляют органические соединения. Цвет диатомитов при этом изменяется, а его удельная поверхность уменьшается от 12–40 (сырой продукт) до 1–5 м²/г.

Далее диатомит измельчают, просеивают и, если необходимо, освобождают от оксидов железа.

Из такого порошкообразного материала и готовят носитель для хроматографических колонок.

Следует различать диатомовые носители *первого* и *второго* типа.

Диатомовые носители *первого* типа характеризуются достаточно большой механической прочностью, величиной удельной поверхности порядка $4 \text{ м}^2/\text{г}$, большой насыпной массой ($\text{г}/\text{см}^3$).

Вследствие пропорциональной зависимости между удельной поверхностью и адсорбционными свойствами носителя этот недостаток проявляется ярче, чем у носителей второго типа. В связи с этим носители первого типа применяются преимущественно для анализа смесей углеводов.

Представителями твердых носителей этого типа являются: стерхамол, рисорб, диатопорт, анакром, сферохром–2, сферохром–3, динохром–N, ИНЗ–600.

Диатомовые носители *второго* типа характеризуются величиной удельной поверхности порядка $1 \text{ м}^2/\text{г}$, малой насыпной массой и, как следствие, малой адсорбционной активностью.

Наиболее часто в практике встречаются следующие представители этого типа носителей: кизельгур, хромсорб, целит, газохром, сферохром–1, порохром, динохром, хроматон, инертон.

Модифицирование носителей. Обработка кислотами.

Установлено, что неорганические загрязнения кислотами отмываются полнее, чем гидроксидами. Предварительную обработку кислотами рекомендуется проводить перед силанизацией, так как в этом случае носитель становится более инертным, чем в результате одной лишь силанизации.

Обработка кислотами (чаще всего соляной) проводится следующим образом: 100 г твердого носителя смешивают с 500 мл дистиллированной воды в стакане емкостью 1 л. Через 2 минуты взвесь мелких частиц декантируют. Процесс повторяют до удаления практически всех мелких пылевидных частиц.

Носитель отфильтровывают на воронке Бюхнера, отсасывают досуха и переносят в стакан емкостью 500 мл. Добавляют 250 мл концентрированной соляной кислоты, тщательно перемешивают, дают 2 минуты отстояться, декантируют и снова добавляют 150 мл кислоты. Смесь перемешивают и оставляют стоять на ночь.

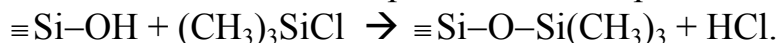
Затем смесь тщательно взмучивают и декантируют. Декантация проводится четырежды, добавляя каждый раз 300 мл воды. Далее носитель отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции, отсасывают досуха и сушат при 150°C на воздухе в течение суток.

Обработка гидроксидами. Обработку гидроксидами диатомовых носителей следует проводить при разделении основных соединений – аминов, диаминов, пиридинов, хинолина, гуанидина, метиламина, эпоксипроизводных.

Отмечено, что обработка гидроксидами разрушает каталитические центры носителя и снижает их активность.

При использовании обработанных гидроксидами носителей в практике следует учитывать способность свободных гидроксидов разлагать или адсорбировать многие из разделяемых соединений.

Остаточную активность носителя можно снизить еще в большей степени, если провести замещение атома водорода в группах $\equiv\text{Si-OH}$ на органосилильные радикалы.



Последнее уравнение – уравнение медленно протекающей побочной реакции.

- для ОН-групп не являющихся соседними

- для соседних ОН-групп

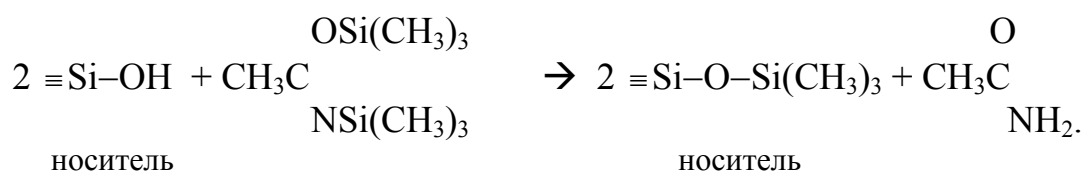
Применение диметилдихлорсилана вместо триметилхлорсилана рекомендуется в том случае, если на поверхности носителя содержится

большое количество ОН-групп или даже пленка воды, так как триметилсилильные группы имеют сравнительно большой объем, и поэтому не могут заместить все ОН-группы на радикал $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Диметилдихлорсилан в этом случае обычно образует пленку силиконового масла, которая, по крайней мере, прикрывает, оставшиеся незамещенными, гидроксильные группы.

Следы влаги на носителе даже улучшают дезактивирующее действие как диметилдихлорсилана, так и гексаметилдисилазана, при этом носитель обязательно должен быть предварительно обработан кислотой.

Одним из наиболее реакционноспособных дезактивирующих аген-тов является N,O-бис(триметилсилил)ацетамид, который отдельно или в смеси с гексаметилдисилазаном и триметилсилилдиэтиламином $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ часто впрыскивается непосредственно в разделительную колонку, где они реагируют с оставшимися на носителе гидроксильными группами:



Однако такая силанизация в колонке ни в коем случае не заменяет дезактивирование самого носителя и служит только дополнительной операцией.

Еще более глубокая дезактивация достигается при обработке носителя метилтрихлорсиланом, если одновременно переводят непрореагировавшие группы $\equiv \text{Si}-\text{Cl}$ в группы $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

В результате проведения силанизации удельная поверхность носителя может несколько снизиться, однако если сам исходный диатомит малоактивен, то силанизация позволяет получить носитель, пригодный для эффективного разделения большинства смесей.

У таких носителей имеется лишь один недостаток: так как покрытая кремнийорганическими соединениями поверхность носителя оказывается гидрофобной, она слабее удерживает такие полярные неподвижные жидкие фазы, как глицерин или диглицерин, в результате чего на таких неподвижных жидких фазах, прежде всего при повышенных нагрузках колонок, эффективность разделения невелика.

Отмытые кислотой, гидроксидами и силанизированные носители специальным образом маркируются. Например, носитель газохром-Q ABW-DMCS – промыт кислотой, гидроксидом, водой и обработан диметилхлорсиланом.

Другие методы устранения или снижения адсорбционной активности. При дезактивировании анализируемым веществом в колонку последовательно вводят несколько раз исследуемую пробу, пока не будут получены воспроизводимые результаты.

Однако следует иметь в виду, что состояние равновесия достигается лишь на некоторое время и исходное состояние скоро восстанавливается

вследствие десорбции адсорбированного анализируемого вещества, наличия следов воды в газе-носителе или из-за попадания в колонку других веществ, находящихся в пробе.

При дезактивировании *неподвижной жидкой фазой* используют такие неподвижные жидкие фазы, которые содержат функциональные группы $-\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{CONH}_2$, способные селективно блокировать адсорбционно активные центры на поверхности носителя.

Еще одним способом снижения активности носителя является *введение добавок* к неполярным и малополярным неподвижным жидким фазам. В качестве таких добавок могут быть использованы соли жирных кислот с длинными углеводородными цепочками или поверхностно-активные вещества.

При этом достигается снижение асимметричности пиков на хроматограммах.

Стеклянные микрошарики

При использовании стеклянных микрошариков в качестве носителей неподвижной жидкой фазы следует учитывать, что они обладают определенными адсорбционными свойствами. Их адсорбционную активность можно снизить путем использования стекла, не содержащего кальция, и блокированием групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ диметилдихлорсиланом, как и в случае диатомовых носителей.

Вследствие малой удельной поверхности стеклянных шариков на них возможно нанесение только очень небольшого количества неподвижной жидкой фазы.

Максимально возможное количество жидкости, удерживающейся на поверхности шарика, зависит от его радиуса, величин поверхностного натяжения и плотности жидкости и составляет от 0.05 до 3 %. При этом следует учитывать, что вследствие большой плотности стеклянного носителя (около 2 г/см³) содержание 1 % неподвижной фазы на шариках соответствует 10 % содержанию на диатомовом носителе хромосорбе-W (плотность 0.22 г/см³).

При тщательной предварительной обработке стеклянного носителя и низкой концентрации неподвижной жидкой фазы (до 0.02 %) минимальное значение высоты эквивалентной теоретической тарелке может составить 0.5 мм, при этом наблюдается минимальная адсорбционная активность.

Силикагель

Необработанный силикагель, изготовленный из кремниевой кислоты, имеет очень большую поверхность и тонкие поры, что приводит к проявлению высокой адсорбционной активности и не дает возможности применять его в качестве носителя неподвижной жидкой фазы.

Тем не менее вследствие постоянства своего химического состава, силикагель в большей степени пригоден в качестве носителя, независимого от загрузки пробой, чем, например, диатомит, содержащий целый ряд загрязнений (примеси железа, алюминия, магния, кальция), если можно уменьшить величину поверхности силикагеля, расширить слишком узкие поры, добиться

равномерного распределения пор по диаметрам и дезактивировать группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

Носитель с хорошими свойствами получается путем обработки силикагеля водой в автоклаве с последующим замещением OH -групп на радикалы $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Оксид алюминия

Оксид алюминия, как и необработанный силикагель, проявляет большую адсорбционную активность и взаимодействует с разделяемыми веществами, поэтому его селективность в значительной мере зависит от степени пропитки неподвижной жидкой фазой.

Политетрафторэтилен

Политетрафторэтилен является важнейшим носителем из числа органических носителей.

Он превосходит другие материалы по термостойкости, позволяет работать при температурах до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Выше этой температуры форма частиц носителя меняется, что приводит к снижению эффективности разделения. Начиная с температуры $290\text{ }^\circ\text{C}$, политетрафторэтилен разлагается с выделением ядовитого перфторизобутена. Поэтому перегревания носителя до такой температуры допускать нельзя.

Основным преимуществом политетрафторэтилена является чрезвычайно низкая химическая активность: он реагирует только с расплавленными щелочными металлами и элементарным фтором и не проявляет никакой каталитической и адсорбционной активности.

Другие носители

Для разделения сильнополярных низкомолекулярных соединений часто используют пористые носители на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, известных под названиями полисорб 1,2.

13.3. НЕПОДВИЖНАЯ ЖИДКАЯ ФАЗА

Неподвижная жидкая фаза является ответственной за разделение смесей газов или паров на отдельные компоненты, которое должно осуществляться достаточно быстро и достаточно эффективно.

В этой связи вещества, используемые в качестве неподвижных жидких фаз, должны отвечать определенным требованиям по следующим параметрам:

- химическая активность;
- давление паров и термостойкость;
- размеры молекул;
- вязкость;
- способность к образованию пленок;
- способность к растворению разделяемых соединений;

- разделительные свойства.

Химическая активность

Неподвижная жидкая фаза не должна вступать в необратимые реакции ни с газом-носителем, ни с компонентами разделяемой смеси, ни с носителем неподвижной жидкой фазы.

Например, при применении в качестве газа-носителя воздуха или иного содержащего кислород газа возможно окисление чувствительных к воздействию кислорода неподвижных жидких фаз, часто с образованием соединений, обладающих меньшей разделительной способностью. В таком случае либо заменяют неподвижную жидкую фазу на более устойчивую к окислению, либо применяют газ-носитель, свободный от кислорода.

Если, например, используется носитель, характеризующийся достаточной адсорбционной активностью, то ее следует снизить настолько, чтобы состав неподвижной жидкой фазы не изменялся.

Химические реакции, проходящие с отдельными компонентами разделяемой смеси, изменяют ее состав, и на хроматограмме появляются пики соединений, отсутствующих в исходной смеси или, наоборот, отсутствуют пики, заведомо содержащихся соединений, которые необратимо удерживаются неподвижной жидкой фазой.

Следует, однако, иметь в виду, что иногда желательно образование лабильных соединений присоединения, так как они обеспечивают исключительно высокую селективность.

Давление паров и термостойкость

В качестве неподвижных жидких фаз можно в принципе использовать любые органические соединения, однако на практике чаще всего используются термически стабильные в условиях работы хроматографической колонки вещества.

Термостабильность неподвижной жидкой фазы определяется двумя факторами:

- уносом неподвижной жидкой фазы из колонки из-за имеющих место процессов термического разложения или испарения;
- помехами на хроматограмме, вызванными фоном паров неподвижной жидкой фазы или продуктами ее разложения.

Поскольку в газо-жидкостной хроматографии разделение компонентов смеси производится только в таком температурном интервале, когда нанесенная на твердый носитель неподвижная жидкая фаза представляет собой жидкость, каждая из используемых жидких фаз должна быть охарактеризована величиной *нижнего* и *верхнего* температурного предела ее использования.

Нижний температурный предел использования неподвижной жидкой фазы характеризуется величиной температуры плавления вещества, используемого в качестве неподвижной жидкой фазы.

Однако известно, что температура плавления вещества зависит от степени его чистоты. В этой связи при нанесении на твердый носитель небольшого количества неподвижной жидкой фазы температура плавления этого вещества может повышаться на несколько градусов вследствие адсорбционного взаимодействия неподвижной жидкой фазы с поверхностью носителя.

Поэтому в качестве нижнего температурного предела использования рекомендуется выбирать температуру на 5–10 °С выше температуры плавления чистого вещества.

Следует учитывать, что некоторые вещества, используемые как неподвижные жидкие фазы, не могут быть охарактеризованы определенной величиной нижнего температурного предела: к ним относятся вещества, для которых характерно стекловидное состояние, полимеры с большой молекулярной массой.

Температура плавления вещества зависит от плотности упаковки его молекул: вещества с относительно регулярной, плотной упаковкой характеризуются более высокой температурой плавления.

В этой связи для снижения нижнего температурного предела целесообразно использовать соединения, углеродные цепочки молекул которых содержат большое число разветвлений.

Наличие в молекуле атомных групп, вступающих в электростатическое или специфическое взаимодействие, повышает температуру плавления вещества. Особенно высокие значения температур плавления наблюдаются для соединений, молекулы которых содержат большое число гидроксильных групп.

Верхний температурный предел использования неподвижной жидкой фазы зависит от факторов, связанных с потерей неподвижной жидкой фазы и с чувствительностью детектора.

Потери неподвижной жидкой фазы из колонки могут быть обусловлены двумя процессами:

- *физическими* процессами, проявляющимися в форме испарения неподвижной жидкой фазы;
- *химическими* процессами, приводящими к разложению неподвижной жидкой фазы за счет термической деструкции.

Потери за счет испарения свойственны в основном мономерным неподвижным фазам, а потери за счет термодеструкции наблюдаются чаще всего для полимерных неподвижных жидких фаз.

Верхний температурный предел предложено определять такой температурой, при которой в течение трех месяцев непрерывного использования потеря неподвижной жидкой фазы по массе составляет около 2 %.

Если нанести на носитель неподвижную жидкую фазу в количестве на 10 % больше оптимального, то испарение из колонки 15–20 % неподвижной жидкой фазы практически не изменит ее эффективности, и такие колонки могут служить до трех лет, что вполне допустимо для аналитических целей.

Верхний температурный предел зависит также от условий разделения. Так, например, оптимальное количество неподвижной жидкой фазы на белом диатомовом носителе составляет 10–15 %. Если же для разделения необходимо применять колонки с небольшим количеством неподвижной жидкой фазы на носителе, потери 2–3 % неподвижной фазы изменяют качество разделения. Поэтому для подобных колонок верхний температурный предел по сравнению с основными данными снижается на 30–50 °С.

Верхний температурный предел полимерных неподвижных жидких фаз определяется температурой разрыва наименее стойких связей в молекуле полимера, при этом образуются низкомолекулярные летучие соединения, уносимые газом-носителем из колонки.

Для неподвижных фаз полимерной природы минимальная температура разрыва наблюдается для эфирных связей. Обычная эфирная связь начинает разрушаться уже при температуре 200 °С; эта температура и является предельной для использования многочисленных полиэфирных неподвижных жидких фаз.

Большей стабильностью обладают полимеры, содержащие простые связи углерод–углерод. Такие фазы можно использовать до 350 °С, однако существенным недостатком этих полимеров является их высокая температура плавления или размягчения.

Наиболее термостабильными неподвижными жидкими фазами являются кремнийорганические полимеры, например, метилсиликоны (верхний температурный предел 300–350 °С) и карборансилоксановые полимеры, основой полимерной цепи которых служит сферическая ячейка, в которую входят атомы бора, кремния и углерода (верхний температурный предел 400 °С).

Практика использования неподвижных жидких фаз для длительной аналитической работы показывает, что необходимо работать с неподвижными фазами при температурах на 20–30 °С ниже основных верхних температурных пределов.

И, наконец, на практический верхний температурный предел влияет также и чувствительность используемого детектора: чем выше чувствительность детектора, тем ниже верхний температурный предел использования данной неподвижной жидкой фазы.

Так, в случае пламенно-ионизационных детекторов на их максимальной чувствительности реальный верхний температурный предел использования оказывается на 50–60 °С ниже основного значения.

Размеры молекул

Влияние размеров молекул неподвижной жидкой фазы следует особенно учитывать при использовании полимерных материалов, состоящих из большого числа соединений с различной молекулярной массой. Такие полимеры в зависимости от состава исходной полимеризационной смеси могут иметь

различные свойства: различное давление паров, температуру кипения и состав продуктов разложения.

Поэтому важно, чтобы распределение по молекулярным массам было достаточно узким, что исключает вероятность испарения молекул с меньшей молекулярной массой, которое приводит к снижению количества неподвижной жидкой фазы и изменению ее свойств.

Вязкость

Если разделение проводится на неподвижных жидких фазах с очень высокой вязкостью, хорошие результаты можно получить только при повышении температуры и соответствующем снижении вязкости, так как сопротивление переносу вещества пропорционально вязкости неподвижной жидкой фазы.

Исключение составляют неполярные линейные полимеры, для которых увеличение длины цепи мало влияет на диффузию маленьких молекул.

Способность к образованию пленок

Хорошая эффективность разделения достигается в случае, если поверхность носителя покрыта равномерной пленкой неподвижной жидкой фазы. Образование такой пленки возможно лишь при такой температуре, при которой неподвижная жидкая фаза находится в жидком состоянии и вязкость ее не слишком велика, кроме того, химическая структура молекул неподвижной жидкой фазы должна обеспечивать минимальный угол смачивания на поверхности раздела носитель – неподвижная жидкая фаза.

Это возможно в том случае, если обе фазы имеют близкое химическое строение.

Поэтому следует предпочтительно использовать силанизированные носители, т.е. такие носители, поверхность которых частично покрыта алкилсилильными группами. На такой поверхности легче образуются пленки многих органических соединений (исключение составляют соединения, в молекулах которых содержатся группы $-\text{OH}$ или $-\text{NH}_2$).

Способность к растворению разделяемых соединений

Для того, чтобы на жидкой фазе могло происходить разделение смесей, она должна растворять их с тем, чтобы они перемещались вдоль колонки не слишком быстро.

Поэтому неподвижные жидкие фазы близкие по своей химической природе к разделяемым соединениям, применяются преимущественно для исследования смесей, компоненты которых относятся к одному и тому же гомологическому ряду, так как для них характерны различия в давлении паров и результаты хроматографирования зависят исключительно от эффективности разделения.

Разделительные свойства

Если требуется разделить соединения, имеющие одинаковую температуру кипения, но принадлежащие к различным гомологическим рядам, следует пользоваться неподвижной жидкой фазой, характеризующейся достаточной селективностью.

Неподвижная жидкая фаза обладает селективностью, если в процессе разделения веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам с одинаковой температурой кипения, обнаруживается существенное различие в их относительном удерживании.

Разделение происходит, например, в том случае, если один из компонентов смеси хорошо растворяется в неподвижной жидкой фазе, а другой – плохо.

При разделении соединений одного и того же класса следует отказываться от правила подобия. Здесь наибольшим разделительным действием обладают неподвижные жидкие фазы, отличающиеся от разделяемых соединений полярностью. Например, углеводороды с одинаковой температурой кипения интенсивнее разделяются на таких полярных неподвижных фазах, как нитрилы, а разделение полярных соединений успешно проходит на неполярных силиконовых маслах или неполярных фазах на основе углеводородов (парафиновое масло, сквалан).

Особенно высокую селективность проявляют неподвижные жидкие фазы, образующие с отдельными компонентами анализируемой смеси слабосвязанные аддукты, как, например, нитрат серебра, удерживающий олефины, или пикраты, селективно присоединяющие ароматические соединения.

13.4. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ

В газо-жидкостной хроматографии априорный выбор оптимальной неподвижной жидкой фазы для решения задачи разделения конкретной смеси – довольно сложная задача.

Это объясняется тем, что теория растворов к настоящему времени еще не разработана до такой степени, чтобы можно было охарактеризовать все возможные типы взаимодействий разделяемых веществ с неподвижной жидкой фазой легко определяемыми константами или коэффициентами.

Достаточно обоснованный выбор оптимальной неподвижной жидкой фазы может быть осуществлен только лишь при наличии рациональной классификации этих фаз.

Фундаментальные исследования в этой области были выполнены Л.Роршнейдером, Е.Ковачем и Мак-Рейнольдсом.

Классификация неподвижных жидких фаз по величинам относительной полярности

Исторически первой была классификация неподвижных жидких фаз, основанная на величинах их относительной полярности, предложенная Роршнейдером.

Относительная полярность неподвижной жидкой фазы определяется из соотношения исправленных удерживаемых объемов вещества, выступающего в качестве стандарта полярного растворенного вещества, и вещества, выступающего в качестве стандарта неполярного растворенного вещества, измеренных на колонках с полярной исследуемой неподвижной жидкой фазой и стандартной неподвижной жидкой фазой, полярность которой принята за нуль:

$$P_p = \lg \frac{V_p^{RX}}{V_p^{RH}} - \lg \frac{V_n^{RX}}{V_n^{RH}}, \quad (106)$$

где P_p – полярность полярной неподвижной жидкой фазы p ; V_p^{RX} , V_p^{RH} – удерживаемые объемы компонентов RX и RH на полярной неподвижной жидкой фазе соответственно; V_n^{RX} , V_n^{RH} – удерживаемые объемы компонентов RX и RH на стандартной неполярной неподвижной жидкой фазе соответственно.

Для любого другого анализируемого вещества, не являющегося стандартным, соотношение удерживаемых объемов на неподвижной жидкой фазе p можно представить в виде:

$$\lg \frac{V_p^{RX'}}{V_p^{RH}} = A^{RX'} P_p + \lg \frac{V_n^{RX'}}{V_n^{RH}}, \quad (107)$$

где $A^{RX'}$ – характеристическая константа растворенного вещества RX' .

Уравнение (106) позволяет составить шкалу полярности исследуемых неподвижных жидких фаз. Для этого выбирают стандартные вещества – полярное (RX) и неполярное (RH) – и определяют их удерживаемые объемы на неполярной и исследуемой полярной неподвижных жидких фазах.

Роршнейдер предложил применять в качестве стандартных веществ бутadiен (полярное) и бутан (неполярное). В качестве неподвижной жидкой фазы с величиной относительной полярности равной нулю был предложен сквалан (разветвленный насыщенный углеводород с числом атомов углерода в молекуле, равным 30). Наиболее полярной неподвижной жидкой фазой, которой Роршнейдер установил полярность, равную 100 единицам, выбран β , β' – оксиди-пропионитрил.

Тогда, приняв в уравнении (107) величину относительной полярности P_p , равную 100 для β , β' -оксидипропионитрила, можно рассчитать величину характеристической константы $A^{RX'}$ для соединений олефинового ряда из уравнения

$$P_p = A^{RX'} \left(\lg \frac{V_p^{\text{бутадиен}}}{V_p^{\text{бутан}}} - \lg \frac{V_n^{\text{бутадиен}}}{V_n^{\text{бутан}}} \right). \quad (108)$$

Можно использовать и графический способ определения величины относительной полярности исследуемой неподвижной жидкой фазы.

В табл. 12 приведена шкала относительной полярности некоторых неподвижных жидких фаз, рассчитанная по удерживаемым объемам бутадиена и н-бутана при 30 °С в случае разделения молекул олефинового ряда.

Т а б л и ц а 12
Шкала относительной полярности неподвижных жидких фаз

Неподвижная фаза	P	Неподвижная фаза	P
сквалан	0	диэтилоксалат	59
метилсиликоновое масло	7	полиэтиленгликоль 4000	69
1-хлороктадекан	13	ацетонилацетон	73
динонилфталат	26	диметилформамид	80
дибутилмалонат	41	пропиленкарбонат	83
бензиловый эфир	44	β,β'-оксидипропионитрил	100

По этой шкале относительной полярности неподвижные жидкие фазы делят на 4 группы:

- неполярные ($P = 0-5$);
- слабополярные ($P = 5-15$);
- среднеполярные ($P = 15-50$);
- сильнополярные ($P = 50-100$).

Основным недостатком предложенной классификации является тот факт, что она никак не учитывает другие возможные типы взаимодействий с неподвижной жидкой фазой соединений других классов, отличных от соединений олефинового ряда.

Классификация неподвижных жидких фаз по индексам удерживания Ковача

В основу следующей классификации неподвижных жидких фаз Роршнейдер положил индексы удерживания исследуемых соединений, предложенные Ковачем.

В системе индексов удерживания Ковача в качестве стандартных соединений используется не одно вещество, а гомологический ряд нормальных углеводородов. Для этого ряда величина индекса удерживания каждого его представителя рассчитывается как произведение числа атомов углерода в молекуле на 100. Величина индекса удерживания любого члена гомологического ряда алифатических углеводородов всегда остается постоянной, не зависит от используемых колонок, температуры и вообще любых условий хроматографического разделения и является основой для

установления индексов удерживания соединений других гомологических рядов в выбранных условиях разделения.

Таким образом, величина индекса удерживания Ковача для метана оказывается равной 100 единицам, этана – 200, гексана – 600 и т.д.

Для всех других соединений обязательно следует указывать тип неподвижной жидкой фазы, ее концентрацию, тип носителя неподвижной жидкой фазы, температуру колонки и другие параметры процесса разделения; все эти данные должны приводиться вместе с полученным индексом удерживания для каждого соединения.

Для сопоставления величин полярностей двух различных неподвижных жидких фаз a и b сначала определяют величины логарифмов исправленных удерживаемых объемов веществ, представителей гомологического ряда алифатических углеводородов, строят зависимость полученных величин от соответствующих значений индексов удерживания Ковача для этих веществ на колонках с исследуемыми фазами.

Затем в этих же условиях определяют величины логарифмов удерживаемых объемов исследуемого полярного соединения на обеих фазах, из графических зависимостей для каждой неподвижной жидкой фазы определяют индексы удерживания данного соединения и сопоставляют полученные значения I_a и I_b .

Фаза b будет более полярной, чем фаза a , если индекс I_b больше индекса I_a .

Количественной характеристикой различия в полярности исследуемых фаз является величина разности полученных значений индексов удерживания:

$$\Delta I = I_b - I_a . \quad (109)$$

Это соотношение и является исходным пунктом для дальнейшего обобщения.

Если для данного анализируемого вещества ΔI на какой-то другой неподвижной фазе больше, то или полярность этой фазы больше, или на данной неподвижной фазе анализируемое вещество ведет себя как более полярное.

В соответствии с этим можно представить разность индексов удерживания следующим образом:

$$\Delta I = a x , \quad (110)$$

где a – фактор полярности анализируемого вещества; x – фактор полярности неподвижной фазы.

Однако и эти представления не позволяют достаточно полно описать особенности взаимодействий любого анализируемого вещества с любой неподвижной жидкой фазой.

Классификация неподвижных жидких фаз по веществам-стандартам

Следующий шаг в вопросе классификации неподвижных жидких фаз вновь был сделан Роршнейдером.

Он предложил сопоставлять величины индексов удерживания Ковача для строго определенного набора веществ, полученные на колонке со скваланом (характеризующейся величиной относительной полярности равной нулю) и на колонке с исследуемой неподвижной жидкой фазой в абсолютно одинаковых условиях процесса хроматографирования..

В состав набора веществ-стандартов были выбраны соединения с очень близкими температурами кипения, однако способные к преимущественно какому-то одному определенному типу взаимодействий с неподвижной жидкой фазой.

Роршнейдер предложил в качестве веществ-стандартов следующие соединения: бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин.

Действительно, для бензола основным типом взаимодействия является донорно-акцепторное взаимодействие, для этанола (акцептор электронов) – образование водородных связей, для метилэтилкетона (донор электронов) – образование водородных связей, для нитрометана – донорно-акцепторное взаимодействие, для пиридина – ориентационное взаимодействие.

Так, например, величина индекса удерживания Ковача для бензола, полученная на колонке с 20 % сквалана на носителе хромосорб WAW при 100 °С оказалась равной 649 единицам. Замена сквалана на динонилфталат в тех же условиях эксперимента дает величину индекса удерживания для бензола, равную 733.

Полученные величины индексов удерживания для бензола на этих неподвижных жидких фазах свидетельствуют о том, что при переходе от сквалана к динонилфталату удерживание бензола колонкой увеличивается.

В таком случае, полученная разность в индексах удерживания бензола, равная 84 единицам, выступает в качестве характеристики меры полярности динонилфталата по сравнению со скваланом для углеводородов ароматического ряда.

Опять получаем выражение

$$\Delta I = I_{\text{полярная}} - I_{\text{неполярная}} = a x, \quad (111)$$

где a – фактор полярности бензола; x – фактор полярности динонилфталата, характеризующий степень замедления движения в колонке с динонилфталатом соединений ароматического ряда по сравнению со скваланом.

Если определить индексы удерживания других веществ-стандартов, то получим численные значения параметров, характеризующих степень замедления движения в колонке с динонилфталатом соединений других гомологических рядов, способных к отличным от бензола типам взаимодействий с неподвижной жидкой фазой.

Эти типы взаимодействий неподвижной жидкой фазы с разделяемыми соединениями в системе Роршнейдера количественно характеризуются величинами коэффициентов y, z, u, s . Коэффициент y характеризует способность неподвижной жидкой фазы к образованию водородных связей (донор электронов), z – способность выступать в качестве акцептора электронов, u – способность к донорно-акцепторным взаимодействиям, s – способность к ориентационным взаимодействиям.

Тогда для любого вещества степень замедления движения в колонке с любой неподвижной жидкой фазой описывается уравнением

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es, \quad (112)$$

в котором каждое слагаемое характеризует способность данного вещества и данной неподвижной жидкой фазы к определенному типу взаимодействий.

В приведенном уравнении константы a, b, c, d, e характеризуют вещество, а константы x, y, z, u, s характеризуют неподвижную жидкую фазу.

Величины констант определяются из экспериментальных данных.

Так, например, величина множителя x определяется из полученных численных значений индексов удерживания бензола на колонке с исследуемой неподвижной жидкой фазой и колонке со скваланом с использованием известного уже выражения $\Delta I = ax$, в котором $a = 1$, поскольку бензол является веществом-стандартом для характеристики данного типа взаимодействий, а остальные слагаемые уравнения (112) равны нулю.

Аналогично определяются величины констант y, z, u, s , характеризующие способность исследуемой неподвижной жидкой фазы к другим типам взаимодействий, при использовании полученных значений индексов удерживания других стандартов.

Следовательно, для того чтобы охарактеризовать какую-либо неподвижную жидкую фазу, следует определить на этой неподвижной жидкой фазе индексы удерживания пяти веществ-стандартов и вычесть из полученных величин индексы удерживания этих же пяти веществ-стандартов для колонки со скваланом.

Роршнейдер предложил делить полученные значения ΔI на 100.

В табл. 13 приведены величины констант Роршнейдера для некоторых неподвижных жидких фаз.

Константы a, b, c, d, e , относящиеся к характеристике исследуемого соединения, его способности к различным типам взаимодействий, можно вычислить из матрицы ΔI , полученной экспериментально для этого соединения с использованием пяти неподвижных жидких фаз с известными значениями констант x, y, z, u, s для каждой из фаз:

$$\Delta I_1 = ax_1 + by_1 + cz_1 + du_1 + es_1$$

$$\Delta I_2 = ax_2 + by_2 + cz_2 + du_2 + es_2$$

$$\Delta I_3 = ax_3 + by_3 + cz_3 + du_3 + es_3$$

$$\Delta I_4 = ax_4 + by_4 + cz_4 + du_4 + es_4$$

$$\Delta I_5 = ax_5 + bu_5 + cz_5 + du_5 + es_5.$$

Т а б л и ц а 13

Величины констант Роршнейдера для неподвижных жидких фаз

Неподвижная фаза	Константы				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>u</i>	<i>s</i>
сквалан	0	0	0	0	0
апиезон L	0.32	0.39	0.25	0.48	0.55
силикон OV-1	0.16	0.20	0.50	0.55	0.42
силикон OV-3	0.44	0.81	0.85	1.22	0.88
силикон OV-7	0.69	1.13	1.19	1.68	1.28
силикон OV-11	1.02	1.57	1.69	2.44	1.78
силикон OV-17	1.21	1.66	1.79	2.53	2.30
силикон F-1	1.76	3.22	2.58	4.14	2.99
полиэтиленгликоль 1000	3.47	6.10	3.90	5.21	5.89
полиэтиленгликоль 4000	3.22	5.46	3.86	7.15	5.17
полиэтиленгликоль 20000	3.18	5.33	3.81	7.02	5.04
дибутилфталат	1.30	2.53	2.18	3.57	2.27
диэтиленгликоль	3.78	5.58	5.21	8.61	6.58
этиленгликольсукцинат	5.37	7.06	5.67	8.24	8.89
диэтиленгликольсукцинат	4.85	7.58	6.14	9.50	8.37
диизодecilфталат	0.83	1.65	1.43	2.53	1.54
динонилфталат	0.84	1.76	1.48	2.70	1.53
этиленгликольадипинат	3.43	5.46	4.52	7.11	6.00
трикрезилфосфат	1.74	3.22	2.58	4.14	2.95
β, β' - оксидипропионитрил	8.71	7.94	11.53	9.15	-
силиконовая SE-30	0.16	0.20	0.50	0.85	0.48

Система классификации неподвижных жидких фаз Роршнейдера позволяет:

- выявить взаимозаменяемые неподвижные жидкие фазы;
- осуществить рациональный выбор неподвижной жидкой фазы для разделения конкретной смеси веществ.

Практическим примером может служить задача выбора оптимальной неподвижной жидкой фазы для разделения смеси бензола (температура кипения 80.1 °С), этанола (78.5 °С) и ацетона (56.2 °С). При этом следует иметь в виду, что поскольку этанол является основным компонентом в смеси, он должен элюироваться из колонки последним.

Обычно порядок выхода разделяемых веществ таков – ацетон и сумма этанола и бензола, что соответствует их температурам кипения.

Для успешного решения этой задачи нужна неподвижная жидкая фаза, имеющая большое значение константы *u* относительно констант *x* и *z*, т.е. колонка, сильно удерживающая спирты.

Классификация неподвижных жидких фаз Мак-Рейнольдса

Дальнейшее развитие система классификации Роршнейдера получила в работах Мак-Рейнольдса, который предложил изменить список веществ-

стандартов таким образом, чтобы в нем были представлены члены большего числа гомологических рядов с близкими температурами кипения.

Список предложенных Мак-Рейнольдсом соединений следующий: бензол, бутанол, метилпропилкетон, нитропропан, пиридин, 2-метил-пентанол-2, 1-иодбутан, октин-2, 1.4-диоксан, цис-гидриндан.

Кроме этого Мак-Рейнольдс предложил использовать температуру колонки при разделении равной 120 °С и отказаться от деления полученных индексов удерживания на 100. Используемые количества неподвижных жидких фаз – 20 % по массе.

На практике в большинстве случаев для характеристики неподвижных жидких фаз используются пять первых веществ-стандартов Мак-Рейнольдса.

13.5. ВАЖНЕЙШИЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ

Известно более 1000 неподвижных жидких фаз, нашедших применение в газовой хроматографии. Стремление резко ограничить число применяемых неподвижных жидких фаз неправомерно, поскольку именно возможность реализации различного типа межмолекулярных взаимодействий – сильная сторона газо-жидкостной хроматографии.

Применение нашли около 100 достаточно часто используемых неподвижных жидких фаз, из которых 20 используют примерно в 60–70 % всех хроматографических анализов.

Использование капиллярных хроматографических колонок с их высокой эффективностью в какой-то мере дало возможность снизить требования к селективности и сделать эти 20 фаз достаточными примерно для 80 % разделений. Однако всегда найдутся задачи, для которых селективность каких-либо неподвижных фаз является уникальной.

Поскольку каждый из классов соединений характеризуется своей спецификой взаимодействий, в каждом классе можно подобрать вещества, пригодные для использования в качестве неподвижных фаз.

Неароматические углеводороды

Неароматические углеводороды, будучи неполярными, являются очень хорошими растворителями для всех анализируемых веществ углеводородного типа. На этих неподвижных фазах алканы обладают большими (по сравнению с другими неподвижными фазами с сопоставимыми значениями вязкости) удерживаемыми объемами, чем можно было бы ожидать из давления пара чистых веществ.

Взаимодействие таких фаз, как с неполярными, так и с поляризуемыми или полярными анализируемыми веществами определяется исключительно или преимущественно дисперсионными силами. Поэтому спирты, например, элюируются значительно быстрее из колонок с углеводородными фазами, чем из сопоставимых колонок с полярными фазами. Кроме того, межмолекулярные силы, вызывающие ассоциацию спиртов, не действуют при малой

концентрации спирта в неподвижной фазе, так что удерживаемые объемы на практике даже меньше, чем это следовало бы из температур кипения.

Углеводороды в качестве неподвижных фаз особенно пригодны для отделения первичных, вторичных и третичных спиртов от других органических соединений, и прежде всего от кислородсодержащих веществ. Это относится также и к отделению перфторированных углеводородов от нефторированных или частично фторированных углеводородов. Разделение углеводородов на неподвижных фазах этой группы происходит, как правило, в соответствии с их температурами кипения. В этом смысле рассматриваемые фазы неселективны по отношению к углеводородным соединениям или обладают лишь небольшой селективностью.

Поскольку все типы углеводородов хорошо растворяются в углеводородных неподвижных фазах и поэтому удерживаются ими значительно сильнее, чем большинство близкокипящих полярных соединений. На этом основано применение фаз этой группы для определения примесей полярных веществ в углеводородах. Различие в величинах удерживания членов гомологических рядов на парафиновых фазах существенно больше, чем на любых других неподвижных фазах. Причина этого заключается в высоком содержании метиленовых групп, обуславливающих важную роль дисперсионных сил.

Благодаря химической инертности углеводородные фазы пригодны для хроматографического исследования почти всех летучих соединений, хотя селективность их незначительна.

Следует отметить их важную роль как стандартных неполярных неподвижных фаз, поскольку они способны лишь к дисперсионным взаимодействиям. Сравнением величин удерживания, измеренных на этих и других неподвижных фазах (например, электроноакцепторных или электронодонорных), можно провести качественную оценку неизвестных анализируемых веществ.

Представители группы:

- *сквалан*: $C_{30}H_{62}$ насыщенный углеводород разветвленного строения получают полным гидрированием сквалена, добываемого из жира печени акул (температура кипения – $375\text{ }^{\circ}\text{C}$, интервал рабочих температур $20\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- *гексадекан*: температура кипения $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, интервал рабочих температур $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- *парафиновое масло*: смесь переменного состава нормальных и разветвленных твердых при комнатной температуре парафинов, циклопарафинов, нафтен (температура кипения $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, верхний температурный предел $120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ароматические углеводороды

Характерные отличия этой группы неподвижных жидких фаз выражаются в следующем:

- Селективно удерживаются ароматические углеводороды. Эта особенность объясняется способностью веществ с близкой структурой образовывать ассоциированные соединения. Тенденция к ассоциации между ароматической неподвижной фазой и анализируемым ароматическим веществом снижается, если вещество имеет в кольце алкильные заместители, создающие стерические препятствия симметричному распространению облака π -электронов. Таким образом, присутствие алкильных групп снижает селективность.
- Сравнительно сильнее удерживаются акцепторы электронов благодаря их взаимодействию с π -электронами ароматической неподвижной фазы.
- Для полярных соединений характерен небольшой рост величин удерживания за счет образования индуцированных диполей в молекулах ароматической неподвижной фазы и возникающих вследствие этого сил притяжения.

Представитель неподвижных жидких фаз этого класса – *полифениловый эфир*: продукт переработки каменноугольного дегтя, содержащий большое число фенильных и фениленовых групп. Интервал рабочих температур 230–400 °С для образца с молекулярной массой 800 и 230–450 °С для образца с молекулярной массой 2100.

Силиконы

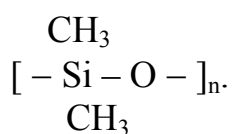
Диметил- и метилфенилполисилоксаны относятся к числу наиболее часто применяемых неподвижных жидких фаз. Это объясняется несколькими причинами. Силиконы можно применять как при очень низких (-50 °С), так и при сравнительно высоких (до 350 °С) температурах, поскольку различия в вязкости при этом не так велики, как для соединений других классов. К тому же при использовании этих линейных полимеров разделительная способность менее, чем обычно, подвержена влиянию вязкости.

Эти преимущества особенно заметны при работе в области средних и высоких температур, особенно в условиях программирования температуры колонки.

Метилсиликоны обладают весьма слабой полярностью, поэтому последовательность элюирования углеводородов, как правило, соответствует последовательности их температур кипения. По отношению к кислородсодержащим соединениям метилсиликоны селективны.

Представители неподвижных жидких фаз этого класса – *силиконо-вые масла, силиконовый каучук*.

Структурная формула:



Вязкость силиконового масла $10^{-4} - 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость силиконо-вого каучука – $1 \text{ м}^2/\text{с}$ ($n > 4000$).

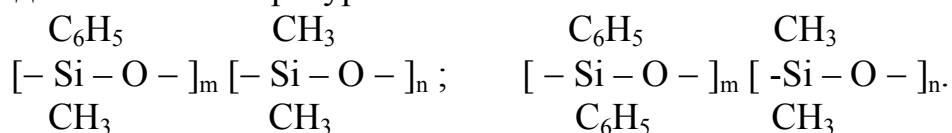
Температурный интервал $-50 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ для силиконового масла, $25-320\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для силиконового каучука.

Фенилсиликоны

Наличие фенильных групп в фенилсиликонах приводит к усилению взаимодействия с ароматическими соединениями. Несколько более высокие величины удерживания характерны для полярных соединений. Отличие от метилсиликонов увеличивается с ростом отношения числа фенильных групп к числу атомов кремния. Силоксаны с большим содержанием фенильных групп селективны по отношению к оловоорганическим соединениям, галоидсодержащим углеводородам.

У фенилсиликонов с 75 % фенильных групп селективность по отношению к ароматическим углеводородам в 11 раз выше, чем у метил-силиконов, однако увеличение числа фенильных групп приводит к уменьшению диффузии, и как следствие, к расширению пика и снижению эффективности разделения. Выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ это явление мало заметно.

Фенилсиликоны характеризуются повышенной устойчивостью к окислению и воздействию температуры



Масла с небольшим содержанием фенильных групп: OV-3 (10 %), OV-7 (20 %); температурный интервал $-50 - 300^{\circ}\text{C}$.

Масла со средним содержанием фенильных групп: DC-550 (25 %); температурный интервал $-30 - 300^{\circ}\text{C}$.

Масла с высоким содержанием фенильных групп: OV-61 (33 %), OV-211 (35 %), OV-17 (50 %), OV-22 (60 %), OV-25 (75 %); температурный интервал $-20 - 375\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Путем замещения атомов водорода в боковой цепи получают фторалкилсиликоны (OV-210 – 20 % трифторпропильных групп), нитрил-силиконы (OV-105 – 5 % цианэтильных групп).

Спирты, эфиры и производные углеводов

Алифатические углеводороды очень плохо растворяются в неподвижных фазах такого типа и поэтому селективно отделяются от других органических соединений. Однако разделение самих гомологов парафинов неэффективно, если фаза не содержит достаточного количества метиленовых цепочек.

Большое значение имеет способность эфирных и гидроксильных атомов кислорода, являющихся акцепторами электронов, образовывать водородные связи с подходящими партнерами, например спиртами, кислотами, фенолами, первичными и вторичными аминами. Благодаря этому перечисленные соединения лучше удерживаются по сравнению с соединениями, не образующими водородных связей. С другой стороны, атомы водорода

гидроксиль-ных групп спиртов и углеводов, выступающих в роли неподвижных фаз, могут образовывать водородные связи с атомами-акцепторами таких анализируемых соединений, как простые и сложные эфиры, кетоны, альдегиды, третичные амины, азот- и кислородсодержащие гетероциклические соединения.

Из одноатомных спиртов используются *гексадециловый спирт* (интервал температур 50–90 °С), *октадециловый спирт* (59–70 °С).

Из многоатомных спиртов – *диглицерин* (20–100 °С), *полиглицерин* (20–200 °С).

Полигликоли

Эти неподвижные фазы плохо растворяют алифатические углеводороды, но обладают некоторой селективностью для отделения *н-па-рафинов* от *изопарафинов* и насыщенных углеводородов от ненасыщенных. Селективно удерживаются алкилбензолы.

Одновременное присутствие атомов-акцепторов (кислород гидроксила и простых эфиров) и атомов-доноров (водород гидроксила) приводит, благодаря образованию водородной связи, к тому, что низшие члены ряда полигликолей способны к сильному взаимодействию не только с веществами, содержащими гидроксильные группы и амино-группы, но и с соединениями, содержащими карбонильный кислород, вторичные и третичные аминогруппы и гетероциклически связанные азот и кислород. Так как силы взаимодействия в основном определяются водородными связями, для этих классов соединений не наблюдается заметных различий в селективности: и альдегиды, кетоны и простые эфиры выходят из колонки в соответствии с их температурами кипения.

Селективность полигликолей зависит главным образом от концентрации гидроксильных групп, доступных для взаимодействия и, следовательно, от величины молекулярной массы.

Полиэтиленгликоль является наименее селективной неподвижной жидкой фазой для кислородных соединений: минимальная температура колонки 20–70 °С, максимальная температура колонки 100 °С (молекулярная масса 400), 130 °С (700), 150 °С (1000), 210 °С (6000).

Ароматические простые эфиры

Для разделения олефинов и ароматических углеводородов решающее значение имеют ароматические составляющие этих фаз. Относительно небольшая эфирная часть с атомами-акцепторами, способными к образованию водородной связи, оказывает довольно сильное влияние на силы удерживания, достаточное для разделения спиртов и эфирспиртов.

Поли-м-фениловый эфир $C_6H_5-[O-C_6H_4]_n-O-C_6H_5$. Минимальная температура колонки 20 °С, максимальная 200 °С для $n = 1$, 375 °С для $n > 5$.

Сложные эфиры

Эфиры карбоновых и фосфорных кислот содержат в карбоксильных и фосфатных группах атомы кислорода, способные к образованию водородной связи. Поэтому при применении эфирных неподвижных фаз наблюдаются сравнительно высокие величины удерживания для анализируемых веществ, содержащих подвижный водород.

Дионилфталат – минимальная температура колонки 20 °С, максимальная – 130 °С.

Диоктилсебацат, диоктиладипат – максимальная температура 130 °С и 125 °С соответственно.

Трифенилфосфат, трикрезилфосфат – максимальная температура колонки 100 и 110 °С соответственно.

14. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОЛОНОК

14.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК

При приготовлении насадок для насадочных хроматографических колонок, используемых в варианте газо-жидкостной хроматографии, носитель должен быть покрыт как можно более равномерной пленкой неподвижной жидкой фазы.

По характеру взаимодействия молекул неподвижной жидкой фазы с поверхностью твердого носителя следует различать *физически* связанные неподвижные жидкие фазы и *химически* связанные неподвижные жидкие фазы.

При *физическом* связывании хорошее смачивание носителя неподвижной жидкой фазой зависит от величины сил притяжения между жидкостью и поверхностью носителя, а также между молекулами самой жидкости.

Смачивание происходит только в том случае, если силы притяжения между жидкостью и поверхностью носителя больше сил притяжения между молекулами неподвижной жидкой фазы.

Следовательно, чтобы провести смачивание носителя, следует правильно подобрать пару: материал носителя – жидкость. Например, углеводороды плохо смачивают гидрофильные поверхности и хорошо носители с алкилсилильными группами на поверхности.

В большинстве случаев неподвижную жидкую фазу растворяют в подходящем растворителе, из которого она наносится в виде пленки на поверхность носителя.

Выбор растворителя определяется типом неподвижной жидкой фазы, кроме того, у растворителя должна быть низкая температура кипения и хорошая растворяющая способность.

Наиболее часто в качестве растворителей неподвижных жидких фаз используют диэтиловый эфир, петролейный эфир, метилэтилкетон, ацетон, хлороформ, метанол, тетрахлоруглерод, этанол, метанол, бензол или смеси этих растворителей.

Степень пропитки задается либо числом граммов неподвижной жидкости на 100 г носителя (массовый процент неподвижной жидкой фазы относительно массы носителя), либо числом граммов неподвижной жидкой фазы ко всей массе насадки колонки (массовый процент жидкой фазы относительно массы пропитанного носителя).

В практике газо-жидкостной хроматографии используются следующие основные методы пропитки:

- метод фильтрации;
- фронтальный метод;
- метод отгонки;
- пропитка в парах или распылением.

При использовании метода *фильтрации* неподвижную жидкую фазу растворяют в подходящем растворителе, добавляют носитель, перемешивают, после чего твердую фазу отфильтровывают и высушивают.

Методика позволяет получить насадки с различным содержанием неподвижной жидкой фазы. Особенно рекомендуется для получения насадок с содержанием неподвижной жидкой фазы менее 3 %.

По *фронтальной* методике через колонку, заполненную твердым носителем, равномерно пропускают раствор неподвижной жидкой фазы до тех пор, пока ее концентрация на выходе из колонки не сравняется с ее концентрацией на входе в колонку.

После этого при пропускании через колонку нагретого инертного газа растворитель неподвижной жидкой фазы полностью удаляется.

По такой методике неподвижная жидкая фаза очень равномерно наносится на носитель.

При использовании метода *отгонки* взвешенное необходимое количество неподвижной жидкой фазы растворяют в подходящем растворителе, добавляют к полученному раствору носитель и через некоторое время при осторожном перемешивании полностью отгоняют растворитель.

Большие количества носителя можно пропитывать способом *распыления* неподвижной жидкой фазы в кипящем слое.

Поскольку неподвижные жидкие фазы при повышенной температуре обладают заметным давлением паров, этим методом можно довести степень пропитки до 10 %.

При использовании этого способа поток инертного газа проходит через слой неподвижной жидкой фазы, находящийся при температуре на 20–50 °С выше максимальной рабочей температуры колонки.

Образовавшаяся смесь инертного газа и паров неподвижной жидкой фазы через стеклянный фильтр поступает в колонку, заполненную твердым носителем. Скорость газопарового потока устанавливается такой, чтобы носитель находился в кипящем слое.

Степень пропитки регулируется длительностью процесса. Например, при 100 °С и скорости потока азота 1060 мл/мин за 15 минут достигается 3 % степень пропитки н-гексадеканом, за 75 минут в этих же условиях можно нанести 10 % н-гексадекана с хорошей воспроизводимостью.

При *выборе количества* неподвижной жидкой фазы следует исходить из его влияния на свойства насадки.

Содержание неподвижной жидкой фазы не должно быть чрезмерно высоким, так как в этом случае насадка становится липкой, частицы склеиваются, и эффективность разделения снижается.

Максимальная загрузка жидкой фазы в значительной степени зависит от величины площади поверхности носителя и ее структуры. На активный силикагель можно нанести до 60 % жидкой фазы, и силикагель при этом останется еще не полностью смоченным. На стеклянные шарики нельзя наносить более 3 % неподвижной жидкой фазы от их массы, а для диатомитов предельное содержание неподвижной жидкой фазы составляет 20–30 %.

Относительно *высокая* степень пропитки имеет следующие *преимущества*:

- Остаточная адсорбционная активность твердого носителя мешает разделению в меньшей степени, чем при малом содержании неподвижной жидкой фазы.
- Масса вводимой пробы может быть относительно большой. Например, по 20 мг каждого компонента в колонке диаметром 6 мм при соотношении 25 г неподвижной жидкой фазы на 100 г диатомового носителя. Использование больших по объему проб позволяет использовать не очень чувствительные детекторы.
- Такие насадки хорошо воспроизводятся.

Однако *высокая* степень пропитки в обычных условиях работы может приводить к ряду следующих *нежелательных* явлений:

- число теоретических тарелок снижается, так как жидкая фаза заполняет большие поры твердого носителя (масляные лужи);
- высота, эквивалентная теоретической тарелке, сильно зависит от скорости потока газа-носителя, особенно при больших скоростях;
- увеличение массы неподвижной жидкой фазы приводит к увеличению длительности анализа (при постоянной температуре разделения);
- из колонки выходит достаточно большое количество паров неподвижной жидкой фазы, ухудшающих работу детектора.

Использование *малых* концентраций неподвижных жидких фаз характеризуется следующими *преимуществами*:

- эффективность колонки выше (толщина пленки входит в уравнение Ван-Деемтера);
- скорость разделения повышается;
- для разделения можно использовать более низкие температуры;
- из колонки выходит меньше паров неподвижной жидкой фазы;
- насадка получается более сыпучей и легко заполняет колонку.

Недостатками насадок с малым содержанием неподвижных жидких фаз являются:

- становится заметной остаточная адсорбционная активность твердого носителя;
- существенно снижается допустимая загрузка колонки пробой, из-за чего приходится снижать массу анализируемой пробы и использовать детекторы с высокой чувствительностью.

На практике предпочтительной является степень пропитки 5 % (не более 20 %).

Оптимальную величину степени пропитки можно установить следующим образом. Приготавливают насадку, содержащую 5 % неподвижной жидкой фазы и исследуют ее разделительную способность.

При этом следует исходить из того, что разделительная способность колонки зависит в основном от температуры процесса разделения, а не от количества неподвижной жидкой фазы.

Поэтому определяют для приготовленной колонки такую температуру, при которой наблюдается оптимальное разделение анализируемых компонентов. Если поддерживать эту температуру при разделении, то независимо от степени пропитки степень разделения должна сохраняться оптимальной.

В таком случае степень пропитки выбирают такой, чтобы получить желаемое время анализа.

14.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Для *капиллярных хроматографических колонок* особенности закрепления во внутреннем объеме колонки неподвижной фазы обусловлены свойствами внутренней поверхности капилляра.

Если для металлических и полиамидных капилляров внутренняя поверхность, вследствие ее шероховатости, хорошо смачивается неподвижной жидкой фазой, то для стеклянных, имеющих идеально гладкую внутреннюю поверхность, необходимо придать ей требуемую шероховатость. С этой целью применяют травление внутренней поверхности капилляра различными жидкими и газообразными реагентами или их растворами, нанесение слоя хлорида натрия, карбоната бария, графитированной сажи или диоксида кремния и травление поверхности плазмой.

Далее следует операция дезактивации внутренней поверхности колонки. В случае металлических капилляров она заключается в простой промывке органическими растворителями. В случае стеклянных капилляров необходимо заблокировать адсорбционные центры с повышенной активностью, в качестве которых, с одной стороны, могут выступать содержащиеся в стекле примеси, а с другой, содержащиеся в поверхностном слое стекла оксиды металлов, добавляемые на стадии его получения. Оксиды металлов способны проявлять свойства льюисовых кислот и способствуют адсорбции молекул с неподеленной парой электронов, например аминов и кетонов. Молекулы, содержащие π -электроны, например ароматические углеводороды и олефины, также взаимодействуют с льюисовскими кислотами. На этих активных центрах может также происходить и хемосорбция.

Дезактивацию внутренней поверхности стеклянных капилляров можно проводить с помощью поверхностно-активных веществ, образующих полимерные слои, вымыванием катионов металлов растворами минеральных кислот, а также силанизацией.

Нанесение неподвижной жидкой фазы на внутреннюю поверхность капилляра осуществляется или динамическим, или статическим способом при нормальном или повышенном давлении.

При использовании динамического способа от 2 до 15 витков капилляра заполняют прозрачным 2–20 %-ным раствором неподвижной жидкой фазы в подходящем растворителе и продавливают через колонку со скоростью 1–2 см/с. При этом на стенке капилляра расплывается пленка раствора, из которой при продувании инертного газа удаляется растворитель и на стенке капилляра остается тонкая пленка неподвижной фазы.

При использовании статического метода весь внутренний объем капилляра заполняется 0.2–1.0 %-ным раствором неподвижной жидкой фазы в подходящем растворителе. Затем один конец капилляра плотно закрывается, а открытый конец присоединяется к вакуум-насосу. Растворитель постепенно испаряется из раствора, а на стенке капилляра образуется пленка неподвижной жидкой фазы.

Пористый слой адсорбента или твердого носителя неподвижной жидкой фазы на внутренней поверхности капилляра можно создать путем смачивания этой поверхности суспензией адсорбента или носителя в подходящем растворителе с высокой плотностью и вязкостью.

При динамическом смачивании густую суспензию проталкивают по капилляру током инертного газа, при этом вследствие прилипания частиц к стенкам образуется пористый слой.

При статическом смачивании внутренний объем колонки заполняют суспензией, один конец герметизируют и испаряют растворитель.

14.3. КОЛОНКИ С ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫМИ ФАЗАМИ

Насадки, в которых между неподвижной жидкой фазой и твердым носителем образуется химическая связь, получили название насадок с *химически связанными* неподвижными жидкими фазами.

Этот тип насадок характеризуется следующими *преимуществами* по сравнению с физически связанными:

- более высокая термостойкость;
- более высокая скорость переноса массы, что обеспечивает малое значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке. В результате этого повышается критерий разделения и появляется возможность для увеличения скорости потока газа-носителя без заметного ухудшения качества разделения.

Однако при работе с химически связанными неподвижными жидкими фазами следует учитывать и такие их *особенности*:

- механизм разделения на таких фазах выяснен не до конца, и нет возможности с достаточной надежностью предсказать параметры разделения;
- при разделении на данных насадках главную роль в процессе разделения играют адсорбционные явления и теряются преимущества, присущие газожидкостной хроматографии.

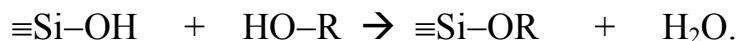
В качестве твердых носителей химически связанных фаз используются материалы, имеющие на поверхности группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и поэтому способные образовывать химические связи с соответствующими реагентами. Это такие материалы, как силикагели, пористые стекла, диатомиты.

Наиболее часто в хроматографической практике используются следующие типы химически связанных фаз на поверхности твердого носителя:

- фазы со связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$;
- фазы со связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$;

- фазы со связями $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$.

Фазы со связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ получают в основном этерификацией кислотных силанольных групп спиртами



носитель

носитель

В качестве гидроксисоединений наряду с различными алифатическими спиртами применяют прежде всего полиэтиленгликоли, а также другие соединения с группами $\equiv\text{C}-\text{OH}$.

Такие насадки известны как эфирные фазы, или эфиросилы, или фазы типа щетки. Химически связанные радикалы образуют как бы щетину щетки, а их оси ориентированы перпендикулярно поверхности носителя. Поверхность “щеткой” более энергетически однородна по сравнению с необработанной кремниевой кислотой, а удельная поверхность после этерификации снижается менее чем на 15 %.

Основные *преимущества* неподвижных фаз этого типа:

- более высокая термостойкость по сравнению с фазами, приготовленными обычным способом;
- допустимая рабочая температура выше на 70–100°;
- расслоения насадки почти не наблюдается;
- более высокая скорость массопереноса позволяет применять более высокие скорости потока газа-носителя и проводить экспресс-анализ;
- малое влияние силанольных групп;
- небольшие значения высоты, эквивалентной теоретической тарелке (0.4 мм), которые не зависят от природы пробы, температуры, количества пробы.

Основными *недостатками* фаз этого типа являются:

- низкая гидролитическая стабильность вследствие возможности протекания реакции омыления;
- значительно меньшая термостойкость по сравнению с фазами, которые содержат связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$;
- нестабильность по отношению к последующей силанизации обычными силанизирующими реагентами.

Таким образом, насадки этого типа используются только при температурах до 140 °С (производные пропионитрила) или до 200 °С (производные полиэтиленгликоля).

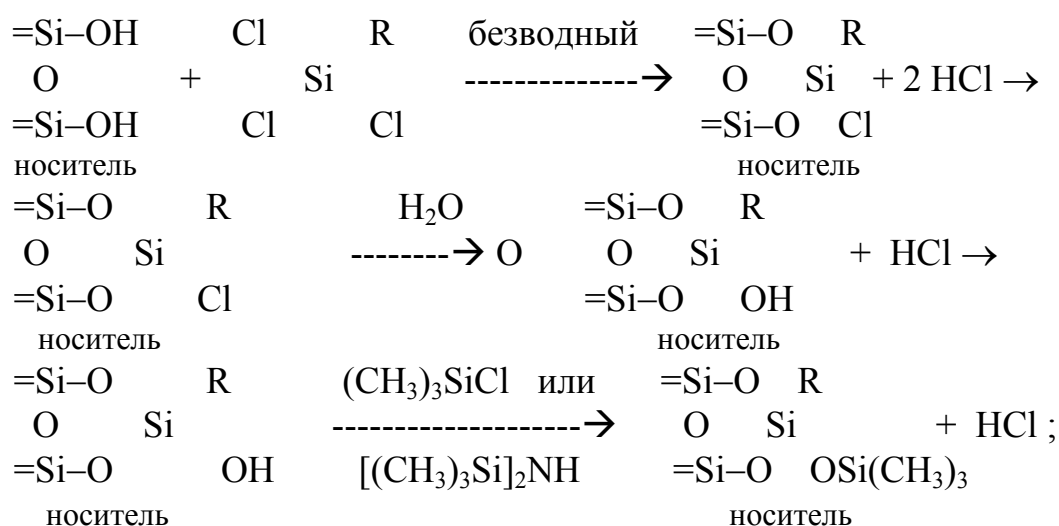
При анализе безводных проб применяют осушенный газ-носитель.

Если необходимо провести силанизацию, то ее проводят перед этерификацией.

Фазы со связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ получают в результате взаимодействия групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ поверхности твердого носителя с хлор- или алкоксисиланами.

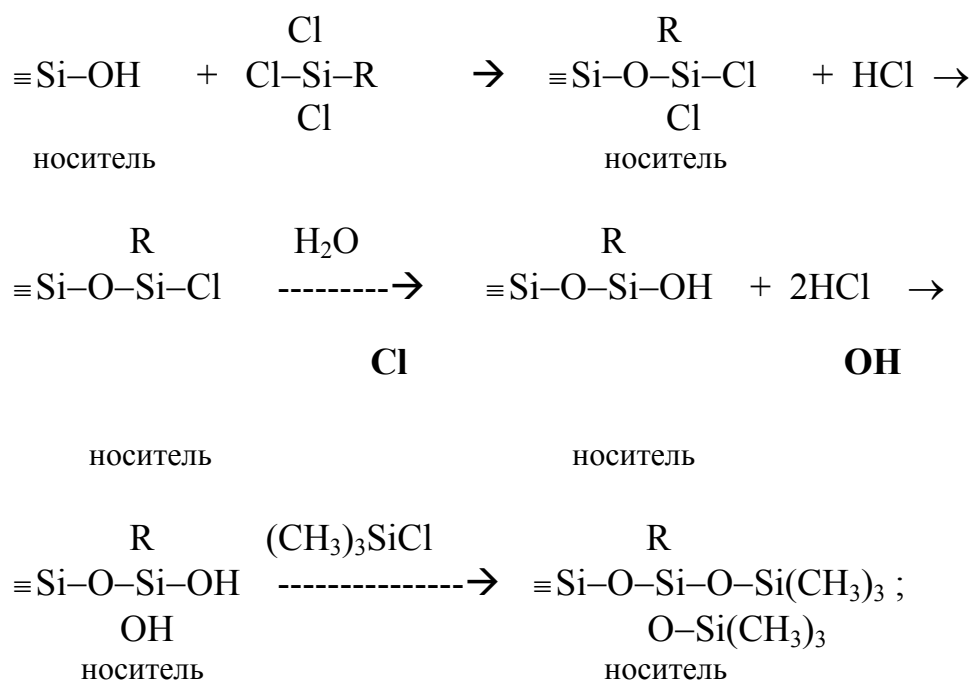
Схемы протекания реакций могут быть самыми различными:

- 1) при наличии соседних силанольных групп:

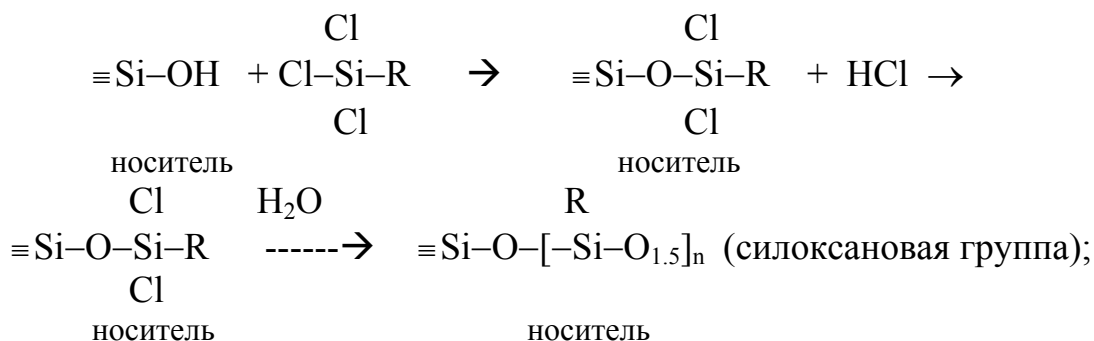


2) в отсутствие соседних силанольных групп:

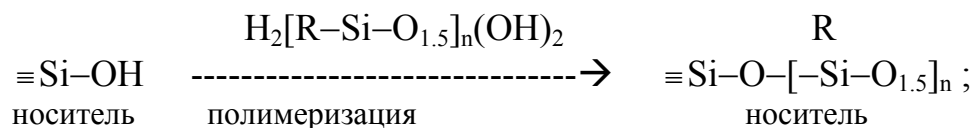
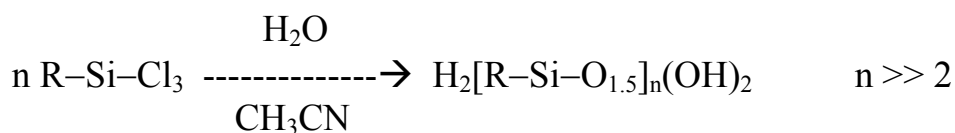
с х е м а 1



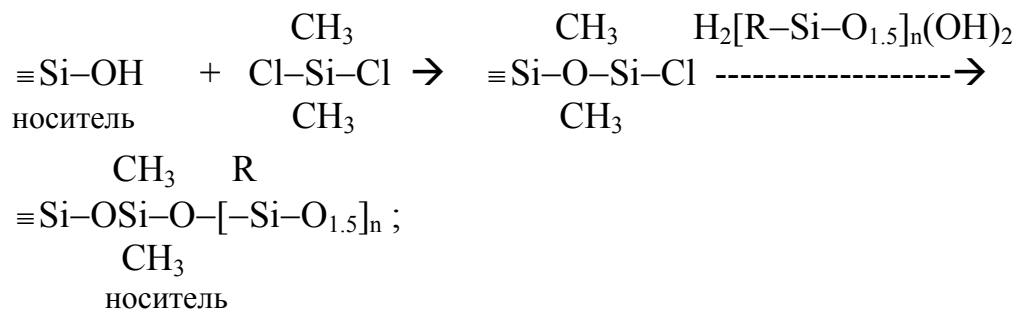
с х е м а 2



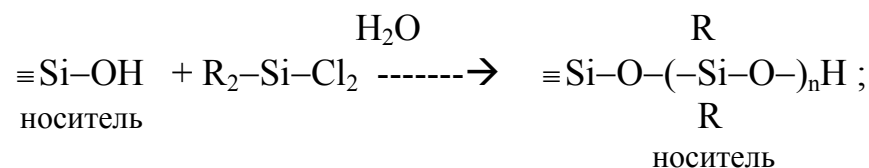
с х е м а 3



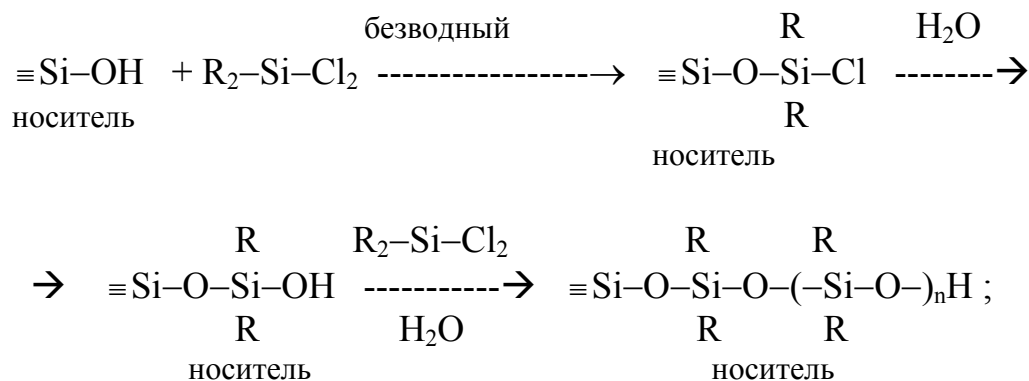
с х е м а 4



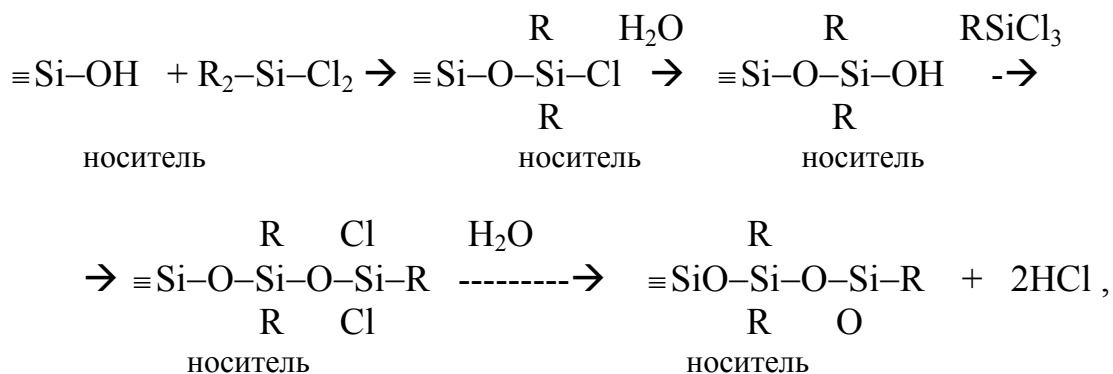
с х е м а 5



с х е м а 6



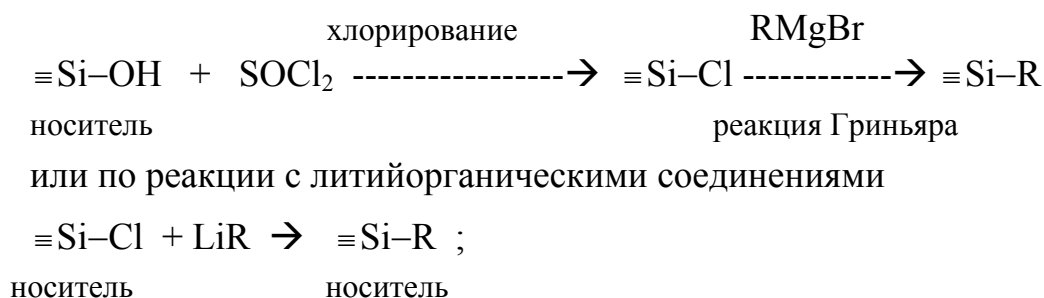
с х е м а 7



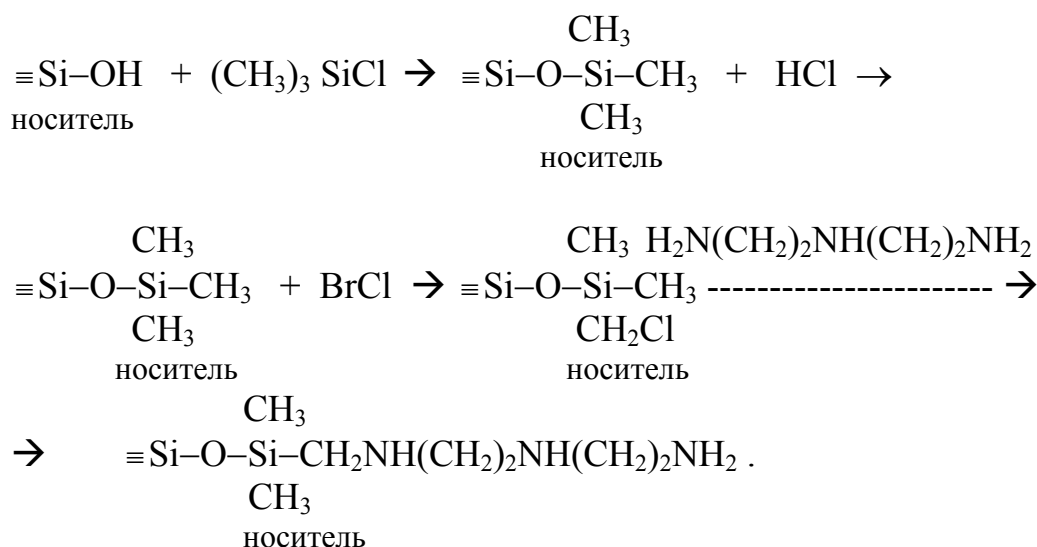
где R = CH₃, C₂H₅, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₆H₃₃, C₁₇H₃₅, C₆H₅, CH–CH₂CH₂Cl, C₆H₁₂O, CH₂CH₂CN, CH₂CH₂CH₂CN, CH₂CH₂CH₂CN и другие.

Фазы со связями ≡Si–C≡ получают в результате следующих реакций:

с х е м а 1



с х е м а 2



14.4. ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В заключение отметим основные преимущества и недостатки варианта газо-жидкостной хроматографии.

Основные *преимущества*:

- на неподвижных жидких фазах изотерма абсорбции линейна при обычных рабочих условиях в широком диапазоне концентраций и хроматографические пики регистрируются симметричными;
- многообразие неподвижных жидких фаз позволяет выбрать достаточно селективную фазу для данного разделения;
- количество неподвижной жидкой фазы в колонке можно легко изменять, изменяя тем самым параметры удерживания и селективность разделений;
- одна и та же неподвижная жидкая фаза может быть использована для изготовления как препаративных, так и высокоэффективных аналитических колонок;
- неподвижные жидкие фазы достаточно доступны;

- неподвижные жидкие фазы характеризуются высокой степенью чистоты, стабильностью свойств, что способствует получению воспроизводимых параметров удерживания.

Основным *недостатком* варианта газо-жидкостной хроматографии является возможная высокая летучесть и, следовательно, нестабильность жидких фаз, что затрудняет анализ микропримесей, анализ при высоких температурах, анализ с программированием температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М.: Высш. шк. 1983.
2. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М.: Мир, 1991.
3. Мак Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М.: Мир, 1970.
4. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. М.: Химия, 1964.
5. Березкин В.Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М.: Наука, 1966.
6. Березкин В.Г. Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. М.: Знание, 1987.
7. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987.
8. Харрис Б., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. М.: Мир, 1968.
9. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988.
10. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Ч. 1,2.
11. Вигдергауз В.Г., Гольберт К.П. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1967.
12. Новак И., Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978.
13. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, М.: Химия, 1993.

Учебное издание

Винарский Владимир Афанасьевич

ХРОМАТОГРАФИЯ

Курс лекций

В двух частях

Часть 1

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В авторской редакции

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Корректор *Л.М. Бирюкова*

Ответственный за выпуск *В. А. Винарский*

Подписано в печать 18.05.2002. Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 11, 16. Уч.-изд. л. 11,46. Тираж 100 экз. Зак. 717

Белорусский государственный университет.
Лицензия ЛВ №315 от 14.07.98.
220050, Минск, проспект Франциска Скорины, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Лицензия ЛП № 461 от 14.08.2001.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.