

# Газовая хроматография

# Газовая хроматография

- **ГХ** – это вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью
- **ПФ:** гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух
- Требования к газу-носителю:
  - инертность по отношению к разделяемым веществам и сорбенту
  - взрывобезопасность
  - чистота

- Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений
- Можно анализировать газообразные, жидкие и твердые вещества, отвечающие требованиям:
  - молекулярная масса меньше 400
  - летучесть
  - инертность
  - легкость получения
  - термостабильность
- Это, как правило, органические вещества, хотя методом ГХ можно определять и почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений

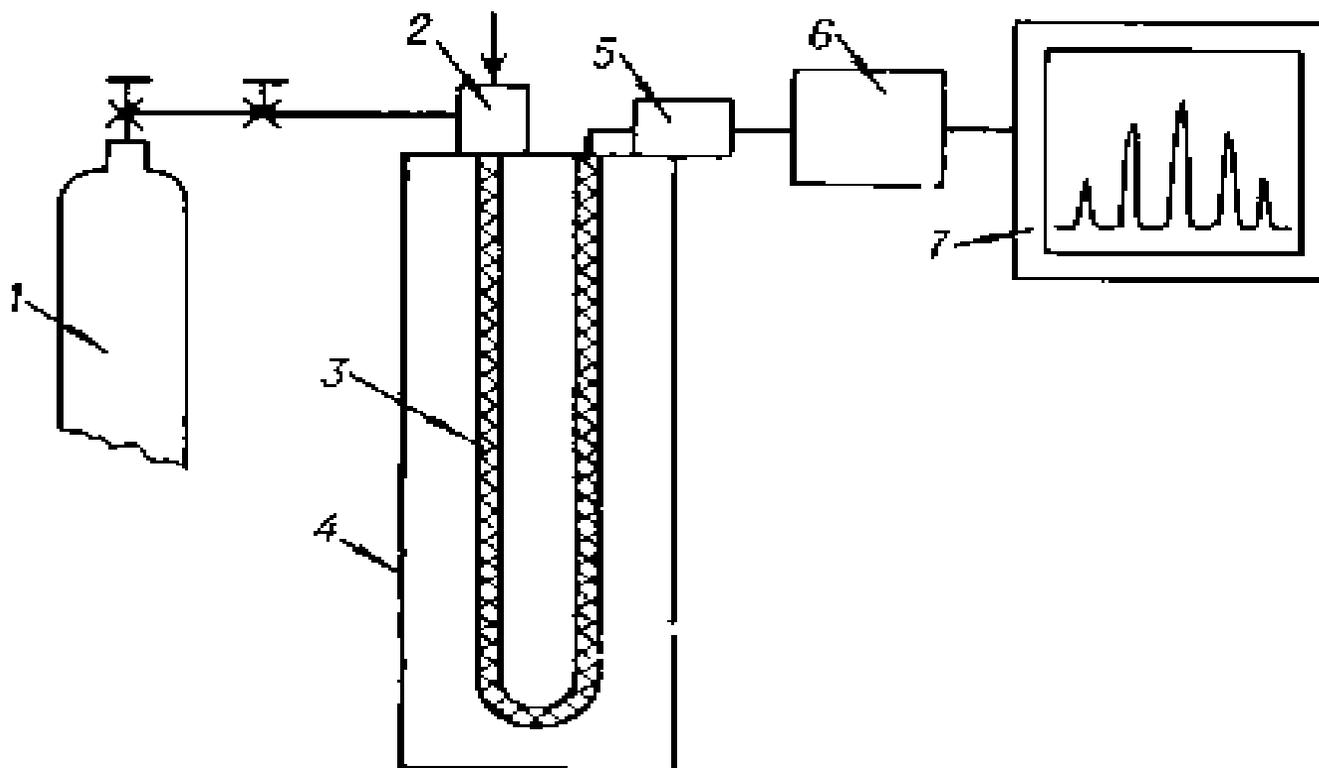
# Газотвердофазная хроматография (ГАХ)

- **НФ** в ГАХ – искусственные и природные адсорбенты –
- активированные угли, силикагели, оксид алюминия
- пористые стекла, пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил)
- *Требования к адсорбентам:*
- Селективность
- отсутствие каталитической активности
- химическая инертность к компонентам разделяемой смеси
- механическая прочность
- высокая удельная поверхность (10–1000 м<sup>2</sup>/г)

# Газожидкостная хроматография

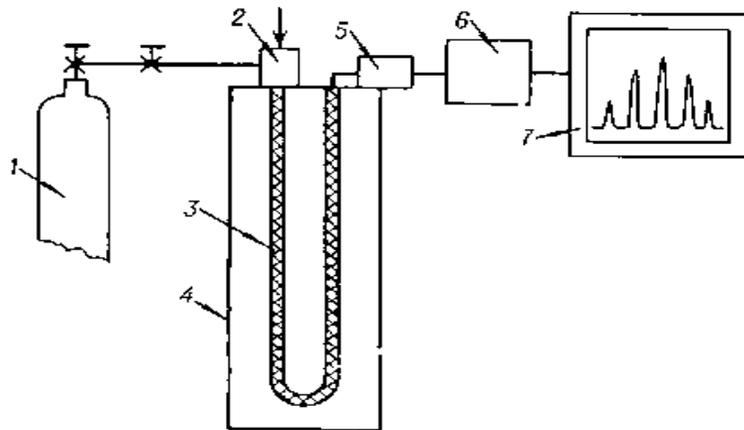
- НФ в ГЖХ - практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель
- *Требования к жидкой фазе:*
- 1) способность хорошо растворять компоненты смеси
- 2) инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю
- 3) малая летучесть
- 4) термическая устойчивость
- 5) достаточно высокая селективность
- 6) небольшая вязкость
- 7) способность образовывать прочно связанную с носителем равномерную пленку

# Газовый хроматограф (блок-схема)



1 – баллон со сжатым газом; 2 – дозатор для ввода пробы;  
3 – хроматографическая колонка; 4 – термостат; 5 – детектор;  
6 – процессор; 7 – самописец (монитор)

# Газовый хроматограф (блок-схема)



1 – баллон со сжатым газом; 2 – дозатор для ввода пробы;  
3 – хроматографическая колонка; 4 – термостат; 5 –  
детектор;  
6 – процессор; 7 – самописец (монитор)

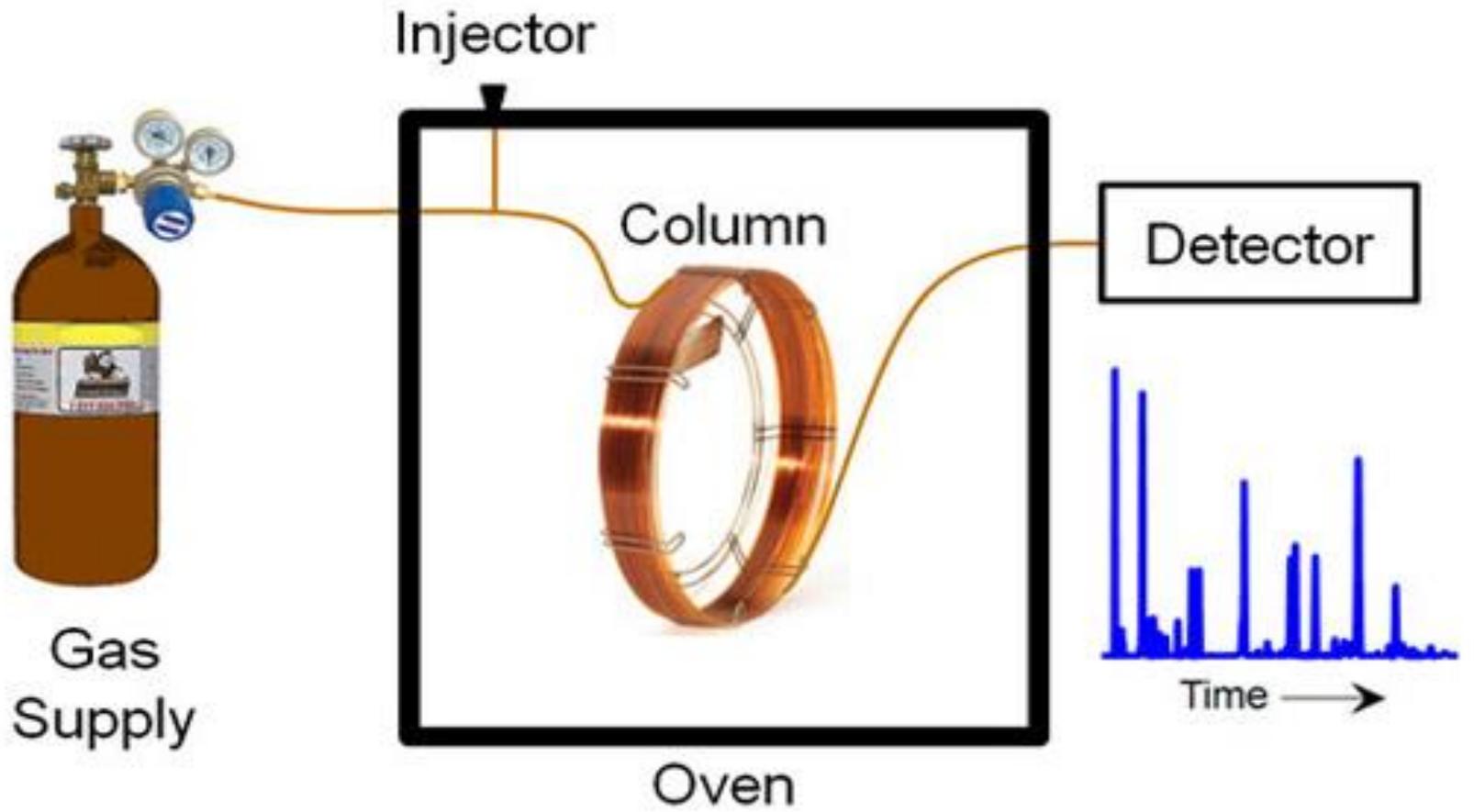
Газ-носитель из **баллона** (1) пропускают под давлением через хроматографическую систему.

Пробу вводят в **дозатор**(2) в испарителе, температура которого много выше  $T_{\text{кип}}$  компонентов смеси.

ПФ переносит пары смеси в **колонку** (3), компоненты смеси распределяются на колонке в соответствии с сорбируемостью (растворимостью)

Количество вещества на выходе из колонки обнаруживают с помощью **детектора** (5).

**Самописец** или компьютер регистрирует сигнал в виде хроматограммы (7).



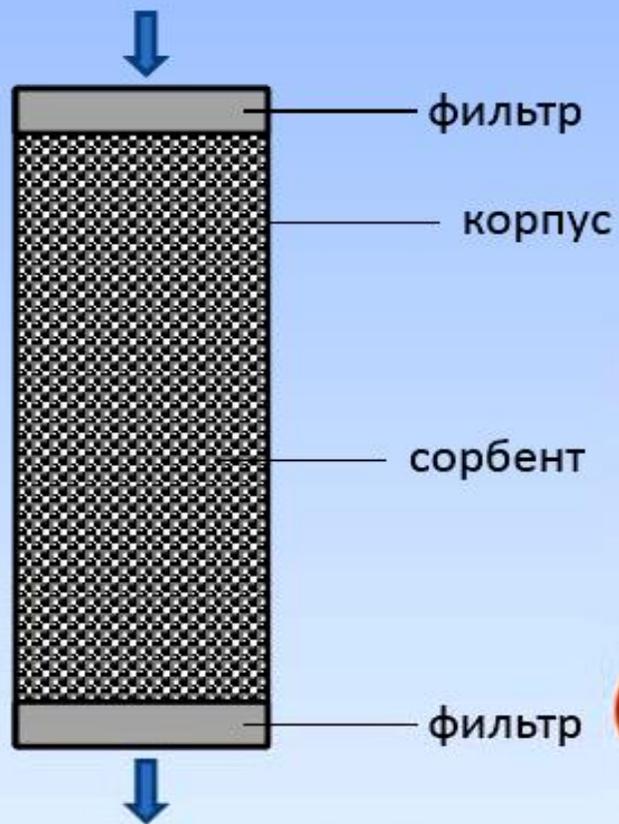
- Пробу перед вводом в колонку дозируют – впрыскивают с помощью микрошприца (  $V=0,5-20$  мкл) в поток ПФ через силиконовую мембрану
- Проба мгновенно испаряется, т.к. температура дозатора выше температуры колонки  $\approx$  на  $50^{\circ}$



## Колонки

- **Насадочные**
- Диаметр около 2-5 мм
- Длина 0,5 – 20 м
- изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла
- Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы
- распространены спиральные, U- и W - образные колонки
- **Капиллярные**
- Диаметр около 0,2-0,5 мм
- Длина 10 – 100 м
- изготавливают из кварцевого стекла
- В ГАХ толщина слоя сорбента составляет 5-10 мкм
- В ГЖХ жидкость (НФ) наносят на внутреннюю стенку колонки слоем 0,01 -1 мкм

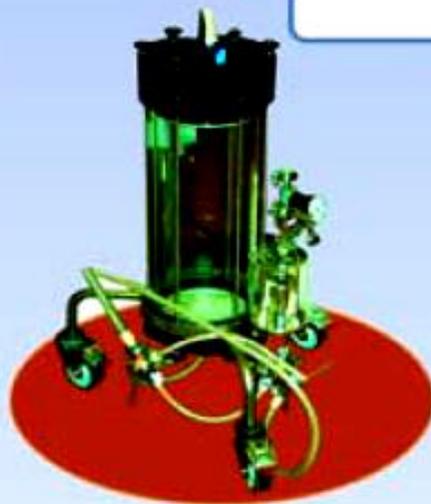
# КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



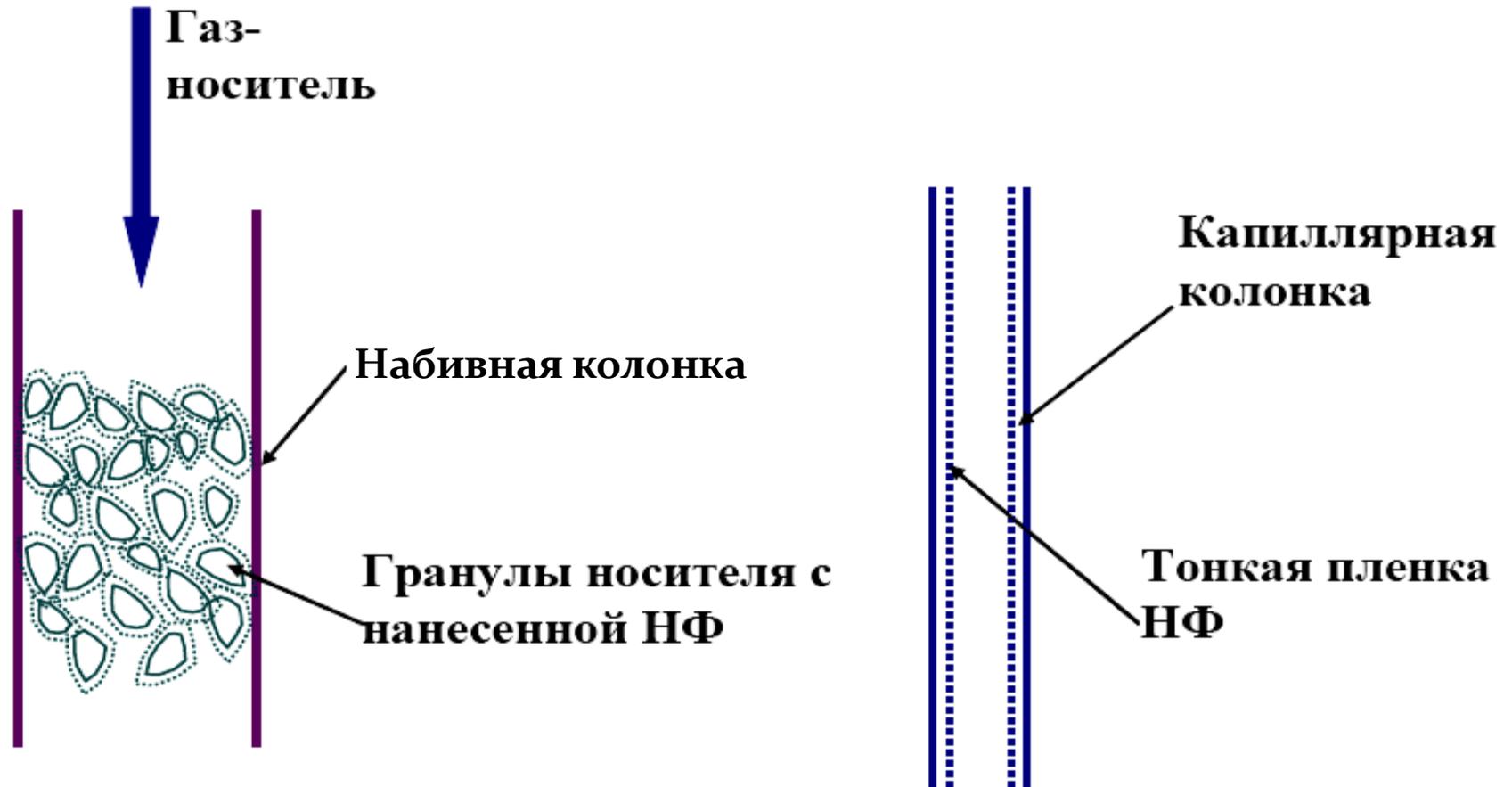
Хроматографические колонки

Набивные

Капиллярные



# Колонки в газо-жидкостной хроматографии



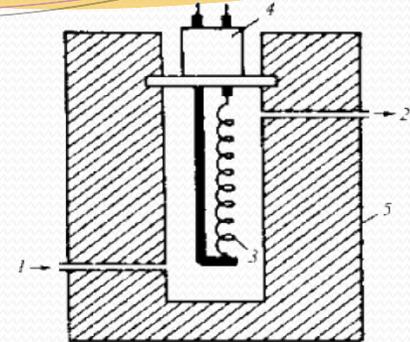
## Детектор

- Это устройство для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку
- Показания детектора преобразуются в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором на бумаге или дисплее компьютера

# Типы детекторов

## 1. Катарометр (детектор по теплопроводности)

- измеряется сопротивление нагретой вольфрамовой нити, омываемой газом-носителем. При изменении состава газовой смеси меняется теплопроводность газа и сопротивление нити
- Газы носители: водород, гелий
- Невысокая чувствительность



1 - ввод газа из хроматографической колонки; 2 - вывод продуктов в атмосферу; 3 - нить сопротивления; 4 - изолятор; 5 - металлический блок катарометра

## 2. Детектор электронного захвата

- Газ-носитель (гелий, азот) ионизируют потоком радиоактивных частиц, концентрацию свободных электронов измеряют с помощью пары электродов
- В присутствии вещества, захватывающего свободные электроны, ток уменьшается

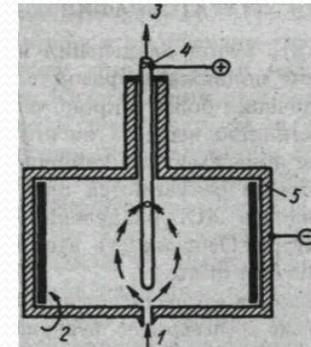


Схема детектора электронного захвата

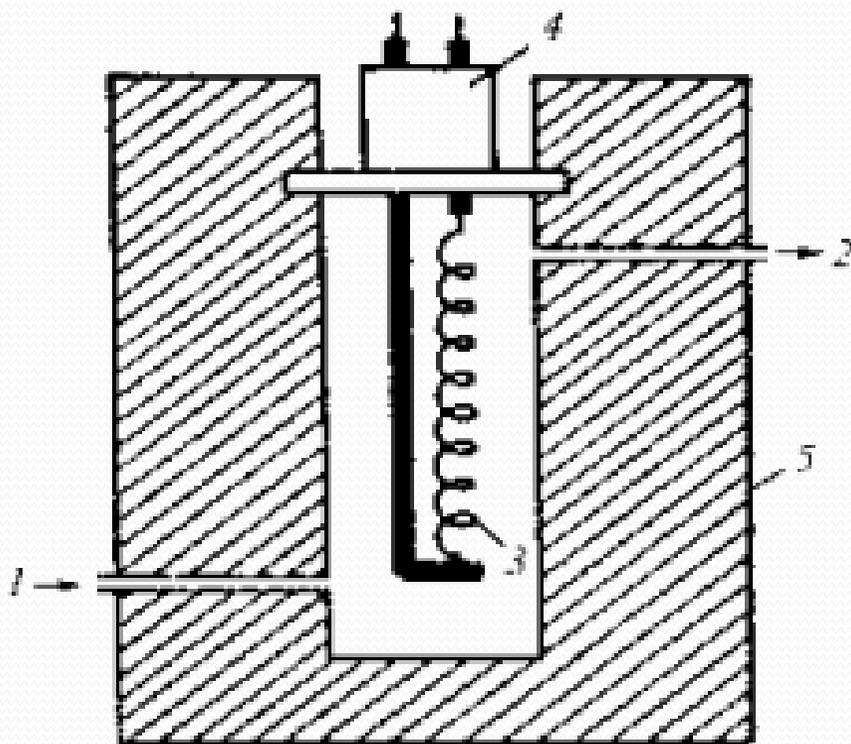
1 – ввод газа  
2 – источник излучения  
3 – вывод в атмосферу  
4, 5 - электроды

## 3. Пламенно-ионизационный детектор

- Измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки
- При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, ток резко усиливается
- Детектор применим только для анализа органических веществ

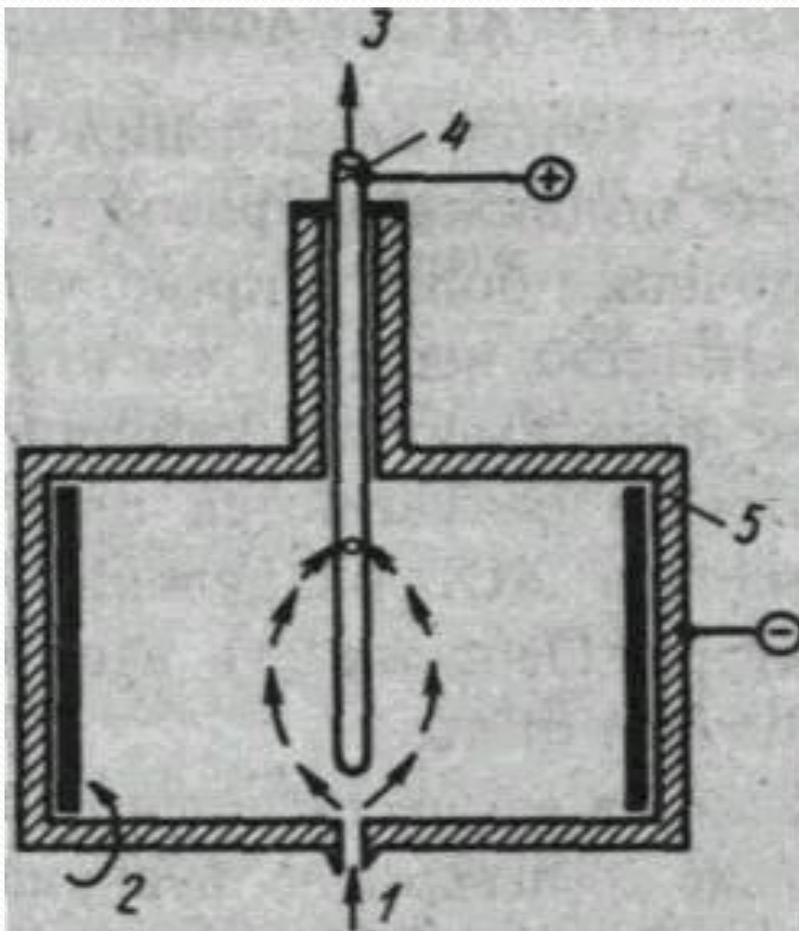
## Типы детекторов

- **1. Катарометр** (детектор по теплопроводности)
- измеряется сопротивление нагретой вольфрамовой нити, омываемой газом-носителем . При изменении состава газовой смеси меняется теплопроводность газа и сопротивление нити
- Чувствительность катарометра тем выше, чем больше теплопроводность газа-носителя
- Наиболее подходящим газом-носителем является водород, в целях техники безопасности чаще применяется гелий
- Достоинства катарометра: простота, достаточная точность и надежность в работе
- Однако из-за невысокой чувствительности он не применяется для определения микропримесей



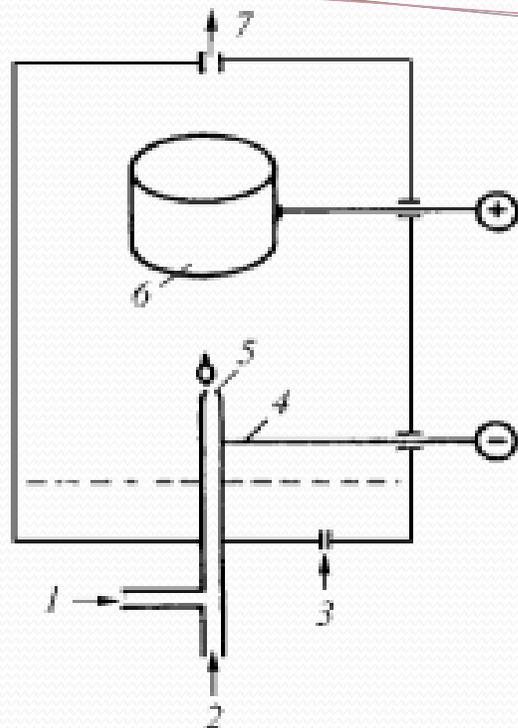
- 1 - ввод газа из хроматографической колонки; 2 - вывод продуктов в атмосферу; 3 - нить сопротивления; 4 - изолятор; 5 - металлический блок катарометра

- **2. Детектор электронного захвата**
- Газ-носитель (гелий, азот) ионизируют потоком радиоактивных частиц, концентрацию свободных электронов измеряют с помощью пары электродов
- В присутствии вещества, захватывающего свободные электроны, ток уменьшается
- детектор дает ток на соединения, содержащие галогены, серу, фосфор, нитраты, свинец, кислород
- Не реагирует на большинство углеводородов



- Схема детектора электронного захвата
- 1 – ввод газа
- 2 – источник излучения
- 3 – вывод в атмосферу
- 4, 5 - электроды

- **3. Пламенно-ионизационный детектор**
- измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки
- При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, ток резко усиливается
- Детектор применим только для анализа органических веществ
- Не реагирует на аммиак, сероводород, воду, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода, водород, инертные газы
- Имеет широкую область линейного отклика (6-7 порядков), поэтому наиболее пригоден для определения следов



- Схема ПИД
- 1 – ввод водорода
- 2 – ввод газа из колонки
- 3 – ввод воздуха
- 4 – катод
- 5 – пламя
- 6 – собирающий электрод
- 7 - вывод в атмосферу



## Области применения ГХ

- ГХ – один из самых современных методов многокомпонентного анализа
- **Достоинства метода:** экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация
- Эффективен при разделении и определении веществ одного класса – углеводороды, спирты, органические кислоты и др.
- Методом ГХ анализируют продукцию основной химии и промышленности основного органического синтеза
- Метод незаменим в нефтехимии для определения состава бензинов, керосинов, масел
- ГХ используется в биологии, медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности –
- - для определения лекарственных веществ, пестицидов, витаминов, наркотиков и др.
- Метод используется в препаративных целях, для очистки химических препаратов