Газовая хроматография  
  
Химия

Министерство общего образования РФ

Воронежский государственный университет

Реферат

"Газовая хроматография"

Выполнил: студент 3 курса 4 группы

Юденко Валерий

Преподаватель: Бондарев Ю.М.

Воронеж-2000

Содержание:

Сущность хроматографического метода 3  
Классификация методов хроматографии 4  
Газоадсорбционная хроматография 8  
Газожидкостная хроматография 9  
Аппаратурное оформление процесса 11  
Области применения газовой хроматографии 13  
Литература 16

Сущность хроматографического метода

С необходимостью разделения смеси веществ насоставляющие ее компоненты приходится сталкиваться какхимику-синтетику, химику-аналитику, так и технологу,геологу, физику, биологу и многим другим специалистам.  
Особое значение разделение смеси веществ приобрело впоследние десятилетия в связи с проблемой получениясверхчистых веществ.  
Разделение смеси не вызывает особых трудностей, если еекомпоненты находятся в различных фазах. Оно существенноосложняется, если компоненты смеси образуют одну фазу. Вэтом случае приходится изменять агрегатное состояниеотдельных компонентов (например, добиться их выпадения восадок), либо применять химические или физические методыразделения. В основе последних лежат кинетические явленияили фазовые равновесия.  
Такие широко известные методы разделения, какдистилляция, кристаллизация, экстракция и адсорбцияоснованы на изменении фазовых равновесии. В этихпроцессах молекулы веществ, образующих смесь, переходятчерез границу раздела, стремясь к такому распределениюмежду фазами, при котором в каждой из них устанавливаетсяпостоянная равновесная концентрация.  
Если свойства компонентов исследуемой смеси близки, тодостаточная степень разделения достигается лишьмногократным повторением элементарного акта разделения.  
Такой процесс, например, осуществляется в насадочных илитарельчатых ректификационных колоннах. Следует отметить,что в таких случаях полное разделение возможно только дляпростых (не более чем трехкомпонентных) систем.  
Более полного разделения можно достичь, если на эффект,вызываемый многократным установлением фазовых равновесий,наложить действие кинетического фактора. В тех случаях,когда используются кинетические явления (например, примолекулярной дистилляции), через поверхность раздела фази лишь в одном направлении переносятся молекулы толькоодного вещества. Если разделение смеси производить втаких системах, в которых одна из фаз (подвижная)перемещается относительно другой (неподвижной), тоулавливание и удаление молекул, покидающих поверхностьраздела фаз, осуществляется благодаря постоянномуперемещению подвижной фазы. Как и при фазовом равновесии,молекулы, выходящие из подвижной фазы, возвращаются внее, попадая, однако, не в прежний элемент ее объема, а вновый.

Если в процессе разделения фазовые переходы повторятьмногократно, то можно получить высокую эффективностьразделения. Так как фазовые переходы связаны споверхностью раздела, подвижная и неподвижная фазы должныобладать большой поверхностью соприкосновения. Крометого, вследствие наличия диффузионных процессов,снижающих эффективность разделения, обе фазы должны иметьотносительно небольшую толщину взаимодействующего слоя.

В какой-то степени эти требования выполняются в методеразделения смеси веществ, получившем названиехроматографического. Впервые хроматографическоеразделение сложной смеси (хлорофилла) было осуществлено  
М. С. Цветом в 1903 г.

Если в качестве неподвижной фазы взятьмелкоизмельченный сорбент и наполнить им трубку  
(стеклянную или металлическую), а движение подвижной фазы  
(жидкости или газа) осуществлять за счет перепададавления на концах этой трубки, то последняя будетпредставлять собой хроматографическую колонку, называемуютак по аналогии с ректификационной колонкой длядистилляционного разделения. Разделяемая смесь веществвместе с потоком подвижной фазы поступает вхроматографическую колонку. При контакте с поверхностьюнеподвижной фазы каждый из компонентов разделяемой смесираспределяется между подвижной и неподвижной фазами всоответствии с его свойствами, например адсорбируемостьюили растворимостью. Вследствие непрерывного движенияподвижной фазы лишь часть распределяющегося компонентауспевает вступить во взаимодействие с неподвижной фазой.  
Другая же его часть продвигается дальше в направлениипотока и вступает во взаимодействие с другим участкомповерхности неподвижной фазы. Поэтому распределениевещества между подвижной и неподвижной фазами происходитна небольшом слое неподвижной фазы только при достаточномедленном движении подвижной фазы. Поглощенныенеподвижной фазой компоненты смеси не участвуют вперемещении подвижной фазы до тех пор, пока они недесорбируются и не будут снова перенесены в подвижнуюфазу. Поэтому каждому из них для прохождения всего слоянеподвижной фазы в колонке потребуется большее время, чемдля молекул подвижной фазы. Если молекулы разныхкомпонентов разделяемой смеси обладают различной степеньюсродства к неподвижной фазе (различной адсорбируемостьюили растворимостью), то время пребывания их в этой фазе,а следовательно, и средняя скорость передвижения поколонке различны. При достаточной длине колонки эторазличие может привести к полному разделению смеси насоставляющие ее компоненты.

Применение хроматографического метода неограничивается лишь разделением и анализом смеси веществ.  
В последнее время хроматография широко используется и какметод, научного исследования, например, для исследованиясвойств сложных систем, в частности растворов.

Итак, хроматографией следует называть процесс,основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдольслоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный смногократным повторением сорбционных и десорбционныхактов. Хроматографический процесс осуществляется присорбционном распределении вещества между двумя фазами,одна из которых перемещается относительно другой.

Состав смеси, покидающей хроматографическую колонку,непрерывно изменяется. В то время как в таких процессах,как экстракция или ректификация, можно отбирать в течениевсего процесса непрерывно одну и ту же фракцию, или однои то же вещество, в хроматографическом процессе, заисключением специальных случаев, когда имеет местодвижение слоя сорбента, этого делать нельзя.

Термин «хроматография» относится как к самомупроцессу, так и к научной дисциплине, его изучающей,использующей и разрабатывающей аппаратурное оформление.

Классификация методов хроматографии

Многообразие вариантов хроматографического метода,возникшее в связи с широким его развитием, вызываетнеобходимость их классификации. К основным признакамклассификации относятся:  
1) агрегатное состояние фаз;  
2) природа элементарного акта;  
3) способ относительного перемещения фаз;  
4) способ аппаратурного оформления процесса;  
5) цель осуществления процесса.  
1) Классификация по агрегатному состоянию фаз относитсяк хроматографии в целом. Газовой хроматографиейназывается хроматографический метод, в котором в качествеподвижной фазы применяется газ или пар. В свою очередьгазовая хроматография может быть разделена на газо-адсорбционную (газо-твердую) и газо-жидкостную. В первомслучае неподвижной фазой служит твердое вещество —адсорбент, во втором — жидкость, распределенная тонкимслоем по поверхности какого-либо твердого носителя  
(зерненого материала, стенок колонки).  
2) Классификация на основе природы элементарного акта.  
Если неподвижной фазой является жидкость, то элементарнымактом, как правило, является акт растворения. В этомслучае анализируемое вещество растворяется в жидкойнеподвижной фазе и распределяется между неподвижной, иподвижной фазами. Это распределительная хроматография.  
Газо-жидкостная хроматография—один из вариантовраспределительной хроматографии.

Если неподвижной фазой служит твердоевещество—адсорбент, то элементарным актом являетсяпроцесс адсорбции вещества. Следовательно, газо-твердаяхроматография является адсорбционной хроматографией.  
Следует, однако, иметь в виду, что в газо-жидкостнойхроматографии определенную роль может играть адсорбция намежфазных границах (газ - жидкость и жидкость - твердыйноситель) и в газо-адсорбционной—процесс растворения.

3) По способам перемещения фаз различают три метода:проявительная, или элюентная, фронтальная ивытеснительная хроматография.

[pic]

[pic]  
|Рис.1 Схема образования зон в |Рис.2 Типичная выходная кривая |  
|проявите- |проявитель- |  
|льном методе и распределения |ного метода |  
|концент- | |  
|рации в зонах | |

Проявительная хроматография. Заполненную сорбентомколонку промывают чистым газом Е, обычно сорбирующимсяслабее всех остальных компонентов смеси. Затем, непрекращая потока газа Е, в колонку вводят порциюанализируемой смеси, например, вещества А и В, которыесорбируются в верхних слоях сорбента (рис. 1, а) ивследствие движения газа постепенно перемещаются вдольслоя сорбента с различными для каждого компонентаскоростями. В результате зона лучше сорбирующегосявещества, например В, постоянно отстает от зоны хужесорбирующегося вещества А (рис. 1, б, в) и придостаточной длине колонки смесь веществ А и В разделяется  
(рис. 1,г). Изменение концентрации вымываемых веществ повыходе из колонки может быть зафиксировано в виденепрерывной кривой, называемой хроматограммой (рис. 1,д).

Целесообразно рассмотреть хроматограмму для одногокомпонента более подробно (рис. 2). Обычно по оси абсциссоткладывается объем проходящего через колонку газа,называемого газом-носителем. В случае постоянстваскорости газа-носителя по оси абсцисс можно откладыватьпропорциональное объему газа время опыта, а по осиординат—изменение концентрации хроматографическогокомпонента по выходе его из колонки. Точка Осоответствует моменту ввода пробы анализируемоговещества, точка О'— появлению на выходе из колонкинесорбирующегося газа. Таким образом, отрезок 00'соответствует объему колонки, заполненномунесорбирующимся газом (V0). Линия ОВ, проходящаяпараллельно оси абсцисс, называется нулевой линией.  
Кривая АНВ называется хроматографическим пиком данногокомпонента, а расстояние от нулевой линии до максимумапика H, т. е. GH,—высота пика (h).

Отрезок А'В' называется шириной пика у основания (().  
Он определяется расстоянием между точками пересечениякасательных, проведенных к точкам перегиба С и D, снулевой линией. Расстояние между точками EF— ширина наполовине высоты пика ((0,5), а расстояние между точками Си D—ширина пика в точках перегиба (п.  
Отрезок OG соответствует удерживаемому объему Vr, т. е.объему газа-носителя, который следует пропустить черезслой сорбента в колонке от момента ввода пробы до моментарегистрации на выходе из колонки максимальнойконцентрации вымываемого вещества.

Время (r, соответствующее удерживаемому объему Vr, называется временем удерживания.

Проявительный метод—наиболее распространенный методгазовой хроматографии. Существенным его достоинствомявляется возможность практически полного разделения насоставляющие компоненты. Недостаток метода состоит в том,что вследствие разбавления компонентов смеси газом-носителем значительно уменьшается концентрация веществпосле вымывания их из колонки. Однако это компенсируетсяприменением высокочувствительных детекторов.

Фронтальный метод состоит в непрерывном пропусканиианализируемой смеси через слой сорбента в колонке. Еслианализируемая смесь состоит из двух компонентов А и В,изотерма сорбции которых линейная, и наиболее слабосорбирующегося газа Е, то последний заполняет весь объемколонки и покидает ее в чистом виде. При этом нахроматограмме фиксируется горизонтальная линия (нулеваялиния) (рис. 3). Если компонент А сорбируется слабее чемкомпонент В, то после насыщения сорбента веществом А изколонки начинает выходить смесь этого вещества с газом Е.  
На хроматограмме появляется ступень, высота которойсоответствует концентрации А в Е на выходе из колонки.  
Эта концентрация может быть равна или больше исходнойконцентрации А. Наконец, когда сорбент насыщается также ивеществом В, из колонки начинает выходить смесь газа,содержащая все исходные компоненты, а на хроматограммепоявляется вторая ступень, высота которой соответствуетсуммарной исходной концентрации веществ А и В.

[pic]

Рис.3 Схема образования зон в фронтальном методе и распределения концентрации в зонах

В случае более сложной смеси исходная концентрация всехкомпонентов достигается после насыщения сорбента всеми еекомпонентами. Таким образом, число ступеней нахроматограмме фронтального анализа равно числусорбирующихся компонентов смеси.

В отличие от проявительного фронтальный метод позволяетвыделить из смеси в чистом виде только одно, наиболееслабо сорбирующееся вещество. Поэтому для аналитических итем более препаративных целей фронтальный методприменяется лишь в особых случаях. Фронтальный методиспользуется также для определения физико-химическиххарактеристик вещества, в частности, для определенияизотерм сорбции.

В вытеснительном методе десорбция компонентов смесиосуществляется потоком сильно сорбирующегося вещества -вытеснителя. При работе по этому методу заполненнуюсорбентом колонку предварительно промываютнесорбирующимся веществом, а затем вводят порциюанализируемой смеси. Продвижение компонентов смеси и ихвымывание из колонки происходит под действием потокавытеснителя. Компоненты анализируемой смеси перемещаютсявпереди фронта вытеснителя и разделяются на зоны всоответствии с их сорбционным сродством.  
Хроматограмма вытеснительного анализа приведена на рис.  
4. В отличие от фронтального метода каждая ступеньхроматограммы, полученной вытеснительным методом,соответствует содержанию одного компонента.

[pic]

Рис.4 Схема образования зон в вытеснительном методе и распределения концентрации в зонах

В отличие от проявительного, в вытеснительном методекомпоненты смеси не разбавляются промывающим веществом,вследствие чего их концентрация не только не уменьшается,но даже увеличивается.  
В чистом виде вытеснительный метод в газовойхроматографии применяется сравнительно редко, главнымобразом при определении микропримесей.  
4) По аппаратурному оформлению газовая хроматографияможет быть отнесена лишь к колоночному варианту. Колонкимогут быть насадочными и полыми. В первом случае колонказаполняется зерненым сорбентом, во втором - сорбентнаносится на внутренние стенки капилляра, являющегосяхроматографической колонкой. Последний метод получилназвание капиллярной хроматографии.  
5) Целью проведения хроматографического процессаможет быть качественный и количественный анализ смеси,препаративное выделение веществ, а также определениефизико-химических характеристик. Возможность анализамалых количеств вещества и малых его концентрацийобусловливает применение метода в биологии, медицине,физической химии, геохимии, космохимии, криминалистике ит. д.  
Сочетание хроматографического метода разделения ианализа смеси веществ с другими современными методамиизучения их свойств, такими, как, например, масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, делает этот метод исключительно важным ипрактически универсальным средством исследования.  
В аналитической реакционной хроматографии сочетаютсяразличные химические процессы с хроматографическимразделением и анализом смеси веществ в единомаппаратурном комплексе. Этот метод обладаетспецифическими особенностями, отличающими его отаналитической и препаративной хроматографии, и поэтому онрассматривается как один из самостоятельных вариантовгазовой хроматографии.  
Цель препаративной хроматографии — выделение отдельныхкомпонентов смеси в чистом виде. Понятно, что в этомслучае первостепенное значение приобретаетпроизводительность хроматографической колонки, которая ваналитическом варианте существенной роли не играет.  
Требование высокой производительности обусловливает рядсущественных особенностей процесса, отличающихпрепаративную хроматографию от аналитической. Поэтомупрепаративная хроматография должна рассматриваться какособый тип газовой хроматографии.  
Газовая хроматография может служить для исследованиясвойств систем, а также кинетики химических процессов. Втаком случае говорят о неаналитической газовойхроматографии. Однако для решения неаналитических задачприменяют как обычный аналитический вариант, так ианалитическую реакционную хроматографию.

Газоадсорбционная хроматография

Особенность метода газоадсорбционной хроматографии  
(ГАХ) в том, что в качестве неподвижной фазы применяютадсорбенты с высокой удельной поверхностью (10—1000 м2г-  
1), и распределение веществ между неподвижной и подвижнойфазами определяется процессом адсорбции. Адсорбциямолекул из газовой фазы, т.е. концентрированно их наповерхности раздела твердой и газообразной фаз,происходит за счет межмолекулярных взаимодействий  
(дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющихэлектростатическую природу. Возможно, образованиеводородной связи, причем вклад этого вида взаимодействияв удерживаемые объемы значительно уменьшается с ростомтемпературы. Комплексообразование для селективногоразделения веществ в ГХ используют редко.  
Для аналитической практики важно, чтобы при постояннойтемпературе количество адсорбированного вещества наповерхности Сs было пропорционально концентрации этоговещества в газовой фазе Сm:

Cs = кcm,, т.е. чтобы распределение происходило в соответствии слинейной изотермой адсорбции (к — константа). В этомслучае каждый компонент перемещается вдоль колонки спостоянной скоростью, не зависящей от его концентрации.  
Разделение веществ обусловлено различной скоростью ихперемещения. Поэтому в ГАХ чрезвычайно важен выборадсорбента, площадь и природа поверхности которогообусловливают селективность (разделение) при заданнойтемпературе.  
С повышением температуры уменьшаются теплота адсорбции  
(H/T, от которой зависит удерживание, и соответственно tR  
. Это используют в практике анализа. Если разделяютсоединения, сильно различающиеся по летучести припостоянной температуре, то низкокипящие веществаэлюируются быстро, высококипящие имеют большее времяудерживания, их пики на хроматограмме будут ниже и шире,анализ занимает много времени. Если же в процессехроматографирования повышать температуру колонки спостоянной скоростью (программирование температуры), тоблизкие по ширине пики на хроматограмме будутрасполагаться равномерно.  
В качестве адсорбентов для ГАХ в основном используютактивные угли, силикагели, пористое стекло, оксидалюминия. Неоднородностью поверхности активных адсорбентовобусловлены основные недостатки метода ГАХ и невозможностьопределения сильно адсорбирующихся полярных молекул.  
Однако на геометрически и химически однородныхмакропористых адсорбентах можно проводить анализ смесейсильнополярных веществ. В последние годы выпускаютадсорбенты с более или менее однородной поверхностью,такие, как пористые полимеры, макропористые силикагели  
(силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографииприменяют для анализа смесей газов и низкокипящихуглеводородов, не содержащих активных функциональныхгрупп. Изотермы адсорбции таких молекул близки клинейным. Например, для разделения О2, N2, CO, CH4, СО2с успехом применяют глинистые. Температура колонкипрограммируется для сокращения времени анализа за счетуменьшения tR высококипящих газов. На молекулярных ситах —высокопористых природных или синтетических кристаллическихматериалах, все поры которых имеют примерно одинаковыеразмеры (0,4—1,5 нм), — можно разделить изотопы водорода.  
Сорбенты, называемые порапаками, используют для разделениягидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb) (см. рис. 8.15). Метод  
ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами илиуглеродными молекулярными ситами самый быстрый и удобныйспособ определения воды в неорганических и органическихматериалах, например в растворителях.

Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют методгазожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано счрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, чтооблегчает выбор селективной для данного анализа фазы, слинейностью изотермы распределения в более широкой областиконцентраций, что позволяет работать с большими пробами, ис легкостью получения воспроизводимых по эффективностиколонок.

Механизм распределения компонентов между носителем инеподвижной жидкой фазой основан на растворении их вжидкой фазе. Селективность зависит от двух факторов:упругости пара определяемого вещества и его коэффициентаактивности в жидкой фазе. По закону Рауля, при растворенииупругость пара вещества над раствором pi прямопропорциональна его коэффициенту активности ( молярнойдоле Ni в растворе и давлению паров чистого вещества Р°iпри данной температуре: pi = Ni Р°i

Поскольку концентрация i-го компонента в равновесной паровой фазе определяется его парциальным давлением, можно принять что  
Pi ~ cm, а Ni ~ cs. Тогда

[pic]

а коэффициент селективности [pic]

Таким образом, чем ниже температура кипения вещества  
(чем больше P0i), тем слабее удерживается оно вхроматографической колонке.  
Если же температуры кипения веществ одинаковы, то для ихразделения используют различия во взаимодействии снеподвижной жидкой фазой: чем сильнее взаимодействие, темменьше коэффициент активности и больше удерживание.  
Неподвижные жидкие фазы. Для обеспечения селективностиколонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу.  
Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентовсмеси (если растворимость мала, компоненты выходят изколонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась прирабочей температуре колонки), химически инертной, должнаобладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процессдиффузии) и при нанесении на носитель образовыватьравномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительнаяспособность неподвижной фазы для компонентов данной пробыдолжна быть максимальной.  
Различают жидкие фазы трех типов: неполярные  
(насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные  
(сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли,гидроксиламииы и др.).  
Зная свойства неподвижной жидкой фазы и природуразделяемых веществ, например класс, строение, можнодостаточно быстро подобрать подходящую для разделенияданной смеси селективную жидкую фазу. При этом следуетучитывать, что время удерживания компонентов будетприемлемым для анализа, если полярности стационарной фазыи вещества анализируемой пробы близки. Для растворенныхвеществ с близкой полярностью порядок элюирования обычнокоррелирует с температурами кипения, и если разницатемператур достаточно велика, возможно полное разделение.  
Для разделения близко - кипящих веществ разной полярностииспользуют стационарную фазу, селективно - удерживающуюодин или несколько компонентов вследствие диполь -дипольного взаимодействия. С увеличением полярности жидкойфазы время удерживания полярных соединений возрастает.  
Для равномерного нанесения жидкой фазы на твердыйноситель ее смешивают с легколетучим растворителем,например эфиром. К этому раствору добавляют твердыйноситель. Смесь нагревают, растворитель испаряется, жидкаяфаза остается на носителе. Сухим носителем с нанесеннойтаким образом неподвижной жидкой фазой заполняют колонку,стараясь избежать образования пустот. Для равномернойупаковки через колонку пропускают струю газа иодновременно постукивают по колонке для уплотнениянабивки. Затем до присоединения к детектору колонкунагревают до температуры на 50° С выше той, при которой еепредполагается использовать. При этом могут быть потерижидкой фазы, но колонка входит в стабильный рабочий режим.  
Носители неподвижных жидких фаз. Твердые носители длядиспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однороднойтонкой пленки должны быть механически прочными с умереннойудельной поверхностью (20м2/г), небольшим и одинаковымразмером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобыадсорбция на поверхности раздела твердой и газообразнойфаз была минимальной. Самая низкая адсорбция наблюдаетсяна носителях из силанизированного хромосорба, стеклянныхгранул и флуоропака (фторуглеродный полимер). Кроме того,твердые носители не должны реагировать на повышениетемпературы и должны легко смачиваться жидкой фазой. Вгазовой хроматографии хелатов в качестве твердогоносителя чаще всего используют силанизированные белыедиатомитовые носители — диатомитовый кремнезем, иликизельгур. Диатомит — это микроаморфный, содержащий воду,диоксид кремния. К таким носителям относят хромосорб W,газохром Q, хроматон N и др. Кроме того, используютстеклянные шарики и тефлон.  
Химически связанные фазы. Часто используютмодифицированные носители, ковалентно - связанные с жидкойфазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочноудерживается на поверхности даже при самых высокихтемпературах колонки. Например, диатомитовый носительобрабатывают хлорсиланом с длинноцепочечным заместителем,обладающим определенной полярностью. Химически связаннаянеподвижная фаза более эффективна.

Аппаратурное оформление процесса

Газовая хроматография—наиболее разработанный ваппаратурном оформлении хроматографический метод. Прибордля газохроматографического разделения и полученияхроматограммы называется газовым хроматографом. Схемаустановки наиболее простого газового хроматографаприведена на рис. 5. Она состоит из газового баллона,содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чащевсего гелий, азот, аргон и др. С помощью редуктора,уменьшающего давление газа до необходимого, газ-носительпоступает в колонку, представляющую собой трубку,заполненную сорбентом или другим хроматографическимматериалом, играющим роль неподвижной фазы.

[pic]

Рис.5 Схема работы газового хроматографа:

1 – баллон высокого давления с газом-носителем; 2 – стабилизатор потока; 3 и 3 ' – манометры; 4 – хроматографическая колонка; 5 – устройство для ввода пробы; 6 – термостат; 7 – детектор; 8 – самописец; 9 – расходомер

Газ-носитель подается из баллона под определеннымпостоянным давлением, которое устанавливается при помощиспециальных клапанов. Скорость потока в зависимости отразмера колонки, как правило, составляет 20—50 мл •мин'1.  
Пробу перед вводом в колонку дозируют, Жидкие пробы вводятспециальными инжекционными шприцами (0,5—20 мкл) в потокгаза-носителя (в испаритель) через мембрану из силиконовойсамоуплотняющейся резины. Для введения твердых пробиспользуют специальные приспособления. Проба должнаиспаряться практически мгновенно, иначе пики нахроматограмме расширяются и точность анализа снижается.  
Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабженонагревателем, что позволяет поддерживать температурудозатора примерно на 50°С выше, чем температура колонки.

Применяют разделительные колонки двух типов: в ~80%случаев спиральные, или насадочные (набивные), а такжекапиллярные. Спиральные колонки диаметром 2—6 мм и длиной  
0,5—20 м изготавливают из боросиликатного стекла, тефлонаили металла. В колонки помещают стационарную фазу: вгазоадсорбционной хроматографии это адсорбент, а вгазожидкостной хроматографии — носитель с тонким слоемжидкой фазы. Правильно подготовленную колонку можноиспользовать для нескольких сотен определений. Капиллярныеколонки разделяют по способу фиксации неподвижной фазы надва типа: колонки с тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы  
(0,01—1 мкм) непосредственно на внутренней поверхностикапилляров и тонкослойные колонки, на внутреннююповерхность которых нанесен пористый слой (5—10 мкм)твердого вещества, выполняющего функцию сорбента илиносителя неподвижной жидкой фазы. Капиллярные колонкиизготавливают из различных материалов - нержавеющей стали,меди, дедерона, стекла; диаметр капилляров 0,2—0,5 мм,длина от 10 до 100 м.  
Температура колонок определяется главным образомлетучестью пробы и может изменяться в пределах от - 1960С  
(температура кипения жидкого азота) до 3500 С. Температуруколонки контролируют с точностью до нескольких десятыхградуса и поддерживают постоянной с помощью термостата.  
Прибор дает возможность в процессе хроматографированияповышать температуру с постоянной скоростью (линейноепрограммирование температуры).  
Для непрерывного измерения концентрации разделяемыхвеществ в газе-носителе в комплекс газового хроматографавходит несколько различных детекторов.  
Детектор по теплопроводности (катарометр).  
Универсальный детектор наиболее широко используется в ГХ.  
В полость металлического блока помещена спираль из металлас высоким термическим сопротивлением (Pt, W, их сплавы,  
Ni) (рис. 6).  
[pic]  
Через спираль проходит постоянный ток, в результатечего она нагревается. Если спираль обмывает чистый газ-носитель, спираль теряет постоянное количество теплоты иее температура постоянна. Если состав газа-носителясодержит примеси, то меняется теплопроводность газа исоответственно температура спирали. Это приводит кизменению сопротивления нити, которое измеряют с помощьюмоста Уитстона (рис. 7). Сравнительный поток газа-носителяомывает нити ячеек R1 и R2 а газ, поступающий из/колонки,омывает нити измерительных ячеек С1 и С2. Если у четырехнитей одинаковая температура (одинаковое сопротивление),мост находится в равновесии. При изменении состава газа,выходящего из колонки, сопротивление нитей ячеек С1 и С2меняется, равновесие нарушается и генерируется выходнойсигнал.  
На чувствительность катарометра сильно влияеттеплопроводность газа-носителя, поэтому нужно использоватьгазы-носители с максимально возможной теплопроводностью,например гелий или водород.  
Детектор электронного захвата представляет собой ячейкус двумя электродами (ионизационная камера), в которуюпоступает газ-носитель, прошедший через хроматографическуюколонку (рис. 8). В камере он облучается постояннымпотоком (-электронов, поскольку один из электродовизготовлен из материала, являющегося источником излучения  
(63Ni, 3Н, 226Ra). Наиболее удобный источник излучения —титановая фольга, содержащая адсорбированный тритий. Вдетекторе происходит реакция свободных электронов смолекулами определенных типов с образованием стабильныханионов: АВ + е = АВ- ± энергия, АВ+е=А + В- ± энергия.  
В ионизованном газе-носителе (N2, Не) в качествеотрицательно заряженных частиц присутствуют толькоэлектроны. В присутствии соединения, которое можетзахватывать электроны, ионизационный ток детекторауменьшается. Этот детектор дает отклик на соединения,содержащие галогены, фосфор, серу, нитраты, свинец,кислород; на большинство углеводородов он не реагирует.  
Пламенно - ионизационный детектор (ПИД). Схема ПИДприведена на рис. 9. Выходящий из колонки газ смешиваетсяс водородом и поступает в форсунку горелки детектора.  
Образующиеся в пламени ионизованные частицы заполняютмежэлектродное пространство, в результате чегосопротивление снижается, ток резко усиливается.  
Стабильность и чувствительность ПИД зависит от подходящеговыбора скорости потока всех используемых газов (газ-носитель ~30—50 мл/мин, H2 ~30 мл/мин, воздух ~300—500мл/мин). ПИД реагирует практически на все соединения,кроме Н2, инертных газов, О2, N2, оксидов азота, серы,углерода, а также воды. Этот детектор имеет широкуюобласть линейного отклика (6—7 порядков), поэтому оннаиболее пригоден при определении следов.

Области применения газовой хроматографии

Метод ГХ — один из самых современных методовмногокомпонентного анализа, его отличительные черты —экспрессность, высокая точность, чувствительность,автоматизация. Метод позволяет решить многие аналитическиепроблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать каксамостоятельный аналитический метод, более эффективный приразделении веществ, относящихся к одному и тому же классу  
(углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.). Этотметод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотнисоединений, а керосины и масла — тысячи), его используютпри определении пестицидов, удобрений, лекарственныхпрепаратов, витаминов, наркотиков и др. При анализесложных многокомпонентных смесей успешно применяют методкапиллярной хроматографии, поскольку число теоретическихтарелок для 100 м колонки достигает (2—3)\*105.  
Возможности метода ГХ существенно расширяются прииспользовании реакционной газовой хроматографии (РГХ),вследствие того что многие нелетучие, термонеустойчивыеили агрессивные вещества непосредственно перед введением вхроматографическую колонку могут быть переведены с помощьюхимических реакций в другие — более летучие и устойчивые.  
Химические превращения осуществляют чаще на входе вхроматографическую колонку, иногда в самой колонке или навыходе из нее перед детектором. Значительно удобнеепроводить превращения вне хроматографа. Недостатки метода  
РГХ связаны с появлением новых источников ошибок ивозрастанием времени анализа.  
Реакционную хроматографию часто используют при определениисодержания микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридамиметаллов, с карбидом кальция или металлическим натрием идр., продукты реакции (водород, ацетилен) детектируются свысокой чувствительностью пламенно-ионизационнымдетектором. К парам воды этот детектор малочувствителен.  
Широко применяют химические превращения в анализетермически неустойчивых биологических смесей. Обычноанализируют производные аминокислот, жирных кислот  
С10—C20, сахаров, стероидов. Для изучениявысокомолекулярных соединений (олигомеры, полимеры,каучуки. смолы и т.д.) по продуктам их разложенияиспользуют пиролизную хроматографию. В этом методеиспарение пробы заменяют пиролизом. Карбонаты металловможно проанализировать по выделяющемуся диоксиду углеродапри обработке их кислотами.  
Методом газовой хроматографии можно определять металлы,переводя их в летучие хелаты. Особенно пригодны дляхроматографирования хелаты 2-, 3- и 4-валентных металлов с  
(-дикетонами. Лучшие хроматографические свойства проявляют  
(-дикетонаты Be(II), Al(III), Sc(III), V(III), Cr(III).  
Газовая хроматография хелатов может конкурировать сдругими инструментальными методами анализа.  
ГХ используют также в препаративных целях для очисткихимических препаратов, выделения индивидуальных веществ изсмесей. Метод широко применяют в физико-химическихисследованиях: для определения свойств адсорбентов,термодинамических характеристик адсорбции и теплотадсорбции, величин поверхности твердых тел, а такжеконстант равновесия, коэффициентов активности и др.  
При помощи газового хроматографа, установленного накосмической станции "Венера-12", был определен составатмосферы Венеры. Газовые хроматографы устанавливают вжилых отсеках космических кораблей: организм человекавыделяет много вредных веществ, и их накопление можетпривести к большим неприятностям. При превышениидопустимых норм вредных веществ автоматическая системахроматографа дает команду прибору, который очищает воздух.  
Термически лабильные вещества с низкой летучестью можноанализировать методом сверхкритической флюиднойхроматографии (разновидность ГХ). В этом методе в качествеподвижной фазы используют вещества в сверхкритическомсостоянии при высоких давлении и температуре. Это могутбыть диоксид углерода, н-пентан, изо-пропанол, диэтиловыйэфир и др. Чаще применяют диоксид углерода, который легчеперевести в сверхкритическое состояние, он нетоксичен, невоспламеняется, является дешевым продуктом. Преимуществоэтого метода, по сравнению с методами ГХ и ВЭЖХ, —экспрессность, обусловленная тем, что вязкость фаз всверхкритическом состоянии мала, скорость потока подвижнойфазы высокая и время удерживания компонентов пробысокращается более чем в 10 раз. В этом методе используюткапиллярные колонки длиной 10—15 м, спектрофотометрическийили пламенно-ионизационный детектор.

Литература:  
1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1 Общиевопросы. Методы разделения: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.  
Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; Под ред. Ю.А.  
Золотова. - М.: Высш. шк., 1996. - 383 с.: ил.

-----------------------  
Рис.6 Схема катарометра: 1 - ввод газа из колонки; 2 - изолятор; 3 - выходв атмосферу; 4 - металлический блок; 5 - нить сопротивления

Рис. 7. Схема моста Уитстона:  
1 - вход газа из колонки; 2 - ввод чистого газа-носителя; 3 - источниктока; 4 - регулятор тока, проходящего через нити; 5 - миллиамперметр; 6 -установка нуля

Рис.8 Схема электронно-захватного детектора: 1 - ввод газа; 2 - источникизлучения; 3 - вывод в атмосферу; 4,5 - электроды

Рис. 9 Схема ПИД: 1 - ввод газа на колонки; 2 - ввод водорода; 3 - вывод ватмосферу; 4 - собирающий электрод; 5 - катод; 6 - ввод воздуха