Министерство образования и науки Украины

# Реферат

по теме

**«Хроматографический анализ различных классов веществ»**

## Донецк 2009г.

**Содержание**

Введение

Легкие газы

Водород и его изотопы и изомеры

Разделение изотопов

Углеводороды

Методы изучениях углеводородов

Смеси типа бензинов

Ароматические углеводороды

Кислородоседержащие соединения

Вода

Спирты

Альдегиды и кетоны

Азотосодержащие соединения

Серосодержащие соединения

Галогенсодержащие соединения

Фосфоросодержащие соединения

Другие соединения

Список используемой литературы

**Введение**

Выбор конкретных условий проведения хроматографического анализа определяется тремя основными факторами: составом анализируемой смеси; поставленной аналитической задачей и имеющейся аппаратурой. К настоящему времени опубликованы тысячи методик хроматографического анализа, тем не менее их число будет непрерывно расти, что обусловлено ростом числа аналитических задач и прогрессом в области разработки новых сорбентов, новых методических вариантов и новых детектирующих систем.

Практическая реализация методических и аппаратурных достижений хроматографии заключается в «привязке» их к конкретным объектам, т. е. к разработке новых методик. Во многих случаях целесообразна разработка нескольких альтернативных методов для анализа объектов определенного типа. Это может быть связано со следующими обстоятельствами:

Во-первых, при многоэтапном анализе сложного объекта (например, нефти), когда необходимы различные варианты анализа и различная аппаратура, целесообразна разработка альтернативных этапов, осуществляемых в зависимости от аппаратурных возможностей исследователя и требований к детальности анализа.

Во-вторых, в каждом конкретном случае следует учитывать экономические аспекты аналитического контроля производства, имея в виду стремление к использованию наиболее доступной и однотипной аппаратуры применительно к анализу группы объектов (например, с этой точки зрения должна рассматриваться целесообразность применения хромато-масс-спектрометрии, других гибридных методов, капиллярной хроматографии).

В-третьих, при выборе сорбентов следует отдать предпочтение тем, которые уже используют в данной лаборатории для анализа других объектов (это же относится к условиям работы колонки). Аналогично, при выборе нового сорбента для какой-либо конкретной цели следует предусмотреть возможность использования его для решения тех аналитических задач, которые могут быть поставлены перед лабораторией в будущем. Поэтому ниже будут рассмотрены лишь отдельные методики, представляющие.наибольший интерес.

Подробные сведения о применении газовой хроматографии для исследования различных объектов имеются в специальных монографиях. Это — применение газовой хроматографии для исследования газов и других неорганических веществ, вредных примесей в воздухе, нефти и продуктов ее переработки, коксохимических, пищевых продуктов, аминосоединений, органических кислот и аминокислот, летучих комплексов металлов, работы по использованию метода в биологии и медицине, химии древесины, химии полимеров, по анализу пестицидов.

**Легкие газы**

К легким газам в хроматографии обычно относят водород, азот, кислород, элементы нулевой группы периодической таблицы, а также метан, оксид и диоксид углерода. Определение состава смесей, включающих эти газы, необходимо при анализе атмосферы; нефтяных, болотных и рудничных газов; продуктов радиоактивного распада, производства редких газов и продуктов электролиза; газов, растворенных в металлах, в крови; газов, выдыхаемых человеком; многих смесей.

Для хроматографического разделения таких смесей необходимы сильные сорбенты типа активных углей, силикагелей, алюмогелей и молекулярных сит. Однако вследствие очень высокого давления пара и примерно одинаковых размеров молекул разделить некоторые пары веществ даже на колонке с молекулярным ситом удается лишь при весьма низких температурах. Кроме того, вследствие сорбции газа-носителя может происходить изменение свойств адсорбента по отношению к разделяемым веществам, и, таким образом, природа подвижной фазы оказывает влияние на селективность колонки и форму регистрируемых пиков.

Для анализа агрессивных газов (галогенов и их производных, оксидов азота, аммиака и его производных, соединений серы) используют более слабые адсорбенты (пористые полимеры, сажи, дезактивированные силикагели) или неподвижные жидкости.

В качестве детекторов для анализа легких газов обычно применяют катарометр.

**Водород и его изотопы и изомеры**

Вследствие высокой теплопроводности водорода его определение в смеси с другими газами целесообразно проводить на приборе с катарометром, используя в качестве газа-носителя азот или аргон. При пробе 1 см3 предел обнаружения водорода составляет 2-10~3%. Аналогичные результаты получаются на хроматографе с плотномером. Если задача заключается в определении водорода, например в промышленной смеси с газообразными углеводородами, то нет необходимости в детальном разделении компонентов: последовательный анализ равных объемов пробы и чистого водорода и сравнение высот получаемых водородных пиков позволяют быстро решить эту задачу.

Применение гелия в качестве газа-носителя сопряжено с трудностями, связанными с небольшим различием в теплопроводности водорода и гелия и нелинейной связью между теплопроводностью и составом их смесей (что вызывает регистрацию обратных и двойных пиков).

Газовая хроматография обеспечивает уникальные возможности определения изотопов и спиновых изомеров водорода. Так, для разделения Н2, HD и D2 могут быть использованы молекулярное сито 5А при температуре жидкого азота, активный оксид алюминия, адсорбент, содержащий оксид алюминия и Сг2О3 или оксид алюминия и Fe2O3. Газами-носителями служат гелий и неон.

Анализ водорода, дейтерия и трития проводят на низкотемпературных колонках с молекулярным ситом, а также на колонке с палладиевой чернью, нанесенной на асбест. Разделение смеси дейтероводорода и спиновых изомеров 'водорода и дейтерия осуществили Монке и Зафферт [232]. Они использовали стеклянную капиллярную колонку с внутренним диаметром 0,27 мм, обработанную водным раствором аммиака и кондиционированную при 170 °С в течение 70 ч. Длина колонки 80 м, температура разделения —196 °С, расход газа-носителя (неона) см3/мин, детектор — микрокатарометр.

**Разделение изотопов**

Ряд работ посвящен разделению изотопов других элементов: неона, азота, кислорода, криптона и ксенона.

Стоит немного сказать о трудноразделяемых парах. Применение молекулярных сит разрешило проблему разделения смеси кислорода и азота. Для разделения такой смеси достаточно иметь колонку длиной 1—2 м, термостатированную при комнатной или повышенной температуре. При использовании в качестве сорбента угля или силикагеля необходимо применять длинные колонки и работать при низких температурах. Разработана методика разделения смеси кислорода и азота на колонке с силиконовым маслом на хромосорбе, однако необходимая длина сорбционного слоя достигает в этом случае 15м. При —78 °С неподвижными фазами могут служить гептан и ацетон.

Смесь кислорода и аргона хроматографируют либо на длинных колонках с молекулярным ситом 5А, либо на коротких, но при температурах (—72) — (—80) °С, газ-носитель —- гелий или водород. При использовании колонок длиной 1—3 м целесооб-, разно применять дифференцирующий усилитель, тогда анализ можно проводить при комнатной или повышенной температуре.

Гемоглобин крови, нанесенный на твердый носитель, также обеспечивает отделение кислорода от других газов, в частности аргона и азота. При — 78 °С в качестве адсорбента можно использовать порапак Q.

Палладий, растворяющий водород, позволяет отделить его от гелия.

Сложные смеси. Как уже отмечалось, адсорбентами, наиболее пригодными для анализа легких газов, являются молекулярные сита и пористые полимеры. Представляет интерес метод, разработанный Берри, в котором была использована колонка длиной 1,2 м с внутренним диаметром 5мм, заполненная молекулярным ситом 5А, активированным при 400 °С; аргоновый ионизационный детектор с тритиевым источником и в качестве газа-носителя — чистый гелий (99,999%).

Задача усложняется, если анализируемая смесь содержит диоксид углерода, который очень сильно адсорбируется молекулярным ситом. При этом рекомендуется либо программирование температуры до 300 °С, либо колонки с пористыми полимерами.

**Углеводороды**

В литературе, посвященной хроматографическому разделению веществ, наиболее широко представлены методы анализа углеводородов. Общие проблемы выбора сорбентов, схем анализа, методов идентификации компонентов рассмотрены, как правило, на примере углеводородных систем. Это связано не только и не столько с тем, что молекулы углеводородов наиболее просты по строению, а в основном определяется широким распространением их, что делает разработанные аналитические приемы универсальными. Особенности газовой хроматографии углеводородов подробно описаны в литературе, поэтому в настоящем разделе мы лишь кратко остановимся на некоторых методиках.

Углеводороды C1—С5. Анализ легких углеводородов (C1— С3), необходимый при определении состава топлива, сырья для нефтехимического синтеза и многих других систем, можно проводить как газо-адсорбционным, так и газожидкостным методами.

Смеси перманентных газов с легкими углеводородами анализируют либо по двухступенчатой схеме, либо при программировании температуры.

**Методы изучениях углеводородов**

Хотелось бы немного сказать о первых изучениях смесей углеводородов. Для анализа смесей углеводородов С3—С5 широкое применение в 60-х годах получили трепел Зикеевского карьера и инзенский кирпич с нанесенным на него дибутиратом триэти-ленгликоля. Но так как первый из этих сорбентов не разделяет пару дивинил — трансбутен-2, а на другом изобутен и бутен-1 элюируются одновременно, целесообразно применять составную колонку. Разделение смеси всех обычно встречающихся углеводородов C1—C5 рекомендуется проводить на приборе с тремя колонками, первая из которых заполнена носителем, пропитанным дибутиратом тризтиленгликоля, а вторая и третья — соответственно модифицированными оксидом алюминия (или силикагелем) и трепелом Зикеевского карьера. Анализ проводят так, что при последовательном соединении первой и второй колонок разделяются углеводороды Q—Cs, а при соединении первой и третьей колонок:— более тяжелые углеводороды. Более современные методы предусматривают применение колонок с пористыми полимерами.

Цвеянович разработал методику анализа смеси водорода, кислорода, азота, оксида и диоксида углерода, сероводорода и углеводородов до генсана включительно на колонке из трех секций: первая — длиной 0,75м, с 30% сквалана на хромосорбе; вторая — длиной 9м, с 35% адипонитрила на хромо-сорбе; третья — длиной 0,9м, с молекулярным ситом 5А, прокаленным при 500 °С в течение 4 ч. Детектором служил ката-рометр. Разделение проводили при 28 СС. Вначале все колонки соединяли последовательно (расход гелия 36 см3/мин). Появление на хроматограмме пика водорода 1 свидетельствовало о том, что кислород 2, азот 3, метан 4 и оксид углерода 5 перешли из второй колонки в третью. В этот момент колонку с молекулярным ситом отключали (расход гелия 41 см3/мин), и детектор начинал фиксировать углеводороды, элюируемые из второй колонки. После выхода 2-метилбутена-2 систему переключали на обратную продувку и тяжелые углеводороды регистрировали в виде одного пика. Затем колонки вновь соединяли последовательно и выделяли легкие газы, оставшиеся в колонке с молекулярным ситом.

Разработаны многочисленные модификации этого метода, в которых предусматривается также использование пористых полимеров. На рис. 7.4 приведена полученная на колонке длиной 3,6 м с порапаком R при 100 °С хроматограмма смеси, включающей наряду с углеводородами Cj—Сз диоксид углерода и водяные пары. Продолжительность анализа при расходе гелия 50 см3/мин составляла 7 мин.

**Смеси типа бензинов**

Анализ на капиллярных колонках дает возможность достаточно детально определить индивидуальный состав бензиновых фракций. В качестве неподвижных фаз обычно используют сквалан, апиезон, октадецен-1, фталаты, вакуумную смазку и др. (рис. 7.5). При этом эффективность колонки должна составлять не менее 100 000—300 000 теоретических тарелок.

Описанные в литературе методики обеспечивают определение состава бензинов прямой перегонки и крекинга, выкипающих до 150, 175—180 и 200 °С, путем последовательных анализов при 2—3 различных температурах на колонках с двумя различными неподвижными фазами либо при программировании температуры.

**Ароматические углеводороды**

Для разделения изомерных ксилолов, этилтолуолов и других ароматических углеводородов на насадочных колонках в качестве неподвижных фаз целесообразно использовать либо органические производные бентонитов (бентоны), либо жидкие кристаллы. Как показано Мортимером и Джентом, для разделения ж- и я-ксилолов с чистотой фракции 99,9% на колонке со скваланом (отношение приведенных удерживаемых объемов при 78 °С равно 1,01.5) требуется колонка эффективностью 100 000 теоретических тарелок. На колонке с 7,8-бензохинолином (отношение приведенных удерживаемых объемов 1,070) необходимая эффективность составляет уже 8500 теоретических тарелок. В то же время эффективность колонки с бентоном-34 может составлять лишь 800 теоретических тарелок (отношение приведенных удерживаемых объемов при 70 °С равно 1,265).

К недостаткам бентона следует отнести сильное удерживание ж-ксилола, которое приводит к плохому отделению его от о-ксилола. Поэтому Мортимер и Джент использовали смесь бентона с силиконовым маслом.

**Кислородоседержащие соединения**

Особенности хроматографичеокого анализа кислородсодержащих соединений вытекают из особенностей строения их молекул. Поскольку в большинстве случаев кислородсодержащие соединения сильно полярны, особое внимание следует обращать на подготовку твердого носителя. Так как обычно анализируемые смеси кислородсодержащих соединений состоят из веществ различной структуры, для их разделения чаще всего используют полярные неподвижные фазы. Для этой цели применяют также пористые полимеры.

**Вода**

Размытие пика воды вследствие высокой полярности ее молекул приводит к наложению этого пика на пики других компонентов анализируемой смеси и затрудняет количественные определения. Кроме того, при использовании в качестве детектора катарометра, а в. качестве газа-носителя — азота или воздуха пик воды записывается,по одну сторону от нулевой линии, а пики других веществ — по другую.

Если нет необходимости в непосредственном определении содержания воды, то целесообразно применять пламенно-ионизационный детектор (так,.в частности, анализируют сточные воды промышленных предприятий). При этом хорошие результаты получаются при использовании водяного пара в качестве элюента. Следует иметь в виду, что вопреки многочисленным указаниям, имеющимся в литературе, пламенно-ионизационный детектор нельзя считать совершенно нечувствительным к воде. Используя соответствующие приемы, с помощью этого детектора можно определить даже малые концентрации воды.

Обычно воду определяют либо непосредственно (используя полярные неподвижные жидкости или адсорбент типа угольных молекулярных сит), либо после химических превращений. Так, Найт и Вайс [246] в качестве реактора установили перед колонкой U-образную трубку длиной 0,3 м, заполненную измельченным (0,6—0,85 мм) карбидом кальция. В результате взаимодействия воды с карбидом кальция образуется ацетилен, который, отделяясь в колонке от других компонентов анализируемой смеси, регистрируется пламенно-ионизационным детектором (предел обнаружения может достигать 3-10~4%).

Карбидом кальция можно заполнять и начальную секцию колонки. В литературе описаны и другие реакционно-хроматографические методики определения воды. По-видимому, непосредственное определение воды (при условии достаточной чувствительности катарометра) более надежно. Чаще всего используют колонки с пористыми полимерами (порапаком Q, полисорбом-1). На колонке с порапаком Q вода элюируется перед пропаном, на колонке с угольным молекулярным ситом — перед метаном.

**Спирты**

Особенностью хроматографического разделения низших жирных спиртов на колонках с полярными неподвижными фазами является инверсия порядка элюирования метанола, этанола, изопропанола и изобутанола. Так, для разделения смеси спиртов C1—С5 использовали колонку с 27% триэтаноламина на хромосорбе. Температура опыта составляла 84 °С, расход гелия 90 см3/мин. На колонках с графитированной сажей или неполярными пористыми полимерами инверсии порядка элюирования не наблюдается.

Спирты до С2о разделяли на колонке с силиконовым эластомером при программировании температуры от 50 до 300 °С. Смесь парафинов и спиртов до С2о также разделяли при программировании температуры от 55 до 250 °С (длина колонки 1,5 м, сорбент — 0,5% карбовакса 20 М на стеклянных шариках).

Хорошие результаты при разделении спиртов получаются на колонках с жидкими кристаллами. Так, с помощью 2-циан-5-фенилпиримидина достигается разделение изоамиловых спиртов (оптически активной и неактивной форм). Смесь нормальных и изоспиртов разделяется на колонках с метоксиэтокси-азоксибензолом и другими азоксиэфирами.

**Альдегиды и кетоны**

Наиболее сложная задача — определение формальдегида в водных растворах и газовой фазе. Для этой цели успешно используют полярные пористые полимеры (полисорб N, хромосорбы 105 и 107). Селективностью к карбонильным соединениям обладают фторированные силоксаны, которые можно использовать для отделения альдегидов и ке-тонов от спиртов.

Кислоты и эфиры. Жирные кислоты можно определить либо непосредственно, либо в виде эфиров. В первом случае следует предотвращать образование водородных связей между разделяемыми веществами и твердым носителем, обусловливающих асимметрию пиков.

Еще Джеймс и Мартин для разделения кислот до Q2 использовали силиконовое масло DC-550 на кизельгуре с добавкой стеариновой кислоты. Гривняк, работая с капиллярными колонками из нержавеющей стали, добавлял к неподвижной жидкости фосфорную кислоту. Это позволило получить симметричные пики свободных жирных кислот и фенолов; в первом случае неподвижной жидкостью служил трикрезил-фосфат, во втором — дидецилфталат.

Один из методов этерификации кислот описан Герке и Го-эрлицем. В колбу помещают 25 см3 дистиллированной воды и 500 мг кислот или их калиевых солей. Кислоты титруют водным раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина. Колбу нагревают на водяной бане; для растворения солей в колбу добавляют этиловый спирт и затем нитрат серебра. После удаления воды (в вакууме) в колбу добавляют 0,5 г песка и раствор 0,5 мл метилиодида в 5 мл лентана. Содержимое колбы перемешивают магнитной мешалкой 30 мин и выдерживают в атмосфере инертного газа 8 ч. Для проведения этерификации можно использовать также диазометан, 2,2-диметоксипропан или метиловый спирт.

Детальные исследования удерживания моно- и дикарбоновых жирных кислот и их метиловых эфиров проводили на колонках с различными неподвижными фазами (атшезоном L, карбоваксом 20М, тритоном Х-305). При этом выявлены закономерности, связанные с четно-нечетным эффектом.

Насадочные и капиллярные колонки с метоксиэтокси-азоксибензолом азоксифенетолом использовали для анализа смесей различных жирных кислот, их эфиров и других кислородсодержащих соединений. Метиловые эфиры ароматических кислот разделялись на колонках с жидкокристаллическим бис-фенетидилтерефталевым альдегидом.

В литературе описаны хроматографические методы определения различных высококипящих кислородных соединений в биологических объектах, причем наибольшее значение, по-видимому, имеет анализ стероидов, который после предварительной подготовки (гидролиз, этерификация и т.д.) осуществляется на колонках с силиконами при 200—275 °С. Обычно стероиды анализируют в виде триметилсилиловых эфиров, получаемых путем реакции с бис-триметилсилилацетамидом, бис-триметилсилилтрифторацетамидом или с другими подобными реагентами.

**Азотосодержащие соединения**

Детальное рассмотрение методов хроматографического анализа азотсодержащих соединений, главным образом содержащих аминные группы, дано в монографии.

При анализе азотсодержащих соединений следует обращать особое внимание на подготовку твердого носителя. Для разделения используют как неполярные (апиезон, сквалан и др.) и слабополярные (силиконы различного строения), так и полярные неподвижные фазы (полиэтиленгликоли и др.).

Широко распространен анализ аминосоединений в виде производных (триметилсилильных эфиров, ацетамидов, трифтор-ацетамидов, оснований Шиффа и др.).

При разделении аммиака и аминов были использованы смеси полярных жидкостей (тетрагидроксиэтилэтилендиамина и тетраэтиленпентамина). Порядок элюирования следующий: триметиламин, аммиак, диметиламин, метиламин, этиламин, триэтиламин, я-пропиламин, ди-я-яропиламин. Этот порядок обусловлен образованием сильных водородных связей между сорбентом и низшими первичными и вторичными аминами.

Оксиды азота в смеси с азотом и оксидами углерода определяли Марвилле и Траншан, использовавшие колонку длиной 3,5 м, заполненную силикагелем, при 0°С и —30 °С. Благодаря предварительному выдерживанию адсорбента при 600 °С в течение 4 ч и разделению при низких температурах были получены практически симметричные пики. Для анализа оксидов азота используют также.пористые полимеры.

**Серосодержащие соединения**

Основные особенности и конкретные методики анализа сернистых соединений детально описаны в литературе. Эти методики применяют главным образом для исследования серосодержащих соединений в нефтяном газе, нефти и продуктах их переработки. При анализе низкомолекулярных серосодержащих соединений наряду с катарометром используют высокочувствительные детекторы, из которых наиболее популярен пламенно-фотометрический (основанный на измерении хемилю-минесценции образующихся при сгорании серосодержащих соединений групп S2). Он обеспечивает нижний предел обнаружения 10~6—10~7% и является селективным к сере. Кроме того, селективность к сере показывают микрокулонометрический, электронозахватный и электрокондуктомет-рический детекторы. В качестве сорбентов обычно используют полярные неподвижные фазы, нанесенные на тщательно дезактивированный твердый носитель или пористые полимеры.

Сводка данных по удерживанию большого числа серосодержащих соединений на капиллярных колонках приведена в работе. Эти данные служили для идентификации компонентов, обусловливающих запах пищевых продуктов.

**Галогенсодержащие соединения**

При анализе галогенсодержащих соединений следует учитывать возможность коррозии аппаратуры. Поэтому дозатор, детектор и другие части прибора изготовляют из некорродирующегося материала, часто из стекла. Необходимо также предотвратить взаимодействие хлОра, хлороводорода или других разделяемых веществ с твердым носителем и нитью катарометра.

Для анализа смеси хлора, хлороводорода, хлорциаяа и других соединений использовали стеклянные колонки и катарометр с платиновыми нитями, покрытыми слоем стекла, неподвижные фазы — 5% политрифтор-монохлорэтилена и хлорированного дифенила на галопорте. Предусмотрена тщательная осушка газа-носителя (водорода) для предотвращения образования раствора хлороводородной кислоты.

Основным селективным детектором для анализа галогенсодержащих соединений является электронозахватный. Газовую хроматографию широко используют для анализа хлорированных пестицидов, в частности для определения их содержания в окружающей среде. Наряду с электронозахватным применяют микрокулонометрический детектор.

**Фосфоросодержащие соединения**

Хроматографические методы анализа соединений фосфора описаны в обзорах. Повышенная реакционная способность многих фосфорных соединений вызывает необходимость тщательного подбора материала аппаратуры, а также твердых носителей и детектирующих систем. Рекомендуется использовать стеклянные колонки (хотя для анализа ряда систем применяли колонки из нержавеющей стали). Из детекторов используют катарометр, пламенно-ионизационный детектор, а также детекторы, имеющие повышенную чувствительность к фосфору, — электронозахватный, термоионный, микрокулонометри-ческий и пламенно-фотометрический. Катарометры (даже изготовленные из боросиликатного стекла с танталовыми нитями) и горелки пламенно-ионизационного детектора с кварцевым наконечником обычно приходится периодически очищать от продуктов превращения анализируемых веществ путем промывки растворителями.

При работе с микрокулонометрическим детектором необходимо предварительное гидрирование фосфорных соединений до фосфина (в кварцевой печи), далее фосфин титруют в ячейке с серебряными электродами. Поскольку одновременно происходит гидрирование серы и хлора, для обеспечения селективности по фосфору между печью и детектором устанавливают патрон с оксидом алюминия или силикагелем.

Из органических соединений фосфора анализировали смеси фосфинов, фосфитов, фосфатов, фосфонатов и фосфонитов, основными неподвижными фазами при этом являлись силиконы, апиезоны, в некоторых случаях — полиэфиры. Лучшие результаты при анализе указанных групп соединений были получены на колонке с силиконом.

Большое значение имеет хроматографический анализ фосфорсодержащих пестицидов, особенно их остатков в биологических объектах. Для анализа обычно используют термоионный детектор. Для определения остаточных пестицидов в экстрактах, полученных из лука, салата и других продуктов, был применен пламенно-фотометрический детектор. При попадании в пламя горелки соединений серы или фосфора пламя несколько удлиняется, излучаемый пучок света через зеркало, фильтр и фотоумножитель преобразуется в соответствующий сигнал. В обычных условиях фотоэмиссия экранируется соответствующим цилиндром и, таким образом, свет попадает на фотоумножитель только при удлинении пламени. Для анализа соединений фосфора используют фильтр с максимумом пропускания 526 нм, а при анализе серосодержащих соединений — с максимумом пропускания 394 нм. Рекомендуется система, включающая три параллельно работающие микрогорелки, которые могут служить для детектирования фосфора, серы, а также для обычного пламенно-ионизационного детектирования остальных веществ.

**Другие соединения**

Выдающиеся успехи, достигнутые в области применения газовой хроматографии для анализа углеводородов и их производных, послужили стимулом для использования этого метода в химии элементорганических и неорганических веществ. Выше уже указывалось на перспективность использования электроно-захватного детектора для определения алкилсвинца в бензинах. Существует несколько методик анализа смесей тетраметил-, триметилэтил-, диметилдиэтил-, метилтриэтил- и тетраэтилпро-изводных свинца. Одна из трудностей, возникающих при проведении такого анализа, связана с присутствием в стандартных антидетонаторах галогенсодержащих соединений. Для их удаления одну из секций колонки заполняют сорбентом, в состав которого входит нитрат серебра. Так, в работе использовали колонку диаметром 6мм, состоящую из двух секций: первая длиной 3м с 10% 1,2,3-трис-р-цианэтоксипропана на обработанном гексаметилдисилазаном хромосорбе W и вторая секция длиной 0,15 м с 20% раствора нитрата серебра в карбо-ваксе 400 на обработанном 8% КОН хромосорбе W. Хромато-грамма, полученная при 72 °С и расходе азота 27 см3/мин, приведена на рис. 7.10. Продолжительность анализа составляла около 10 мин.

В работах использовали пламенно-фотометрический детектор (измерение термоэмиссии при длине волны 406 нм); нижний предел обнаружения составлял 5-10~3% (масс.) (чувствительность в 800 раз выше, чем к углеводородам).

Авторы работы детально рассмотрели возможности прямого хроматографичеокого анализа нестабильных и реакци-онноспособных соединений (легко подвергающихся гидролизу, окислению, термическим и каталитическим превращениям). Выработаны рекомендации по подбору сорбентов, их дезактивации, установлены требования к чистоте газов-носителей (влажности, содержанию кислорода), материалу аппаратуры и системам детектирования, а также к максимальной продолжительности элюирования. Это послужило основой для разработки конкретных методик определения агрессивных неорганических газов (галогенов, хлороводорода, фторидов серы, урана и т. д.), хлор-. силанов и органохлорсиланов, гидридов бора и других элементов, бор- и алюминийалкилоов, а также органических пероксидов и гидропероксидов.

Детально разработаны методы анализа летучих хелатов металлов (комплексов с ацетилацетоном, три- и гексафторацетил-ацетоном и т. д.). Одним из таких методов, в частности, определяли бериллий, хром и.алюминий. Предел обнаружения для электронозахватного детектора по хрому составлял 2-10-9мг.

Некоторые исследователи определяли гидриды различных элементов с использованием химических реакций.

Применение пламенно-фотометрического и других высокочувствительных детекторов позволяет использовать газовую хроматографию для анализа гидридов высокой степени чистоты (предел обнаружения 10~5—10-6%).

Представляет интерес использование в качестве неподвижных фаз (для анализа хлоридов различных металлов) расплавов неорганических солей, что позволяет проводить разделение при высоких температурах, не опасаясь испарения фазы.

Анализ сплавов различных металлов проводили при температурах до 1350 °С на специальном приборе с диафрагменным детектором.

В заключение стоит, что если давление пара анализируемых веществ настолько ничтожно, что анализ даже при использовании очень слабых адсорбентов или малых количеств непо-двизкной жидкости невозможен, то можно использовать либо высокие давления, либо пиролитическую хроматографию, либо, наконец, обращенную хроматографию, когда исследуемая смесь служит неподвижной фазой, и определяют элюционные характеристики эталонных сорбатов. Эти методы применяют при исследовании полимеров, нефтяных остатков и других веществ. Разумеется, весьма эффективным методом исследования таких объектов является жидкостная хроматография.

**Список используемой литературы**

1. «Хроматография» Винарский В. А., 2004г.

2. «Химия» Никольский А.Б., Суворов А.В., 2001г.

3. «Автоматический хроматографический анализ» Гуревич А.Л., Русинов Л.А., Сягаев Н.А., 2001г.