Министерство образования и науки Украины

# Реферат

по теме

Влияние природы газа-носителя и его параметров на качество разделения веществ в газовой хроматографии

**Содержание**

Введение

Основные требования к газу-носителю

Особенности основных газов-носителей

Газовая хроматография с применением паров

Неподвижная жидкость

Влияние неподвижной фазы

Природа неподвижной жидкости

Полярные и неполярные соединения

Образование водородной связи

Список используемой литературы

**Введение**

Рассмотрим влияние природы газа-носителя и его параметров на качество разделения веществ. Для этого, прежде всего, сформулируем требования, которые предъявляются к элюенту в газовой хроматографии. В зависимости от конкретных условий проведения процесса в качестве газа-носителя обычно используют азот, гелий, аргон, диоксид углерода, воздух, водород. Все перечисленные газы практически инертны к разделяемым веществам и сорбентам (за редкими исключениями: гидрирование олефинов при каталитическом действии стенок колонки или твердого носителя, восстановление нитрата серебра, раствор которого может использоваться в качестве неподвижной жидкости). Растворимость в неподвижных фазах всех применяемых газов ничтожна, и в этом смысле они практически равноценны. Различия начинают проявляться при повышенных давлениях, когда растворимость элюента возрастает.

**Основные требования к газу-носителю**

* Газ-носитель должен быть инертен по отношению к разделяемым веществам и сорбенту. В связи с этим не рекомендуется, например, использовать водород для элюирования ненасыщенных соединений в условиях, допускающих возможность гидрирования.
* Вязкость газа-носителя должна быть как можно меньше, чтобы поддерживался небольшой перепад давлений в колонке.
* Коэффициент диффузии компонента в газе-носителе должен иметь оптимальное значение, определяемое механизмом размытия полосы.
* Следует иметь в виду, что в ряде случаев последние два условия противоречат друг другу, и выбор элюента определяется конкретной задачей анализа.
* Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора.

Поскольку в ходе хроматографического процесса расходуется значительное количество газа-носителя, необходимо, чтобы он был вполне доступен.

* Газ-носитель должен быть взрывобезопасен; выполнение этого требования особенно важно при использовании хроматографа непосредственно на технологической установке.
* Газ-носитель должен быть достаточно чистым (это условие особенно важно при анализе примесей).

**Особенности основных газов-носителей**

Рассмотрим особенности каждого из газов-носителей.

Чистый азот доступен, и его можно использовать в хроматографах с различными детекторами. Коэффициент диффузии веществ в нем приблизительно в четыре раза меньше, чем в водороде, что позволяет получать более узкие пики, если лимитирующей стадией процесса является продольная диффузия. Азот вполне безопасен в обращении. Однако он обладает недостатками, к которым относятся значительная (по сравнению с водородом) вязкость и низкая теплопроводность, что не позволяет добиться высокой чувствительности катарометра.

Воздух особенно удобно применять непосредственно на технологических установках, где нет азотных линий. Кроме того, воздух необходим при работе на хроматографах с термохимическими и пламенными детекторами (при использовании пламенно-ионизационного детектора воздух не является газом-носителем и необходим лишь для поддержания нормального горения). Недостатки воздуха как газа-носителя аналогичны недостаткам азота. Кроме того, следует иметь в виду, что при соответствующих условиях кислород воздуха может окислять как неподвижную фазу, так и компоненты анализируемой пробы. Если чувствительные элементы катарометра обладают каталитической активностью, то может происходить сгорание элюируемых веществ, тогда детектор работает как термохимический.

Водород имеет малую вязкость, что позволяет использовать его при работе с длинными колонками (как насадочными, так и капиллярными), поскольку гидравлическое сопротивление здесь будет существенно ниже, чем при использовании других газов. Он предпочтителен в тех случаях, когда размытие полосы определяется динамической диффузией или внешнедиффузионной массопередачей. Чувствительность катарометра существенно повышается при использовании водорода вследствие высокой теплопроводности последнего. Однако взрывоопасность водорода ограничивает его использование и создает дополнительные трудности при конструировании аппаратуры. Гелий вполне безопасен, и его теплопроводность немногим меньше теплопроводности водорода. Однако ввиду сравнительно высокой стоимости этого газа его применение ограничено. К чистоте гелия, применяемого в приборе с ионизационными (гелиевыми) детекторами, предъявляют особенно жесткие требования. Аргон. Особенно вредны примеси органических веществ, кислорода, азота и воды, при содержании которых более 0,1% чувствительность ионизационного детектора существенно понижается. Вязкость аргона несколько выше вязкости азота и гелия, но, поскольку в приборах с ионизационными детекторами, как правило, установлены короткие насадочные колонки, этот недостаток практически не сказывается на эффективности.

Диоксид углерода широко использовали в те годы, когда детектором служили бюретки со щелочью. В настоящее время диоксид углерода применяют в специальных случаях, в частности при работе под давлением (в том числе в сверхкритической области). Рекомендуется применять диоксид углерода, получаемый из баллона, заполненного сухим льдом.

Наряду с перечисленными газами в качестве элюентов используют фреоны в некоторые другие вещества в сверхкритических условиях, а также водяной пар. Применение водяного пара вследствие его доступности целесообразно как в аналитической, так и в препаративной и промышленной хроматографии. Адсорбция водяного пара твердыми носителями или адсорбентами, находящимися в колонке, вызывает их модифицирование (изменение сорбционной способности), что обеспечивает получение симметричных пиков при анализе полярных веществ. Кроме того, растворимость элюента в неподвижной жидкости (или адсорбция его адсорбентом) позволяет, используя водяной пар, изменять сорбционную способность неподвижной фазы и тем самым изменять удерживание сорбатов (по сравнению с использованием обычных элюентов). Аналогично подвижная фаза приобретает «активные» функции (а не только функции транспортирующего агента) при использовании в качестве элюентов паров легких углеводородов (до Сб), этанола и других летучих веществ, причем «активные» функции связаны не только с модифицирующим влиянием на неподвижную фазу, но и с неидеальностью, которая проявляется при повышении давления. Некоторое применение нашли смешанные элюенты. Исходя из данных из уравнения, график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя а представляет собой весьма сложную кривую, особенно тогда, когда учитывается рассматриваемое ниже влияние сжимаемости газа, а также его неидеальности при повышенных давлениях. Однако если в уравнении ограничиться лишь тремя основными слагаемыми, как это сделано в классической работе Ван-Димтера и др., то зависимость И от а будет описываться гиперболой.

**Газовая хроматография с применением паров**

Газовая хроматография с применением в качестве подвижных фаз паров органических и неорганических веществ (в частности, воды) при температурах ниже критических и небольших давлениях (до 1 МПа). Этот вариант может быть назван парофазной хроматографией, роль подвижной фазы сводится здесь в основном к модифицированию сорбента (блокированию активных центров адсорбента или носителя, растворению в неподвижной жидкости). Сверхкритическая флюидная (или просто флюидная) хроматография с применением в качестве подвижных фаз раз личных растворителей при температурах и давлениях, несколько превышающих критические (обычно 5—20 МПа). Элюент обладает высокой растворяющей способностью, что позволяет увеличить летучесть анализируемых веществ по сравнению с летучестью при обычных условиях на 3—4 порядка. Плотностная хроматография, где элюентами служат газы при давлениях до 1—2 тыс. атм (100—200 МПа). Это позволяет вызвать движение по колонке веществ с молекулярной массой до 400 000 (повышение летучести на 6 порядков).

Описанные варианты предусматривают повышение плотности подвижной фазы от плотности газа до плотности жидкости и являются промежуточными между газовой и жидкостной хроматографией. Это служит основой как для разработки теории процесса, так и для соответствующих аппаратурных решений. Впервые флюидная хроматография применена в работе Клеспера и др., которые, используя в качестве подвижной фазы фреоны, при 150—170 °С и 13,3 МПа (136 атм.) добились элюирования порфиринов, которые невозможно анализировать при более высоких температурах вследствие термической нестабильности. Другие объекты, анализируемые с помощью флюидной хроматографии: полициклические ароматические углеводороды до С3о (конденсированные и полифенилы), различные олигомеры с молекулярной массой до 3386, металлоцены, эфиры фталевой кислоты до С6з и др. Элюирования смеси бензола, нафталина, фенантрена и пирена на колонке с оксидом алюминия при 213°С и 50 атм (5 МПа) (элюент — н-пентан) можно добиться за 1 мин. С применением в качестве элюента диоксида углерода на стандартном жидкостном хроматографе (при небольшой модификации) были разработаны методики определения олеиновых и. ароматических углеводородов в бензинах, диглицеридов растительных масел. Путем изменения плотности элюента регулированием температуры в пределах 32—70 °С или давления от 11,8 до 27,5 МПа (от 120 до 280 атм.) удавалось изменять порядок элюирования сорбатов (олефинов) от характерного для газовой хроматографии до характерного для жидкостной хроматографии.

Разработаны варианты капиллярной флюидной хроматографии, флюидной хромато-масс-спектрометрии, флюидной хроматографии с программированием давления и потока, а также препаративной флюидной хроматографии. Используют пламенно-ионизационный, термоионный, пламенно-фотометрический, рефрактометрический, инфракрасный и ультрафиолетовый детекторы. Объектами исследования служили нефтяные остатки, олигомеры и полимеры, полиароматические углеводороды и их нитропроизводные, полиглицериды, полисахариды, красители, оптические изомеры производных аминокислот, металлоорганические соединения и т. д.

**Неподвижная жидкость**

Природа неподвижной жидкости является тем основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки и отношение времен удерживания максимумов их зон. Кроме того, влияние неподвижной жидкости распространяется и на характер размытия хроматографических зон. Возможность управления селективностью колонки — одно из важнейших преимуществ хроматографии (и в первую очередь газожидкостной). Правильный выбор неподвижной фазы — основа для разделения таких «трудных» пар, как ароматические мета-пара-изомеры, цис-грамс-изомеры непредельных углеводородов и их производных, наконец, диа-стереоизомеры и оптические изомеры.

**Влияние неподвижной фазы**

Влияние природы неподвижной фазы на порядок элюирования компонентов иллюстрируют хроматограммы, приведенные на рис. 2.8. Так, смесь углеводородов С6 на колонке со скваланом элюируется в последовательности: гексен-1, н-гек-сан, бензол, циклогексан, а при использовании в качестве неподвижной жидкости полиэтиленгликольадипината первым из колонки выходит н-гексан, за ним циклогексан, гексен-1, и, наконец, бензол.

Таким образом, основным требованием, предъявляемым к неподвижной жидкости, является селективность, которая определяет способность к смещению максимумов зон индивидуальных сорбатов друг относительно друга. Если при разделении двухкомпонентной смеси задача подбора неподвижной фазы решается сравнительно просто (не учитывая особых случаев), то для многокомпонентной смеси сорбент, обеспечивающий разделение наиболее «трудной» пары, может либо вызвать взаимное наложение зон других компонентов, либо резко увеличить продолжительность анализа. Поэтому выбор неподвижной фазы должен осуществляться с учетом ее селективности, сорбционной емкости по отношению к наиболее сильно сорбирующемуся компоненту и диффузионных характеристик, определяемых вязкостью. С другой стороны, хотя в настоящее время в качестве неподвижных жидкостей используют более тысячи различных веществ, часто, если задача не является специфической, одно вещество можно заменить другим (или смесью нескольких веществ) с получением практически идентичных хроматограмм исследуемых смесей. Это позволяет исследователю решать значительное число задач с небольшим набором колонок. Неподвижная жидкость должна отвечать следующим требованиям: 1) селективность; 2) оптимальная сорбционная емкость; 3) отсутствие химического взаимодействия с разделяемым веществом, твердым носителем, стенкой колонки и газом-носителем; 4) низкое давление пара при рабочих температурах; 5) химическая стабильность в условиях применения; 6) малая вязкость; 7) отсутствие примесей; 8) доступность.

Примером нежелательного взаимодействия пробы с неподвижной фазой может служить случай анализа аминов на колонке с полиэфиром. Не следует анализировать ацетилен и его производные на колонках с растворами нитрата серебра. Может наблюдаться переэтерификация при анализе спиртов на колонке с полиэфирами.

**Природа неподвижной жидкости**

Так как уже были рассмотрены основные силы взаимодействия между молекулами растворителей и растворенных веществ, определяющие качество разделения в газо-жидкостной хроматографии. Если растворитель и сорбат (или хотя бы один из них) неполярны, то решающую роль играют силы дисперсионного взаимодействия. В пределах групп сорбатов близкого строения эти силы, как правило, больше для веществ с более высокой температурой кипения. При разделении как углеводородов, так и сорбатов, включающих гетероатомы на колонках с неполярными неподвижными фазами ненасыщенные соединения элюируются раньше, чем насыщенные с таким же числом углеродных атомов в молекулах, причем rpawc-изомеры, как правило, имеют величины удерживания несколько большие, чем цис-изомеры. Это же относится и к изомерам нафтеновой структуры. Сорбаты с разветвленным углеродным скелетом элюируются раньше соответствующих сорбатов нормального строения, причем увеличение степени разветвления влечет за собой уменьшение удерживания. Это справедливо, как правило, не только для случая неполярных неподвижных фаз. При выборе неподвижной фазы следует учитывать, что неполярные вещества обычно лучше разделяются на колонках с неполярными неподвижными фазами (применено правило «подобное растворяет подобное»), обеспечивается необходимая сорбционная емкость, а также разность сорбционных емкостей для разделяемых веществ (и возможность получения достаточно симметричных пиков). Такие неподвижные фазы, как нормальные парафины (в жидком состоянии), изомерный углеводород сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан), апиезоновые смазки, нефтяные масла, широко применяют при анализе нефтепродуктов и других углеводородных смесей, когда требуется элюировать компоненты в основном в порядке увеличения температур кипения. Практически аналогичные результаты получаются на колонках со слабополярными фазами, например различными силиконовыми маслами (с углеводородными заместителями), эфирами фталевой, себациновой и других кислот, полифениловыми эфирами.

**Полярные и неполярные соединения**

Интересно отметить, что при разделении на неполярных неподвижных фазах полярные соединения элюируются раньше парафинов с такими же температурами кипения. На различии «антиполярности» компонентов анализируемой смеси основано разделение различных типов кислородсодержащих соединений. Именно благодаря этому удается разделить спирты и альдегиды и дополнить принцип «подобное растворяет подобное» словами: «а противоположное разделяет». Такой эффект связан со сравнительно малой сорбционной емкостью неполярных неподвижных фаз по отношению к полярным сорбатам. Если в чистом состоянии сравнительно низкое давление пара полярных соединений обусловлено ассоциацией молекул в жидкости, то в разбавленном растворе неполярной неподвижной фазы (когда взаимодействием между молекулами сорбата можно пренебречь), поскольку здесь действуют лишь дисперсионные силы сорбат — растворитель, парциальное давление сорбата резко возрастает, что ведет к уменьшению времени удерживания. Так, на колонке с н-гептадеканом пик этиленгликоля, имеющего температуру кипения 197,2 °С, регистрируется между пиками н-гексана и н-гептана, кипящих соответственно при 68,7 и 98,4 °С (такие анализы следует проводить при очень малых пробах, поскольку имеется опасность получения асимметричных пиков).

Разумеется, для селективного отделения соединений с функциональными группами от неполярных соединений (например, насыщенных углеводородов) используют колонки с различными полярными неподвижными фазами, причем наибольшей селективностью обладают цианэтилированные производные, вступающие с сорбатами в различные виды молекулярных взаимодействий, включая донорно-акцепторное, диполь-дипольное, водородную связь. Селективное удерживание ненасыщенных углеводородов и их производных (по сравнению с насыщенными) полярными неподвижными фазами обусловлено действием индукционных сил (хотя имеется также и донорно-акцепторное взаимодействие). Это же относится и к удерживанию ароматических углеводородов. Интересным примером влияния индукционных сил на разделение сорбатов является хроматографический анализ смеси тнофена и диэтилсульфида на колонке с трикрезилфосфатом. Температура кипения и дипольный момент диэтилсульфида больше, чем тиофена, однако вследствие сильной поляризации молекул тиофена, имеющих ароматический характер, он элюируется после диэтилсульфида. Естественно, что на колонке с неполярной неподвижной фазой наблюдается обратный порядок выхода компонентов.

**Образование водородной связи**

Особенно сильное влияние на качество разделения сорбатов оказывает способность к образованию водородной связи. Так, свойство глицерина образовывать сильную водородную связь с водой позволяет использовать его для разделения смесей, содержащих воду. Разделение первичных, вторичных и третичных аминов на полиэтиленоксиде объясняется различной способностью аминов образовывать водородные связи с неподвижной фазой. Например, третичные амины совсем не образуют водородных связей с полиэтиленоксидом, поэтому удерживаемые объемы третичных аминов минимальны. Доля водородной связи в общей энергии взаимодействия веществ уменьшается по мере роста их молекулярной массы. Поэтому, например, при разделении спиртов на колонках с диглицерином, полиэтиленгликолями, полиэфирной смолой этанол может элюироваться перед метанолом (изомерные спирты С3 и даже С4 могут элюироваться еще раньше)\*. Фторзамещенные силоксаны обеспечивают преимущественное удерживание сорбатов с карбонильными группами (альдегидов и кетонов) по сравнению с сорбатами, имеющими карбоксильные группы.

При хроматографическом разделении смесей можно использовать также неподвижные фазы, образующие с разделяемыми компонентами комплексные соединения различной стабильности. Так, при разделении непредельных углеводородов широко используют растворы нитрата серебра, а для разделения аминов — соли жирных кислот. Для селективного разделения ароматических изомеров распространение нашли вещества, находящиеся (в определенном интервале температур) в жидкокристаллическом состоянии. Так, л,п'-метоксиэтоксиазоксибензол обеспечивает отношение приведенных времен удерживания пара- и лгега-ксилолов до 1,13.

Рассмотрим основные количественные закономерности селективного разделения веществ методом газожидкостной хроматографии. В зависимости от объекта исследования селективность можно рассматривать в трех аспектах: 1) селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов, например близко-кипящих изомеров; 2) селективность как способность к разделению компонентов одного гомологического ряда; 3) селективность как способность к разделению компонентов двух или нескольких гомологических рядов.

**Список используемой литературы**

1. «Введение в хроматографию» Айвазов Б.В., 2001г.

2. «Справочник по аналитической химии» Лурье Ю.Ю., 2002г.

3. «Высокоэффективные хроматографические процессы» Руденко Б.А. Руденко Г.И., 2003г.

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