

## *Газовая хроматография*

Газовая хроматография - метод разделения летучих соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают два вида газовой хроматографии - газотвердофазную (неподвижная фаза - твердый носитель: силикагель, уголь, оксид алюминия) и газожидкостную (неподвижная фаза - жидкость, нанесенная на инертный носитель).

Газохроматографическим методом могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых - летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т. е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется без разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют органические вещества, поэтому ГХ широко используют как серийный метод анализа органических соединений. Однако этим методом можно также определить почти все элементы периодической системы в виде летучих комплексов.

**1. Газотвердофазная хроматография.** Особенность метода газотвердофазной (газоадсорбционной) хроматографии (ГАХ) в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью и распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы, т. е. концентрирование их на поверхности раздела твердой и

газообразной фаз, происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющих электростатическую природу. Возможно образование водородной связи, причем вклад этого вида взаимодействия в удерживаемые объемы значительно уменьшается с ростом температуры. Для аналитической практики важно, чтобы при постоянной температуре количество адсорбированного вещества на поверхности  $c_s$  было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе  $c_m$ :  $c_s = k c_m$  т. е. чтобы распределение происходило в соответствии с линейной изотермой адсорбции. В этом случае каждый компонент перемещается вдоль колонки с постоянной скоростью, не зависящей от его концентрации. Разделение веществ обусловлено различной скоростью их перемещения. Поэтому в ГАХ чрезвычайно важен выбор адсорбента; площадь и природа поверхности которого обуславливают селективность (разделение) при заданной температуре. С повышением температуры уменьшаются теплота адсорбции и соответственно  $t_R$ . Это используют в практике анализа. Если разделяют соединения, сильно различающиеся по летучести при постоянной температуре, то низкокипящие вещества элюируются быстро, высококипящие имеют большее время удерживания, их пики на хроматограмме будут ниже и шире, анализ занимает много времени. Если же в процессе хроматографирования повышать температуру колонки с постоянной скоростью (программирование температуры), то близкие по ширине пики на хроматограмме будут располагаться равномерно.

В качестве адсорбентов для ГАХ в основном используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Неоднородностью поверхности активных адсорбентов обусловлены основные недостатки метода ГАХ и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул. Однако на геометрически и химически однородных макропористых адсорбентах можно проводить анализ смесей сильнополярных веществ. В последние годы выпускают адсорбенты с более или менее однородной

поверхностью, такие, как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Изотермы адсорбции таких молекул близки к линейным. Например, для разделения  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  с успехом применяют глинистые материалы. На молекулярных ситах - высокопористых природных или синтетических кристаллических материалах, все поры которых имеют примерно одинаковые размеры (0,4 - 1,5 нм), можно разделить изотопы водорода. Сорбенты, называемые порпаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb) (см. рис. 1). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами самый быстрый и удобный способ определения воды в неорганических и органических материалах, например в растворителях.

**2. Газожидкостная хроматография.** В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы, с линейностью изотермы распределения в более широкой области концентраций. Механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан на растворении их в жидкой фазе. Селективность зависит от двух факторов: упругости пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе. При этом установлено, что чем ниже температура кипения вещества, тем слабее удерживается оно в хроматографической колонке.

**Неподвижные жидкие фазы.** Для обеспечения селективности колонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки), химически инертной, должна

обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии) и при нанесении на носитель образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидроксилламины и др.).

Зная свойства неподвижной жидкой фазы и природу разделяемых веществ, можно достаточно быстро подобрать подходящую для разделения данной смеси селективную жидкую фазу. При этом следует учитывать, что время удерживания компонентов будет приемлемым для анализа, если полярности стационарной фазы и веществ анализируемой пробы близки. Для растворенных веществ с близкой полярностью порядок элюирования обычно коррелирует с температурами кипения, и если разница температур достаточно велика, возможно полное разделение. Для разделения близкокипящих веществ разной полярности используют стационарную фазу, селективно удерживающую один или несколько компонентов вследствие диполь-дипольного взаимодействия. С увеличением полярности жидкой фазы время удерживания полярных соединений возрастает.

Для равномерного нанесения жидкой фазы на твердый носитель ее смешивают с легколетучим растворителем, например эфиром. К этому раствору добавляют твердый носитель. Смесь нагревают, растворитель испаряется, жидкая фаза остается на носителе. Сухим носителем с нанесенной таким образом неподвижной жидкой фазой заполняют колонку, стараясь избежать образования пустот. Для равномерной упаковки через колонку пропускают струю газа и одновременно постукивают по колонке для уплотнения набивки. Затем до присоединения к детектору колонку нагревают до температуры на 50°C выше той, при которой ее предполагается использовать.

**Носители неподвижных жидких фаз.** Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью (20

м<sup>2</sup>/г), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромсорба, стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродный полимер). Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой. В газовой хроматографии хелатов в качестве твердого носителя чаще всего используют силанизированные белые диатомитовые носители - диатомитовый кремнезем, или кизельгур. Диатомит - это микроаморфный, содержащий воду, диоксид кремния. К таким носителям относят хромсорб W, газохром Q, хроматон N и др. Кроме того, используют стеклянные шарики и тефлон.

***Химически связанные фазы.*** Часто используют модифицированные носители, ковалентно связанные с «жидкой» фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки. Например, диатомитовый носитель обрабатывают хлорсиланом с длинноцепочечным заместителем, обладающим определенной полярностью. Химически связанная неподвижная фаза более эффективна.

***3. Области применения газовой хроматографии.*** ГХ - один из самых современных методов многокомпонентного анализа, его отличительные черты - экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т. д.). Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла - тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. При анализе сложных многокомпонентных смесей успешно применяют метод капиллярной

хроматографии, поскольку число теоретических тарелок для 100 м колонки достигает в этом случае  $(2-3) \cdot 10^5$ .

Возможности метода ГХ существенно расширяются при использовании реакционной газовой хроматографии (РГХ) вследствие того, что многие нелетучие, термически неустойчивые или агрессивные вещества непосредственно перед введением в хроматографическую колонку могут быть переведены с помощью химических реакций в другие - более летучие и устойчивые. Химические превращения осуществляют чаще на входе в хроматографическую колонку, иногда в самой колонке или на выходе из нее перед детектором. Значительно удобнее проводить превращения вне хроматографа. Недостатки метода РГХ связаны с появлением новых источников ошибок и возрастанием времени анализа.

Реакционную хроматографию часто используют при определении микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридами металлов, с карбидом кальция или металлическим натрием и др., продукты реакции (например, ацетилен) детектируются с высокой чувствительностью пламенно-ионизационным детектором. К парам воды этот детектор малочувствителен. Широко применяют химические превращения в анализе термически неустойчивых биологических смесей. Для изучения высокомолекулярных соединений (олигомеры, полимеры, каучуки, смолы и т. д.) по продуктам их разложения используют пиролитическую хроматографию. В этом методе испарение пробы заменяют пиролизом. Карбонаты металлов можно проанализировать по выделяющемуся диоксиду углерода при обработке их кислотами.

Методом газовой хроматографии можно определять металлы, переводя их в летучие хелаты. Особенно пригодны для хроматографирования хелаты 2-, 3- и 4-валентных металлов с  $\beta$ -дикетонами. ГХ используют также в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей. Метод широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических

характеристик адсорбции и теплот адсорбции, величин поверхности твердых тел, а также констант равновесия, коэффициентов активности и др.

При помощи газового хроматографа, установленного на космической станции «Венера-12», был определен состав атмосферы Венеры. Газовые хроматографы устанавливаются в жилых отсеках космических кораблей: организм человека выделяет много вредных веществ, и их накопление может привести к большим неприятностям. При превышении допустимых норм вредных веществ автоматическая система хроматографа дает команду прибору, который очищает воздух.

Термически лабильные вещества с низкой летучестью можно анализировать методом сверхкритической флюидной хроматографии. В этом методе в качестве подвижной фазы используют вещества в сверхкритическом состоянии при высоких давлении и температуре. Это могут быть диоксид углерода, н-пентан, изопропанол, диэтиловый эфир и др. Чаще применяют диоксид углерода, который легче перевести в сверхкритическое состояние, он нетоксичен, не воспламеняется, является дешевым продуктом. Преимущество этого метода - экспрессность, обусловленная тем, что вязкость и плотность фаз в сверхкритическом состоянии мала, скорость потока подвижной фазы высокая и время удерживания компонентов пробы сокращается более чем в 10 раз. Поскольку чистота флюида во много раз больше чистоты любого растворителя, методом флюидной хроматографии получают более чистые фракции, чем в ВЭЖХ. В этом методе используют капиллярные колонки длиной 10 - 15 м, спектрофото-метрический, термоионный и масс-спектрометрический детекторы.

#### ***4. Особенности газовых хроматографов.***

Остановимся на особенностях газовых хроматографов. Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки, как правило, составляет 20 - 50 мл/мин. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят специальными

инжекционными шприцами (0,5 - 20 мкл) в поток газа-носителя (в испаритель) через мембрану из силиконовой самоуплотняющейся резины. Для введения твердых проб используют специальные приспособления. Проба должна испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются, и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем, что позволяет поддерживать температуру дозатора примерно на 50°С выше, чем температура колонки.

Применяют разделительные колонки двух типов: насадочные (набивные) и капиллярные. Насадочные колонки диаметром 2 - 6 мм и длиной 0,5 - 20 м изготавливают из боросиликатного стекла, тефлона или металла. В колонки помещают стационарную фазу: в газотвердофазной хроматографии это адсорбент, а в газожидкостной хроматографии - носитель с тонким слоем жидкой фазы. Правильно подготовленную колонку можно использовать для нескольких сотен определений. Капиллярные колонки изготавливают из кварца; диаметр капилляров 0,2 - 0,5 мм, длина от 10 до 100 м.

Температура колонок определяется главным образом летучестью пробы и может изменяться в пределах от -196°С (температура кипения жидкого азота) до 350°С. Температуру колонки контролируют с точностью до нескольких десятых градуса и поддерживают постоянной с помощью термостата. Прибор дает возможность в процессе хроматографирования повышать температуру с постоянной скоростью (линейное программирование температуры).

Для регистрации веществ, элюируемых из колонки, в комплект газового хроматографа входит несколько различных детекторов. Катарометр. Пламенно-ионизационный. Электронного захвата. Термоионный. ИК-спектрометр. Масс-спектрометр.

