

Московский физико-технический институт
Департамент молекулярной и биологической физики

Физические методы исследования

Лекция 9

*Газовая хроматография
Техника и методы эксперимента*

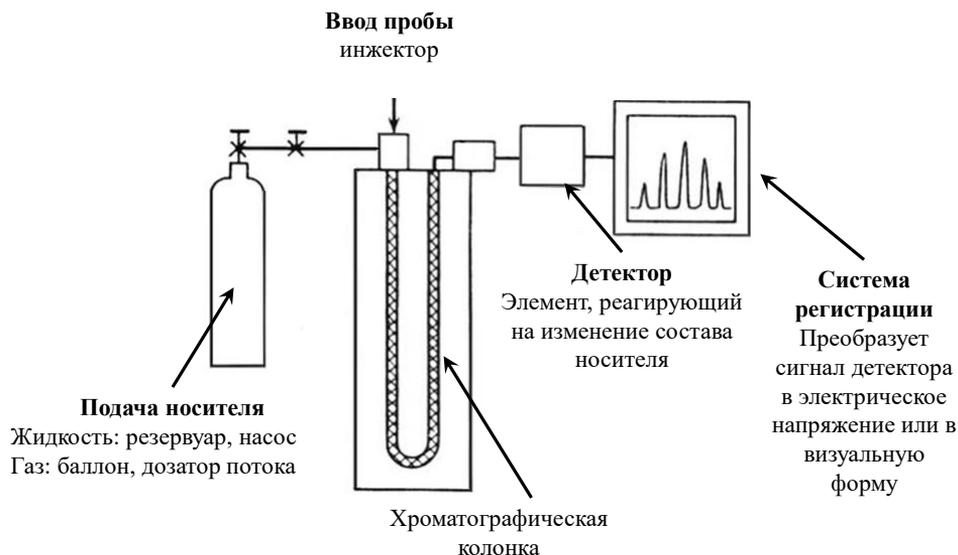
г. Долгопрудный, 13 апреля 2017г.

1

Литература

- Франкевич Е.Л. Физические методы исследования. Учебное пособие /М.: МФТИ ч.1 (1986), ч.2 (1978), ч.3 (1980).
- Д.В. Сивухин. Общий курс физики, т.2
- Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии. Под. Ред. А. Хеншен, К.-П. Хупе, Ф. Лотшпайх, В. Вельтер, М.: Мир, 1988
- Максимычев А.В. Адсорбционная газовая хроматография. Учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2009г.
- В.А. Винарский. Хроматография. Курс лекций. Минск, 2003г.
- В.Д. Ягодовский. Адсорбция. М.: Бином, 2015

Устройство хроматографа



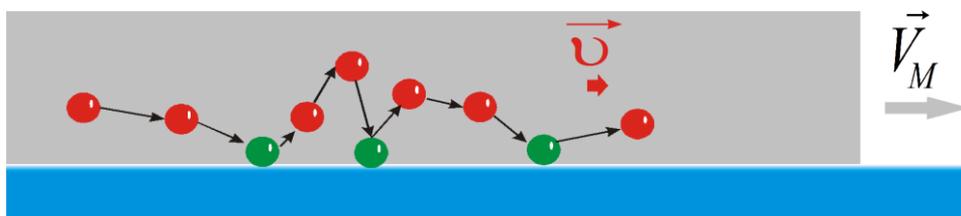
Хроматографические параметры

Закон распределения Нернста:

Вещество распределяется между двумя несмешивающимися фазами таким образом, что отношение его концентраций в обеих фазах есть величина постоянная при постоянной температуре

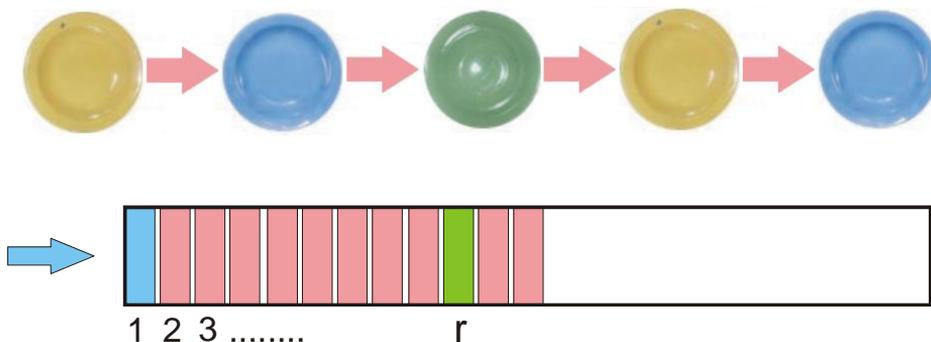
Эргодическая гипотеза:

Каждая молекула с течением времени повторяет все состояния, которые в данный момент времени имеют все молекулы ансамбля



Концепция теоретических тарелок

Теоретическая тарелка – условный участок хроматографической колонки, в пределах которого устанавливается равновесие частиц между подвижной и неподвижной фазами.



Физическая трактовка биномиального распределения

Расстояние (номер теоретической тарелки) →

Время (число объемов газа-носителя) ↓

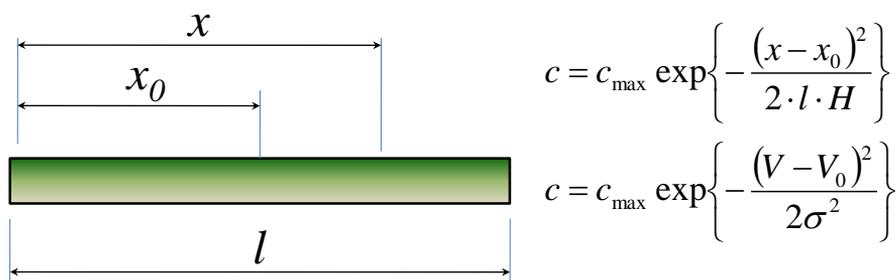
$(1-p)$			
$p(1-p)$	p^2		
$p^2(1-p)$	$2p^3$	p^3	
$p^3(1-p)$	$3p^4$	$3p^3(1-p)$	p^4

P – вероятность
 r – номер тарелки
 n – номер (число) порций газа-носителя

$$P(r, n) = \frac{(n-1)!}{(r-1)! (n-r)!} p^r (1-p)^{n-r}$$

$n \gg r \gg 1$
 $n! = (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$

$$P(r, n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \exp\left(-\frac{(pn-r)^2}{2r}\right)$$



σ – ½ ширины при
H – ВЭТТ

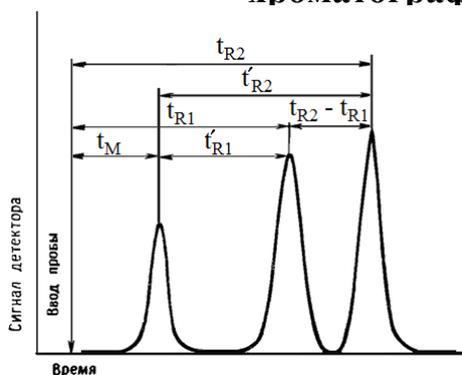
$$\frac{C_{\max}}{C} = \sqrt{e}$$

$$n = \frac{l}{H}$$

$$H = \frac{\sigma^2}{l}$$

$$n = \left(\frac{l}{\sigma}\right)^2$$

Определение положения хроматографических пиков



$$t_R = t_M + t'_R$$

$$k = \frac{t'_R}{t_M} \quad \text{- Коэффициент извлечения компонента}$$

$$\frac{V_X}{V_M} = \frac{1}{k+1}$$

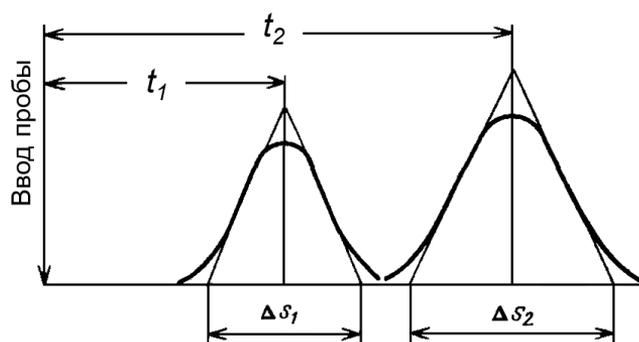
$$t_{R2} - t_{R1} = t_M (k_2 - k_1)$$

$$V_M = \frac{l}{t_M}$$

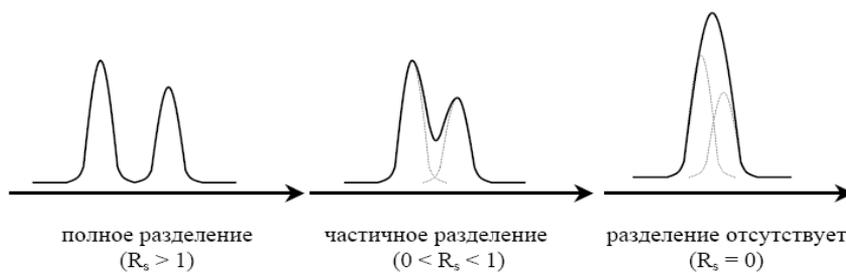
$$t_{R2} - t_{R1} = \frac{1}{V} (k_2 - k_1) l$$

Разрешение пиков

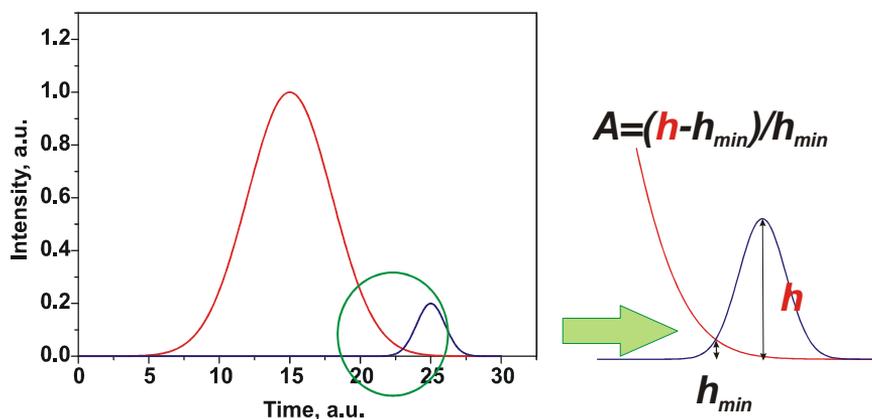
$$R = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{\Delta s_1 + \Delta s_2}$$



При полном разрешении $R_s = 1$

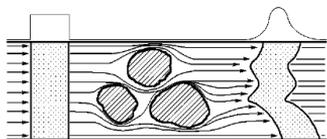


Разрешение пиков разной ВЫСОТЫ

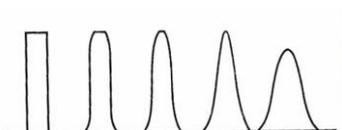
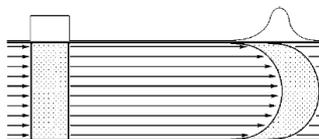


Уравнение движения хроматографической зоны

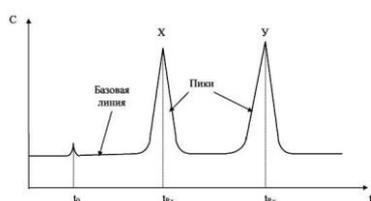
«Вихревая» диффузия



«Тейлоровская» диффузия



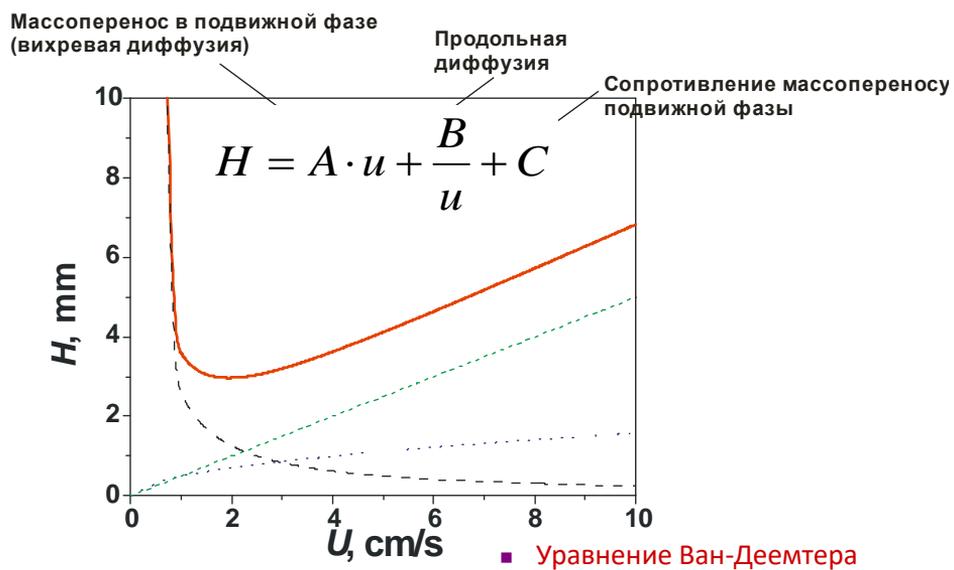
Последовательные этапы деформации
хроматографической зоны конечной ширины
в ходе ее миграции по колонке



$$C = C_{\max} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

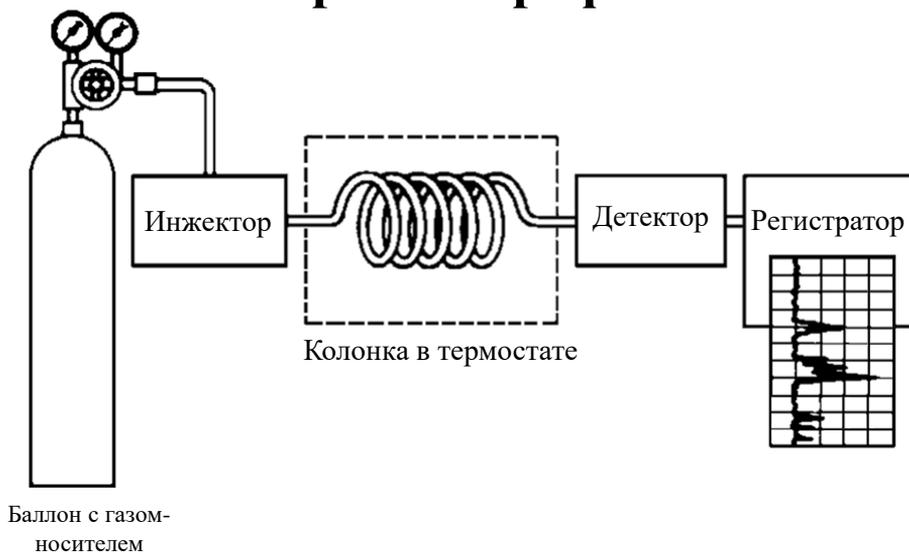
$$\sigma - \frac{1}{2} \text{ ширины при } \frac{C_{\max}}{C} = \sqrt{e}$$

Кинетическая теория хроматографии

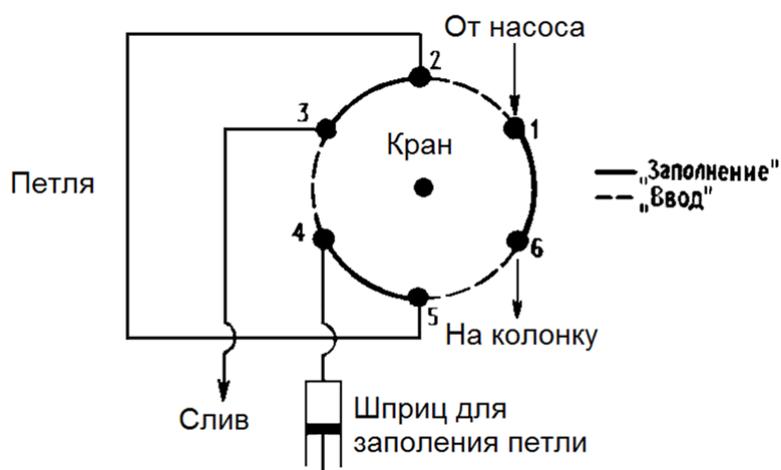


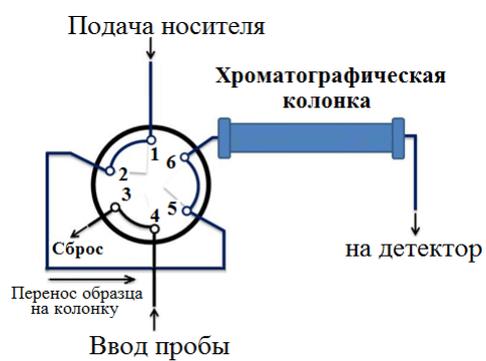
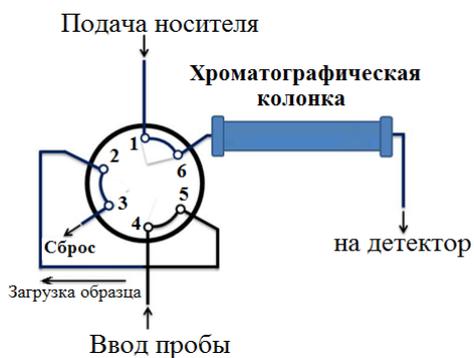
Устройство хроматографических систем в газовой хроматографии

Устройство газового хроматографа

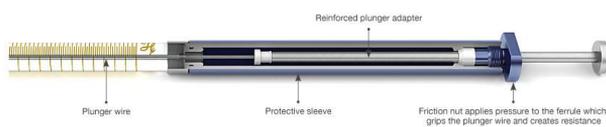
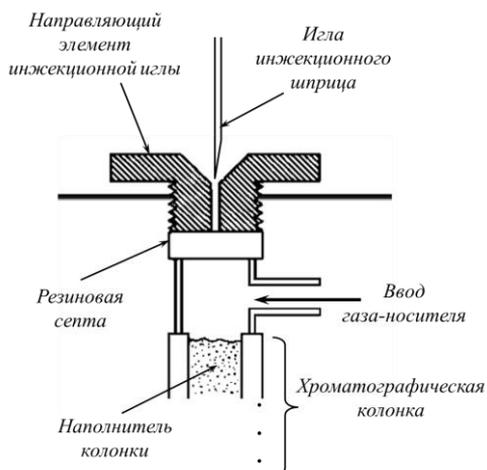


Ввод пробы с использованием инжекционной петли





Ввод пробы с использованием инжектора и микрошприца



Хроматографические колонки

Насадочные

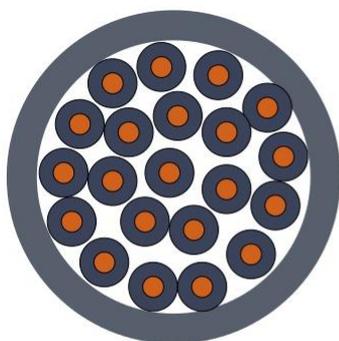


Packed column

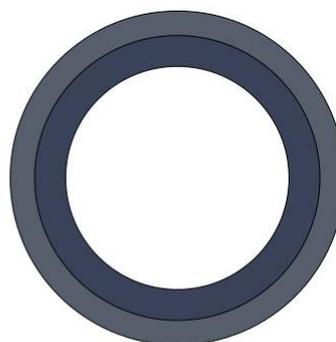
Капиллярные



Open tubular column
(capillary column)



Packed column



Open tubular column
(capillary column)

ДЕТЕКТОРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Основные требования:

- Высокая чувствительность;
- Интенсивность сигнала детектора должна зависеть от концентрации определяемого компонента в подвижной фазе (стремимся к линейной зависимости);
- Достаточное для выполнения анализа быстродействие;
- Рабочий объем детектора должен быть, по возможности, наименьшим, чтобы исключить дополнительное размывание пиков в детекторе;
- Желательно, чтобы показания детектора отражали изменения физико-химических свойств подвижной фазы только от ее состава.

Характеристики измерительных систем

<p>Чувствительность</p> $S = \frac{y}{x} \quad S_{dif} = \frac{dy}{\delta x}$	<p>Разрешающая способность</p> $R = \frac{x}{\delta x}$	<p>X – входной сигнал Y – выходной сигнал</p>
<p>Динамический диапазон</p> $D = \frac{x_{max}}{x_{min}} \rightarrow \frac{x_{max}}{\delta x}$	<p>Пространственное разрешение</p> $\delta x = \int_S x_s dS = \int_V x_v dV$	
<p>Время измерения</p> $\delta x = \int_{\tau} x(t) dt$		

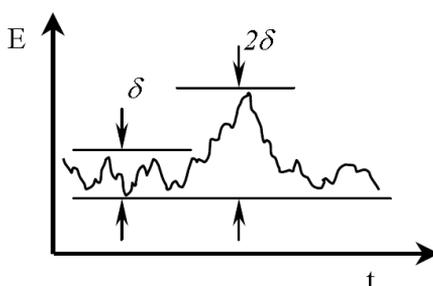
δx – порог обнаружения !!!

Чувствительность детектора

Предел обнаружения

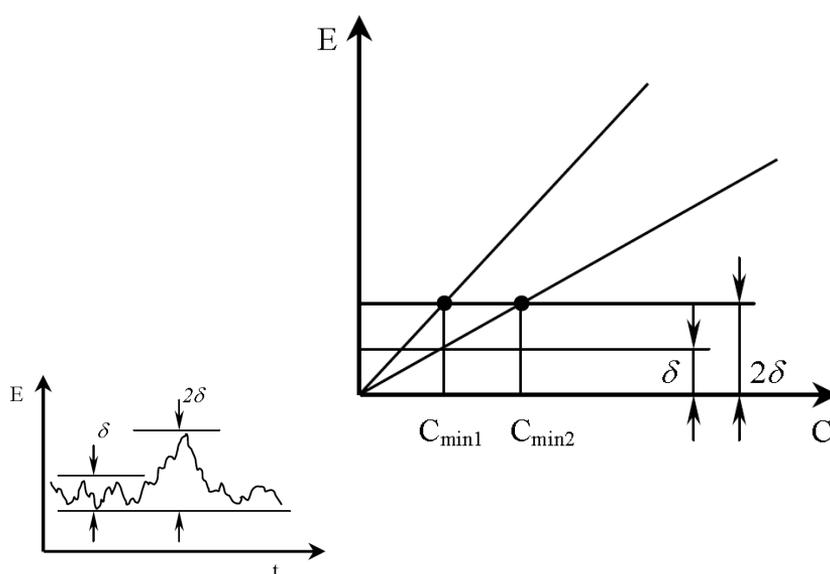
Чувствительностью детектора называют отношение величины выходного сигнала детектора к входному сигналу, который определяется количеством вещества, поступающего в детектор вместе с газом-носителем

Пределом обнаружения (пределом детектирования) называется такое количество определяемого вещества в газе-носителе, которое обуславливает появление сигнала, равного удвоенной величине шумов



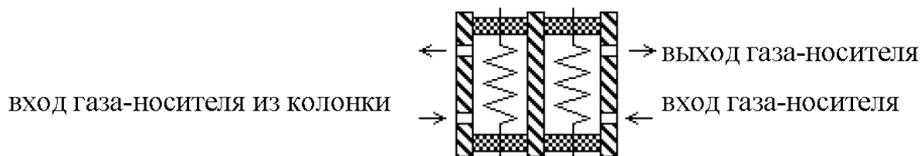
Определение величины минимального сигнала детектора

Чувствительность и предел обнаружения детектора



ДЕТЕКТОРЫ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Катарометрический детектор



$$\frac{\Delta T_{эл}}{x} = (T_{эл} - T_{ст}) \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_x} - 1 \right)$$

$\Delta T_{эл}$ – величина изменения температуры чувствительного элемента;

$T_{эл}$ – температура чувствительного элемента

$T_{ст}$ – температура стенки камеры детектора

λ_c – теплопроводность чистого газа-носителя

λ_x – теплопроводность анализируемого вещества

x – мольная доля анализируемого вещества в смеси с газом-носителем

$$R_T = R_o (1 + \alpha \Delta T_{эл})$$

27

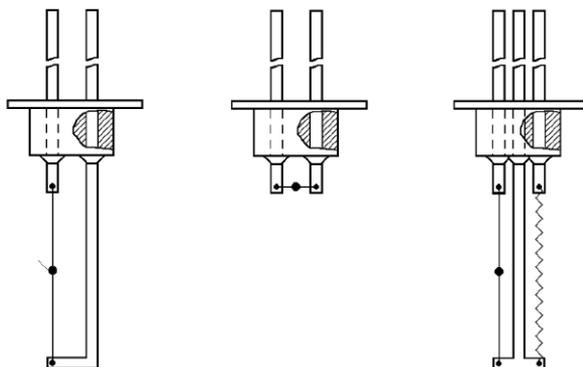
Величины теплопроводностей газов-носителей и паров веществ

водород	7.100	н-бутан	0.744
гелий	5.530	метанол	0.727
метан	1.450	н-пентан	0.702
аммиак	1.040	углекислый газ	0.700
воздух	1.000	этанол	0.700
азот	0.996	н-гексан	0.662
этан	0.970	ацетон	0.557
ацетилен	0.900	хлорметан	0.530
пропан	0.832	трихлорметан	0.328

Гелий – наиболее подходящий газ-носитель при работе с детектором по теплопроводности (в ряду используемых газов-носителей гелий характеризуется величиной теплопроводности близкой к водороду, имеет большое отличие по этому параметру от разделяемых соединений, что позволяет обеспечить более высокую чувствительность при их обнаружении и установлении количественного содержания)

28

Термисторный детектор



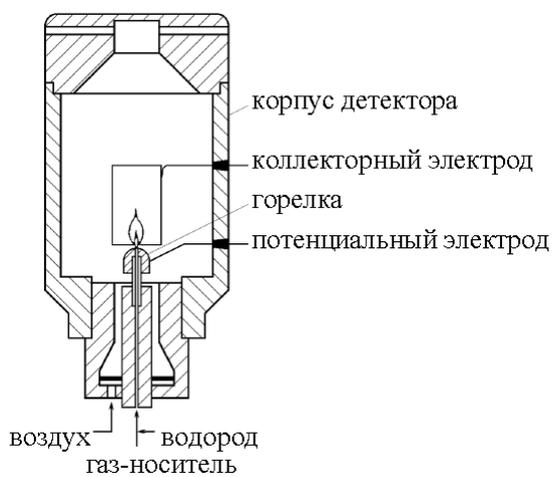
Термисторный детектор

Микродетектор

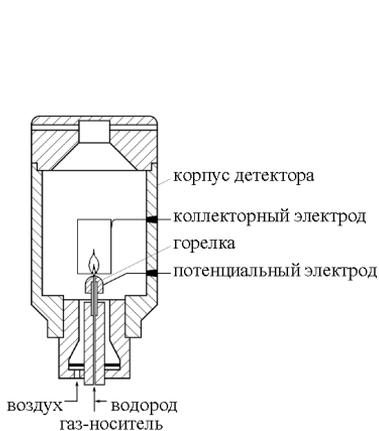
Комбинированный детектор

29

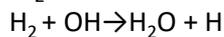
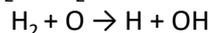
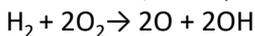
ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР



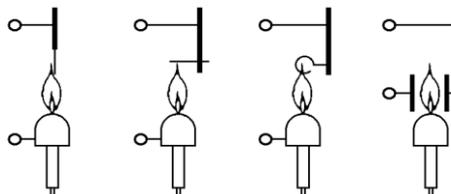
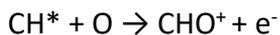
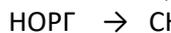
30



Горение чистого водорода
(заряженные частицы не образуются)

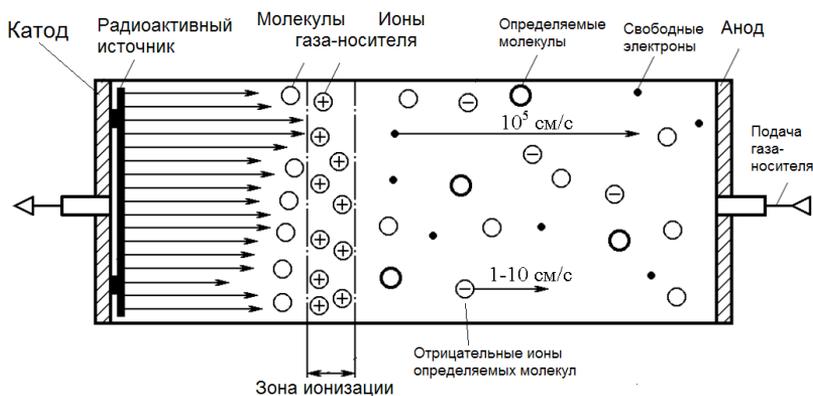


Приролиз органических соединений в пламени
(горячая неокисляющая среда)



31

ДЕТЕКТОР ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА



недиссоциативный захват электрона $\text{AB} + \text{e}^- \rightarrow \text{AB}^-$;

диссоциативный захват электрона $\text{AB} + \text{e}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{B}^+$; $\text{AB} + \text{e}^- \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}$

рекомбинация электронов с положительно заряженными молекулярными ионами газа-носителя $\text{N}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2$
и др. механизмы гибели заряженных частиц

32

$$\frac{(I_0 - I_e)}{I_e} = K_{эз} C$$

I_0 и I_e – ток ионов в чистом газе-носителе и в присутствии присоединяющих электроны частиц

$K_{эз}$ – коэффициент захвата электронов данным соединением

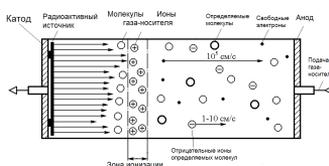
C – концентрация анализируемого соединения.

Величины относительных коэффициентов захвата электронов

Класс соединений	$K_{эз}$	Примеры
алканы, алкены, алкины, алифатические эфиры и диены	0.01	гексан, бензол, бензиловый спирт
высокомолекулярные ароматические соединения	0.1	нафталин
алифатические спирты, кетоны, альдегиды, амины, монофтор-, монохлорпроизводные	1.0	амиловый спирт метилэтилкетон
енолы, монобром-, дихлор- и гексафторпроизводные	10.0	ацетофенон
трихлорпроизводные, ангидриды, алкилсвинец	300	бензальдегид, тетраэтилсвинец
фунгициды, пестициды	1000	линдан
1.2-дикетоны, нитросоединения и органические соединения ртути	10000	динитробензол

33

ДЕТЕКТОР ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА



Линейный диапазон детектирования детектора электронного захвата $10^2 - 10^4$
 Предел обнаружения по Линдану – 10^{-14} г/с.

Детектор электронного захвата – потоковый детектор.

Детектор электронного захвата применяют для анализа:

токсичных соединений в воздухе; остаточных количеств пестицидов, гербицидов, инсектицидов и некоторых других соединений, вредных для человека, в крови, в пищевых продуктах, спиртных напитках, в биологии для анализа аминов, токсичных соединений, гормонов, канцерогенных веществ и метаболитов; летучих галогенсодержащих соединений в различных пробах; некоторых металлоорганических и неорганических соединений.

Недостатки детектора электронного захвата:

- чувствительность к изменению температуры;
- сравнительно невысокий верхний температурный предел использования;
- малая линейная область детектирования;
- возможность протекания следующих побочных процессов:
- возникновение пространственного заряда;
- возникновение контактных потенциалов;
- изменение энергии электронов в процессе детектирования, приводящих к искажению результатов анализа.

34