



ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Авторы: В. Г. Берёзкин

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, метод разделения, идентификации, количественного определения и физико-химич. исследования веществ; вид [хроматографии](#), в которой подвижной фазой является газ (пар). По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз выделяют газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ), в которой неподвижной фазой является нелетучая (малолетучая) жидкость, нанесённая тонким слоем на твёрдый носитель (т. е. система жидкость – твёрдое тело), и газо-твёрдофазную (ГТХ), или газоадсорбционную (ГАХ), хроматографию, в которой неподвижная фаза – твёрдое тело. Разделение компонентов в Г. х. основано на различии скоростей движения концентрационных зон исследуемых веществ, перемещающихся в потоке газовой фазы относительно неподвижной фазы, которая характеризуется сорбционными или ситовыми свойствами, причём разделяемые вещества распределены между обеими фазами. ГЖХ была предложена А. [Мартин](#)ом и Р. [Сингом](#) в 1941, реализована в 1952 А. Мартином и амер. биохимиком А. Джеймсом.

Проведение эксперимента

Газохроматографич. разделение и определение разделённых компонентов анализируемой смеси проводят в спец. приборе – газовом хроматографе (см. в ст. [Хроматографы](#)). Газ-носитель ($\{ce\{He, H_2, N_2, CO_2,\}$ воздух или др. газы) под давлением непрерывно поступает в блок подготовки, где обычно дополнительно проводят его очистку. Устройство для ввода пробы представляет собой проточную независимо термостатируемую микрокамеру. Анализируемая проба (1–10 мкл) вводится в поток газа при повышенной темп-ре дозатором (напр., шприцем) через резиновую термостойкую мембрану в устройство для ввода пробы. Существуют также автоматич. системы ввода проб (сAMPLеры). Жидкая проба в устройстве для ввода пробы быстро испаряется и потоком газа-носителя в парообразной форме переносится в хроматографич. колонку, находящуюся в термостате. Разделение проводят при 20–450 °С, иногда (напр., при разделении изотопов низкокипящих газов) при значительно более низких темп-рах (вплоть до темп-ры кипения жидкого азота). Для аналитич. разделений обычно используют насадочные колонки длиной 0,5–6 м и внутр. диаметром 0,1–1,0 см, капиллярные полые колонки длиной 0,5–100 м и внутр. диаметром 0,01–0,75 мм, а также капиллярные насадочные колонки длиной 0,5–20 м. Насадкой служит твёрдый адсорбент с развитой поверхностью (50–500 м²/г) или твёрдый макропористый носитель с удельной поверхностью 0,2–2,0 м²/г (напр., хромосорб Р, хромосорб W, хромосорб G и др. диатомитовые носители), на который нанесена нелетучая жидкость – неподвижная жидкая фаза (НЖФ). НЖФ оказывает осн. влияние на селективность разделения. Большое преимущество ГЖХ – возможность использования колонок с НЖФ, резко различающимися по составу и селективности. Как правило, полуэмпирич. путём подбирают НЖФ, на которой будут хорошо разделяться все целевые компоненты анализируемой смеси. Наиболее распространённые НЖФ, применяемые, напр., в капиллярной хроматографии: диметилсилоксан, фенилметилдиметилсилоксан, трифторпропилметилсилоксан, цианпропилфенилсилоксан, сквалан, карбовакс 20М (полиэтиленгликоль), а также карбовакс 20М, модифицированный 2-нитротерефталевой кислотой, и др. Содержание НЖФ 0,5–10% от массы носителя. Ср. диаметр частиц сорбента 0,1–0,4 мм (колонку заполняют

близкими по размеру частицами). Применяют также (обычно в капиллярных насадочных колонках) микронасадки с диаметром частиц сорбента 10–50 мкм. В капиллярных колонках для обеспечения стабильной работы чаще всего в качестве НЖФ используют шитые полимеры (напр., разл. полисилоксаны), привитые к внутр. поверхности капилляра. Газ-носитель оказывает влияние на удерживание и разделение анализируемых соединений.

После разделения в хроматографич. колонке компоненты анализируемой смеси в потоке газа поступают в детектор. В Г. х. используются в осн. дифференц. детекторы (пламенно-ионизационный, фотоионизационный, термоионный, электронно-захватный, пламенно-фотометрический, детектор по теплопроводности – катарометр). Изменение сигнала детектора во времени регистрируется в виде диаграммы, называемой хроматограммой.

Рос. учёные в кон. 20 в. предложили новый тип капиллярных колонок – поликапиллярные колонки. Такие колонки представляют собой многоканальные трубки, содержащие до 1000 параллельно расположенных капилляров диаметром 10–100 мкм, каждый из которых работает как независимая капиллярная колонка. Продолжительность разделения на поликапиллярных колонках 20–120 с; используются для проведения анализа летучих органич. соединений в воздухе, ВВ и пр.

Для качественного и количественного определения состава хроматографич. зон, содержащих два и более соединений, используют одновременно неск. разл. по селективности детекторов. Использование в качестве высокоселективного детектора масс-спектрометра привело к созданию высокоэффективного комбинированного аналитич. метода – хромато-масс-спектрометрии. Для управления хроматографом и обработки полученных данных применяют компьютеры, снабжённые спец. программами.

Хроматографические параметры

В Г. х. используют три группы определяемых по хроматограммам величин: параметры удерживания хроматографич. зон, позволяющие проводить качественный анализ компонентов анализируемой смеси; параметры размывания хроматографич. зон, характеризующие эффективность используемой колонки; величины содержания в анализируемой смеси отд. компонентов, пропорциональные площади концентрац. зон анализируемых компонентов. Используют абсолютные (время удерживания, объём удерживания) и относительные (фактор удерживания, относит. удерживание, индекс удерживания) параметры удерживания.

Время удерживания t_{Ri} – время пребывания соединения i в хроматографич. колонке – определяют как время, прошедшее от момента ввода анализируемой пробы в хроматограф до момента регистрации максимума зоны этого соединения. Объём удерживания V_{Ri} – объём газа-носителя, прошедший через хроматографич. колонку за время удерживания t_{Ri} ; $V_{\text{Ri}} = t_{\text{Ri}} F_{\text{c}}$, где F_{c} – объёмная скорость газа-носителя на выходе из колонки. Приведённый (исправленный) объём удерживания $V'_{\text{Ri}} = (t_{\text{Ri}} - t_{\text{M}}) F_{\text{c}} = (V_{\text{Ri}} - V_{\text{M}})$, где V_{M} – т. н. мёртвый объём колонки, t_{M} – время между вводом пробы в колонку и выходом из колонки несорбирующегося компонента. Поскольку по мере продвижения газа-носителя по колонке происходит его расширение и увеличение линейной скорости потока, рассчитывают т. н. чистый объём удерживания V_{Ni} , который не зависит от скорости газа-носителя и перепада давления по колонке: $V_{\text{Ni}} = j V'_{\text{Ri}}$, где j – коэф. Джеймса – Мартина, учитывающий сжимаемость газа-носителя и давление на входе в колонку и на выходе из неё.

Абсолютные величины параметров удерживания используются гл. обр. при определении разл. физико-химич. величин.

Более широко в Г. х. используются относит. величины удерживания (напр., при проведении качественной идентификации хроматографич. зон), мало зависящие от условий эксперимента. Фактор удерживания k_i рассчитывают по уравнению: $k_i = (V_{\text{Ri}} - V_{\text{M}}) / V_{\text{M}}$. Для идентификации веществ в Г. х. используется величина относит. удерживания (исследуемого вещества i и соединения сравнения q): $r_{\text{iq}} = (t_{\text{Ri}} - t_{\text{M}}) / (t_{\text{Rq}} - t_{\text{M}})$, или (чаще) индекс удерживания Ковача I_i (в качестве стандарта используют два соседних члена выбранного гомологич. ряда органич. соединений); $I_i = 100 \lg(t_{\text{Ri}} / t_{\text{Rz}}) / \lg(t_{\text{Rz+1}} / t_{\text{Rz}})$, где t_{Rz} , $t_{\text{Rz+1}}$ и t_{Ri} – исправленные времена удерживания, напр. n-алканов с числом углеродных атомов z , $z+1$ и соединения i ; $t_{\text{Ri}} = t_{\text{Ri}} - t_{\text{M}}$. Надёжность идентификации по относит. величинам возрастает при использовании колонок с разными сорбентами.

Эффективность разделения характеризуется относит. размыванием (расширением) хроматографич. зоны вещества при движении его вдоль колонки и количественно определяется числом теоретич. тарелок N ; $N = 5.54(t_{\text{Ri}} / w_{\text{Ri}})^2$, где w_{Ri} – ширина хроматографич. пика на высоте, соответствующей половине макс. концентрации. Для характеристики колонки широко используют также величину удельной эффективности $N_L = N/L$ (число теоретич. тарелок на 1 м длины колонки) и высоту, эквивалентную одной теоретич. тарелке (ВЭТТ), $H = L/N$, где L – длина колонки. В зависимости от условий эксперимента на 1 м хроматографич. колонки приходится ок. 1000–20000 теоретич. тарелок. Зависимость ВЭТТ в насадочной колонке от линейной скорости газа-носителя u приближённо описывается уравнением Ван-Деемтера: $H = A + B/u + C_u$, где A и B – коэф. вихревой и продольной диффузии соответственно, C – коэф. сопротивления массопередаче.

Для капиллярных колонок зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя описывается обычно уравнением Голея: $H = B/u + (C_m + C_s)u$, где C_m – коэф. сопротивления массопередаче в газовой фазе, C_s – коэф. сопротивления массопередаче в неподвижной фазе. Величина ВЭТТ для капиллярных колонок с тонким слоем жидкой фазы существенно зависит от природы газа-носителя. Применение лёгких газов-носителей (напр., He), в которых коэффициенты диффузии анализируемых соединений достаточно большие, позволяет использовать более высокие скорости газа-носителя (проводить экспресс-анализ) без существенной потери эффективности.

Разделение смеси на отд. компоненты является осн. целью аналитич. Г. х. Количественной характеристикой разделения двух компонентов i и q служит величина разрешения пиков $R_{\text{iq}} = (t_{\text{q}} - t_{\text{i}}) / (w_{\text{i}} + w_{\text{q}})$, где w_{i} и w_{q} – ширина соответствующего пика на половине его высоты. Зависимость разрешения (степени разделения) от параметров хроматографич. разделения описывает уравнение Пернелла: $R_{\text{iq}} = S E C$, в котором $S = (r_{\text{iq}} - 1) / r_{\text{iq}}$ – характеристика селективности используемого сорбента, $E = (\sqrt{N}) / 4 = (\sqrt{L}) / (4 \sqrt{H})$ – характеристика эффективности колонки, $C = k / (1 + k)$ – ёмкостная характеристика колонки. Следовательно, степень разделения R_{iq} – функция селективности, эффективности и ёмкости колонки.

Для характеристики разделит. способности хроматографич. колонок используют также величину, которую называют числом разделений SN . Эта величина показывает, сколько разделённых хроматографич. зон (пиков) можно получить на данной колонке между двумя пиками двух соседних членов выбранного гомологич. ряда.

Для разделения смеси соединений, характеризующихся широким интервалом темп-р кипения, применяют Г. х. с программированием темп-ры (в процессе разделения по определённой программе во времени повышают темп-ру колонки со скоростью от неск. градусов/мин до неск. десятков градусов/мин), а также с программированием скорости газового потока. В [сверхкритической хроматографии](#) в качестве подвижной фазы используется вещество в сверхкритическом состоянии.

Применение

Г. х. – наиболее широко используемый вид хроматографии. С помощью Г. х. проводят качественный и количественный анализ термически стабильных органич. и неорганич. соединений, давление пара которых при темп-ре колонки обычно превышает 0,13 Па. Метод позволяет определить соединения, находящиеся в анализируемых пробах в очень малых концентрациях – 10^{-8} – $10^{-4}\%$. Г. х. применяется в медицине, пищевой, химич., нефтехимич., газовой, фармацевтич. и др. отраслях пром-сти, для контроля содержания вредных веществ в разл. объектах окружающей среды, при проведении космич. исследований (напр., при изучении атмосферы планет) и пр. Широко используется Г. х. также для определения физико-химич. характеристик: констант межфазного распределения, коэффициентов активности, констант скорости и равновесия химич. реакций, коэффициентов диффузии и др.

Литература

Лит.: Martin A. J. P., Synge R. L. A new form of chromatogram employing two liquid phases // *Biochemical Journal*. 1941. Vol. 35. № 12; James A. T., Martin A. J. P. Gas-liquid partition chromatography: the separation and microestimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid // *Ibid*. 1952. Vol. 50. № 5; Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., 1962; Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М., 1979; Giddings J. C. Unified separation science. Wiley. N. Y., 1991; Berezkin V. G. Gas-liquid-solid chromatography. N. Y., 1991; Малахов В. В., Сидельников В. Н., Уткин В. А. О возможности использования пакета капилляров в качестве хроматографической колонки // Доклады АН. 1993. Т. 329. № 6; Berezkin V. G., de Zeeuw J. Capillary gas adsorption chromatography. Heidelberg, 1996; Poole C. F. The Essence of chromatography. Amst., 2003; Руденко Б. А., Руденко Г. И. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. М., 2003; 100 лет хроматографии / Под ред. Б. А. Руденко. М., 2003; Бerezkin V. G. Что такое хроматография? М., 2005.