Методы и приборы контроля окружающей среды

Лекция №7

Тема: **Газовая хроматография** Аппаратурное оформление процесса. Хроматографические колонки Детекторы. Хроматограмма и ее параметры. Качественный и количественный анализ.

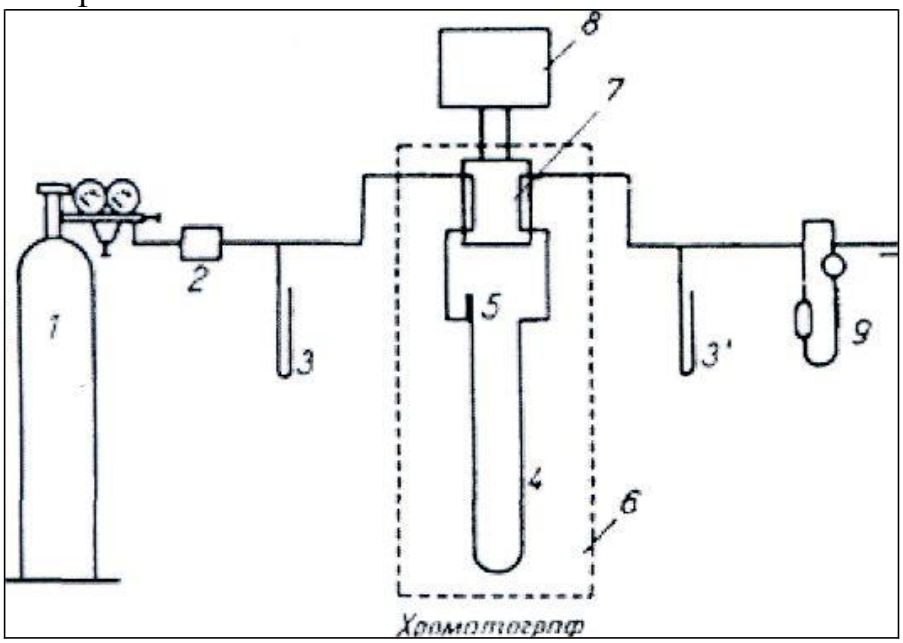
Калимолдина Л.М– к.т.н., сениор-лектор, кафедры ХХТиЭ,/ФПТ (29.04.2024г)

Газовая хроматография. Важнейшей особенностью метода является возможность определения микропримесей (10^{-10} %) в различных веществах, материалах, а также объектах ОС. Этот метод хроматографии позволяет в одном анализе определять качественный и количественный состав сложной смеси, содержащей до 100-200 летучих компонентов.

Газовая хроматография относится к ФХМА сложных веществ путем разделения их на отдельные компоненты или отдельные группы компонентов. Разделение основано на различном распределении молекул разделяемых компонентов между движущейся газовой и неподвижной фазами. Между этими фаза-ми для каждого компонента устанавливается динамическое равновесие. По

действием потока газа-носителя компоненты анализируемой смеси с разными скоростями перемещаются вдоль хроматографической колонки. Скорость перемещения определяется для каждого компонента константой его распределения между газовой и неподвижной фазами. Скорость движения хроматографической зоны обратно пропорциональна константе распределения, т. е. хорошо сорбируемые компоненты продвигаются вдоль слоя сорбента медленнее, чем плохо сорбируемые.

Аппаратурное оформление процесса. Газовая хроматография – наиболее разработанный в аппаратурном оформлении хроматографический метод. Прибор для газохроматографического разделения и получения хроматограммы называется *газовым хроматографом*. Схема установки наиболее простого газового хроматографа приведена на рис. 7.1. Она состоит из газового баллона, содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чаще всего гелий, азот, аргон и др. С помощью редуктора, уменьшающего давление газа до необходимого, газ-носитель поступает в колонку, представляющую собой трубку, заполненную сорбентом или другим хроматографическим материалом, играющим роль неподвижной фазы.



1 - баллон высокого давления с газом-носителем; *2* - стабилизатор потока; 3 и 3 ' манометры; 4 - хроматографическая колонка; 5 - устройство для ввода пробы; 6 -термостат; 7 - детектор; 8 - самописец; 9 – расходомер

Рисунок 7.1 – Принципиальная схема газового хроматографа

Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонок 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. Про-ба 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.

Хроматографические колонки. Применяют разделительные колонки двух типов: в 80% случаев спиральные, или насадочные (набивные), а также капиллярные. Спиральные колонки диаметром 2 – 6 мм и длиной 0,5 – 20 м изготавли-вают из боросиликатного стекла, тефлона или металла. В колонки помещают стационарную фазу: в газоадсорбционной хроматографии это адсорбент, а в газожидкостной хроматографии – носитель с тонким слоем жидкой фазы. Правильно подготовленную колонку можно использовать для нескольких сотен определений. Капиллярные колонки разделяют по способу фиксации неподвижной фазы на два типа: колонки с тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы (0,01–1 мкм) непосредственно на внутренней поверхности капилляров и тонкослойные колонки, на внутреннюю поверхность которых нанесен пористый слой(5 – 10 мкм) твердого вещества, выполняющего функцию сорбента или носителя неподвижной жидкой фазы. Капиллярные колонки изготавливают из различных материалов- нержавеющей стали, меди, дедерона, стекла; 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.

Детекторы. Для непрерывного измерения концентрации разделяемых веществ в газе-носителе в комплекс газового хроматографа входит несколько различных детекторов. Детектор количественно определяет концентрацию(поток) анализируемых компонентов в газе-носителе после разделения их в хроматографической колонке. Характеристики детекторов в основном определяют точность и чувствительность всего анализа в цело.м Детектор – один из важнейших узлов хроматографической установки.

Современные газовые хроматографы снабжены несколькими типами детекторов. Наиболее часто используемые детекторы приведены в таблице 7.1

Таблица 7.1

Характеристика детекторов

Тип детектора	Область применения	Предел обнаружения, г
Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	Органические соединения	10^{-10}
Электронно-захватный детектор (ЭЗД)	Галоген- и кислородсодержащие органические соединения	10^{-13}
Термоионный детектор (ТИД)	Фосфорсодержащие органические соединения	10^{-8}
Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)	Серосодержащие органические соединения)	10^{-11}
Детектор по теплопроводности (катарометр)	Органические и неорганические соединения	10^{-3} – 10^{-5}

Выбор наилучшего детектора определяется двумя его характеристиками *порогом чувствительности и селективностью. Порог чувствительности (предел обнаружения)* – это минимальная концентрация веществ, а надежно регистрируемая детектором. *Селективность детектора* – это свойство избирательно регистрировать определенный класс соединений.

Хроматограмма и ее параметры.

Выход компонента из колонки вызывает сигнал, в результате чего на ленте записывается хроматограмма. Каждому компоненту соответствует один пик. Время от момента ввода пробы до выхода максимума пика называют *временем удерживания T*.

Хроматограмма – это кривая зависимости сигнала детектора от объема газа-носителя V или времени его прохождения T через сорбционную колонку. В зависимости от принципа действия детектора получают дифференциальную (а) или интегральную (б) хроматограммы.

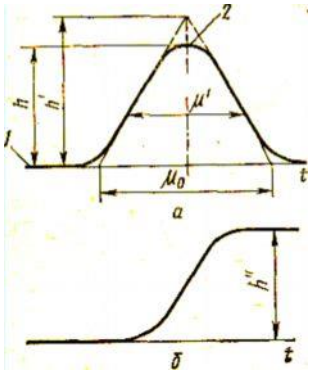


Рисунок 7.4 – Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы

Хроматограмма (рисунок 7.4,а) имеет нулевую линию 1, которая соответствует регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистого газа-носителя; максимум 2 или пик, полученный при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки одного из определяемых компонентов газовой смеси; пик ограничен «фронтом» (левый участок кривой, соответствующий возрастанию концентрации определяемого компонента до максимальной) и «тылом» (правый участок кривой, соответствующий убыванию концентрации компонента в газе-носителе). Высотой пика считают величину h – перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию, или h' – перпендикуляр, опущенный на нулевую линию из точки пересечения касательных; ширина пика соответствует отрезку μ, отсекаемому на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба (основание пика). Возможно получение размытых хроматограмм с размытым «фронтом» или «тылом».

В этом случае ширину пика (μ измеряют между точками контура пика на любой принятой высоте μ'.

Интегральная хроматограмма имеет вид ступени(рисунок 7.4, б), что соответствует количественному элюированию компонента газовой смеси. Высоту ступени определяют расстоянием между двумя горизонтальными линиями кривой или их касательными.

Расшифровка хроматограмм Хроматограмма смеси для анализируемого газа имеет несколько пиков или ступеней, которые указывают на последовательность сорбции каждого компонента смеси в хроматографической колонке, а высота пика – на концентрацию компонента. Расшифровка и расчет хроматографических пиков дают возможность провести качественный и количественный анализ сложной газовой смеси.

Качественный и количественный анализ Существует несколько методов качественного хроматографического анализа. Метод индивидуальных, эталонных веществ, смесей состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Один и тот же компонент в этих двух смесях появляется на выходе из колонки через одинаковый промежуток времени; это явление называют равенством времени удерживания $t_{уд}$. Т пиков соответствующих компонентов обеих смесей. Если расход газа-носителя неодинаков, то вместо времени удерживания используют относительные удерживаемые объемы $V_{уд}$. Другой метод заключается в следующем: снимают хроматограм-му анализируемой смеси, затем в эту смесь вводят эталонный компонент, нали-чие которого в этой смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика по сравнению с высотой этого пика до введения эталона указывает на присутствие искомого компонента в смеси.

В количественном анализе газовой смеси по дифференциальной хромато грамме находят основные параметры хроматографического пика; высоту пика h или h' и ширину пика μ_0, или μ'. Ширина пика может быть выражена временем удерживания анализируемого газа Туд; объемом газа $V_{уд}$; длиной отрезка l, соответствующего на хроматограмме ширине пика.

Для количественной интерпретации хроматограмм при определении микропримесей в воздухе чаще всего применяют метод абсолютной калибровки. Он заключается в измерении высоты или площади пика ($S = h\,\mu_0$, где h – высота пика, (μ' – ширина пика на половине его высоты)) и построении графической зависимости указанных параметров от содержания вещества.

Недостатком метода абсолютной калибровки является влияние на ре зультат анализа колебаний температуры колонки и скорости газа-носителя. Этих влияний можно избежать при использовании метода внутреннего стандарта.

Метод основан на введении в анализируемую смесь известного коли чества стандартного вещества, которое полностью отделялось бы от исследуемых веществ. В качестве внутреннего стандарта может также быть одно из определяемых веществ. Содержание определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$m = m_i \cdot S_m / S_i$$

где m_i – количество стандарта; S_m – площадь пика компонента; S_i – площадь пика стандарта.

Основная литература: 1[135 – 176], 3[208 – 215]
Дополнительная литература: 3[208 – 215]

Контрольные вопросы:

1) Какие хроматографические колонки применяются в газовой хромато графии?

2) Как устроен газовый хроматограф?

3) Для чего служит детектор?

4) Как проводится качественный анализ газовой хроматографии?

5) Как проводится количественный анализ газовой хроматографии?