

Κεφάλαιο 24: Αεριοχρωματογραφία

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

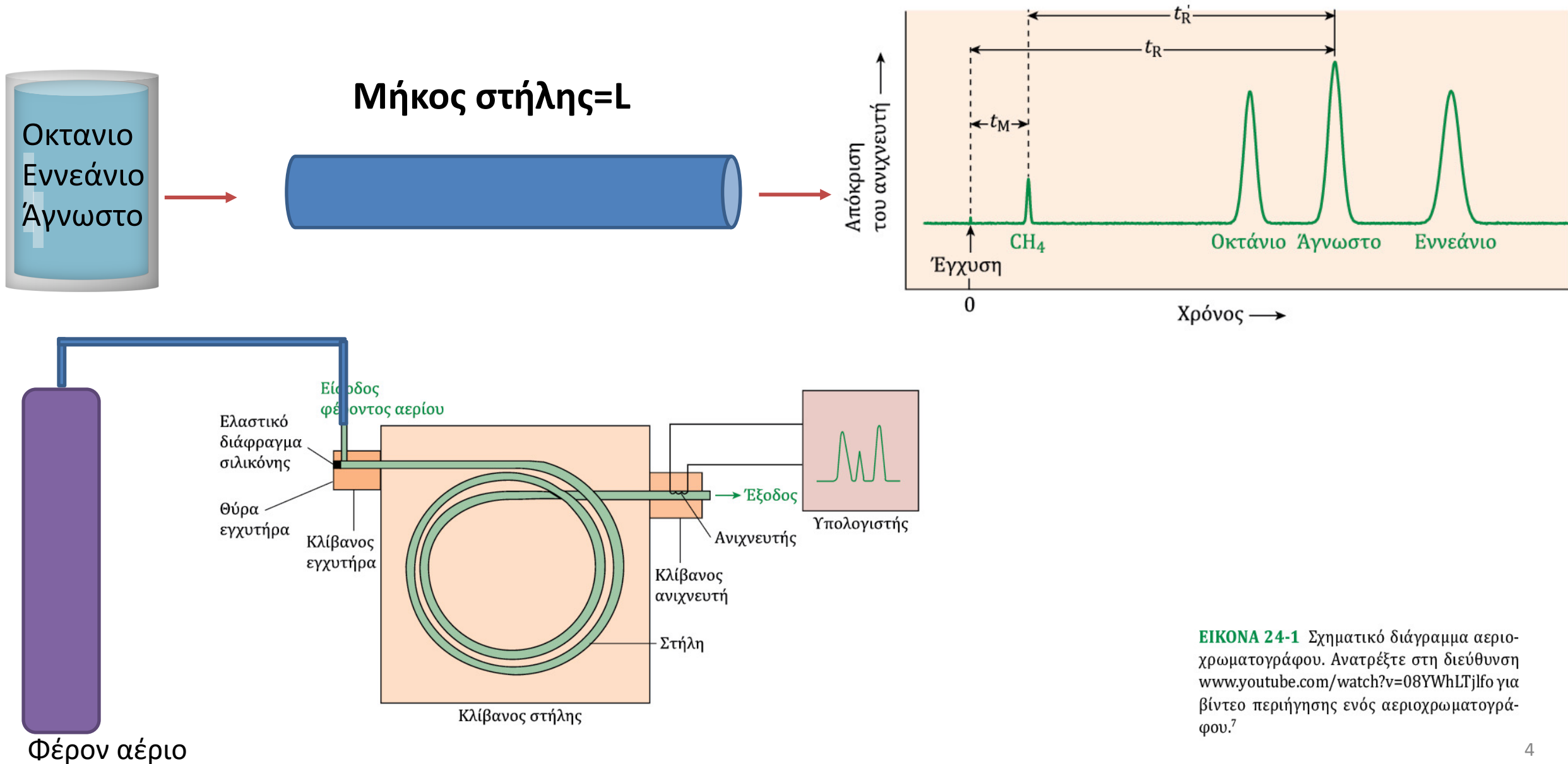
email: epsillakis@tuc.gr

Περίγραμμα κεφαλαίου

- 24-1 Η διαδικασία διαχωρισμού στην αεριοχρωματογραφία
- 24-2 Έγχυση του δείγματος
- 24-3 Ανιχνευτές
- 24-4 Προετοιμασία του δείγματος
- 24-5 Ανάπτυξη μεθόδων στην αεριοχρωματογραφία

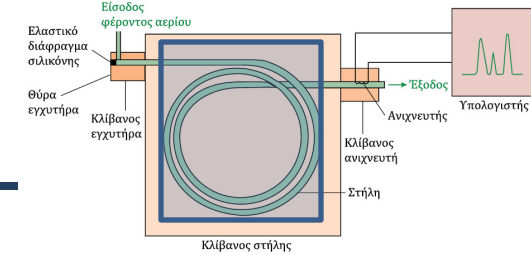
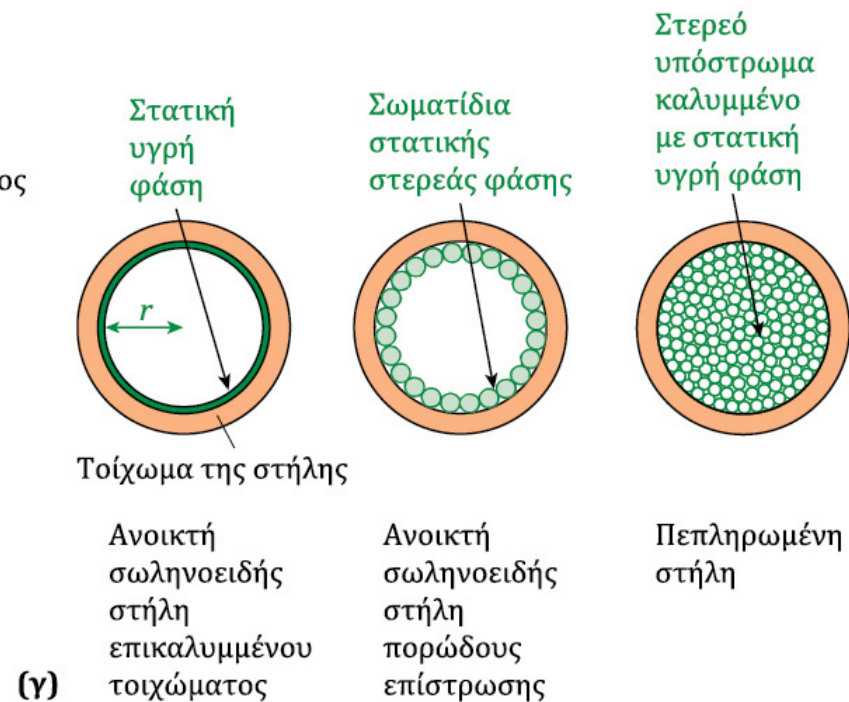
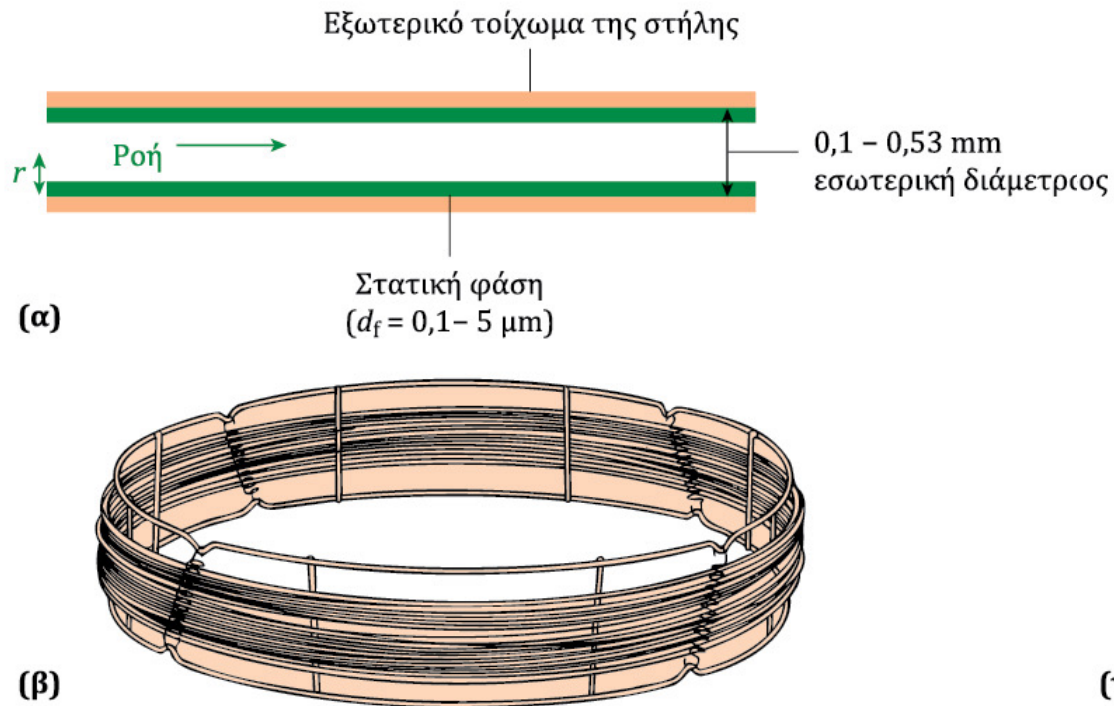
24-1 Η διαδικασία διαχωρισμού στην αεριοχρωματογραφία

Αεριοχρωματογραφία



EIKONA 24-1 Σχηματικό διάγραμμα αεριοχρωματογράφου. Ανατρέξτε στη διεύθυνση www.youtube.com/watch?v=08YWhLTjlf0 για βίντεο περιήγησης ενός αεριοχρωματογράφου.⁷

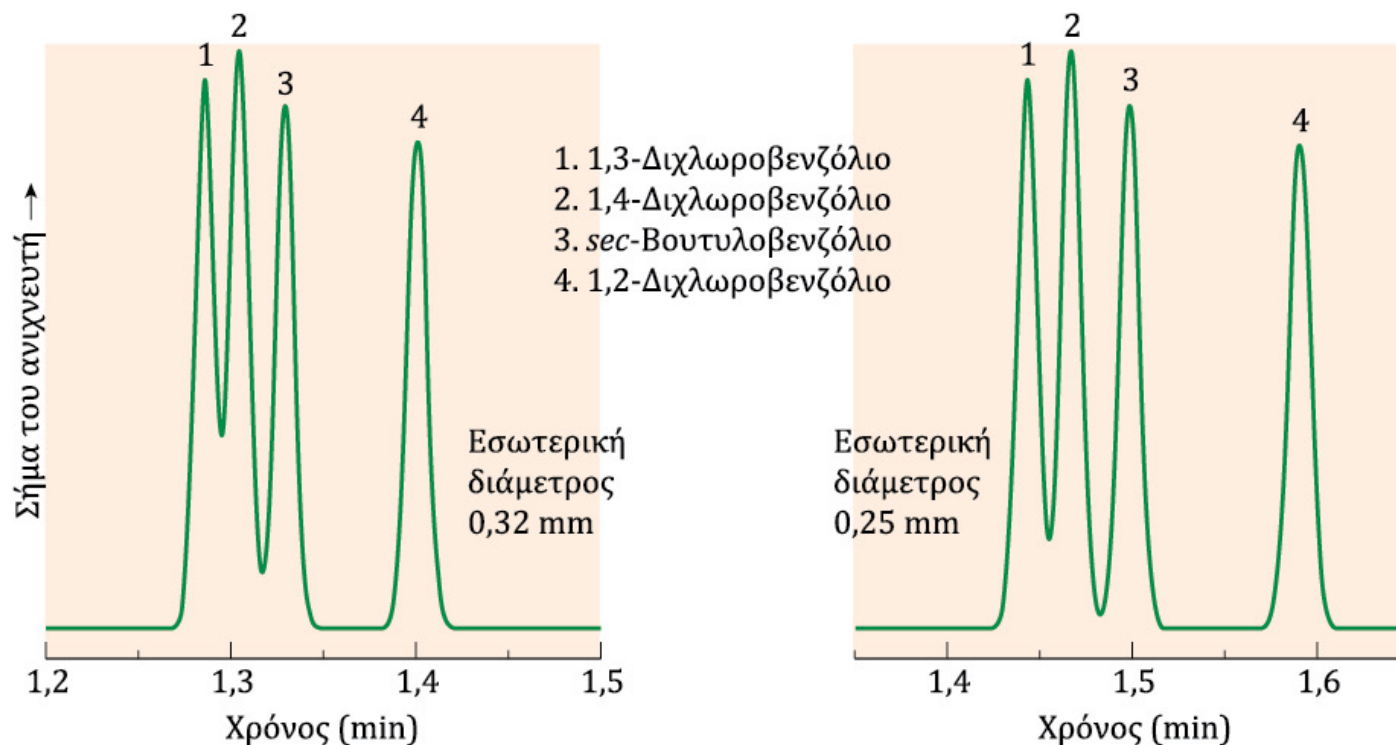
Αναλυτική στήλη: Μια πιο λεπτομερής ματιά



ΕΙΚΟΝΑ 24-2 (α) Τυπικές διαστάσεις ανοικτής σωληνοειδούς στήλης αεριοχρωματογραφίας. **(β)** Στήλη τηγμένης πυριτίας με διάμετρο κλωβού 0,2 m και μήκος στήλης 15-100 m. **(γ)** Διατομή στηλών επικαλυμμένου τοιχώματος και πορώδους επίστρωσης καθώς και πληρωμένων στηλών.

- Η στατική φάση είναι πολυμερές μεγάλης μοριακής μάζας (είναι σαν υγρό) επιστρωμένο στο εσωτερικό τοίχωμα ως υμένιο πάχους 0,1 έως 5 μm .
- Η εσωτερική διάμετρος της στήλης είναι συνήθως 0,10-0,53.
- Το μήκος είναι 15-100 m, συνήθως 30 m.

Η εσωτερική διάμετρος της στήλης και διαχωριστικότητα

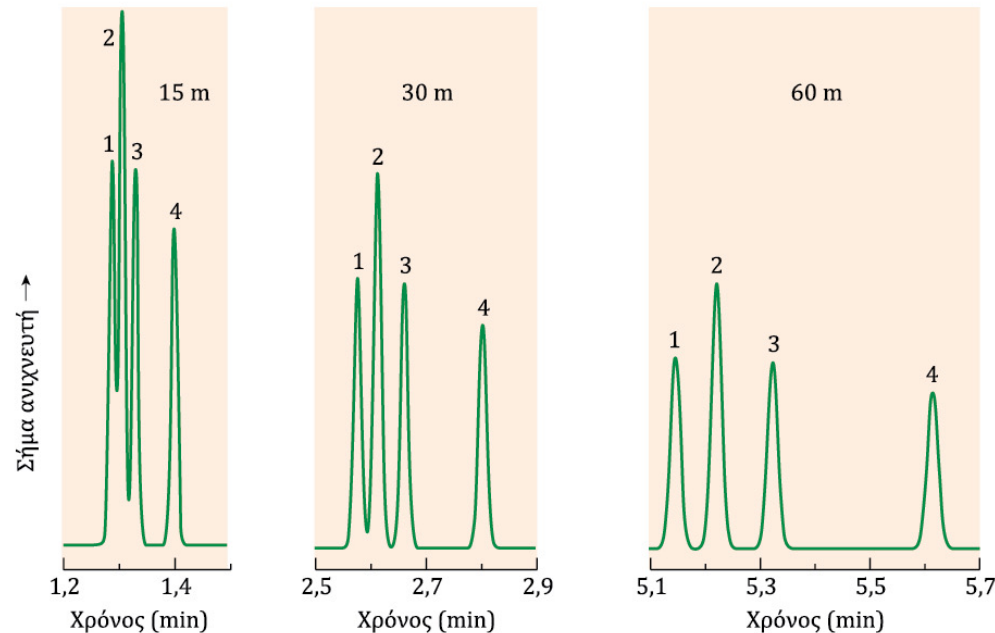


ΕΙΚΟΝΑ 24-3 Επίδραση της εσωτερικής διαμέτρου ανοικτής σωληνοειδούς στήλης στη διαχωριστικότητα. Οι στενότερες στήλες παρέχουν υψηλότερη διαχωριστική ικανότητα. Παρατηρήστε την αυξημένη διαχωριστικότητα των κορυφών 1 και 2 στη στενή στήλη. Συνθήκες: Στατική φάση Rtx-1 (100% διμεθυλοπολυσιλοξάνιο) ως επίστρωση πάχους 0,25 μm στο τοίχωμα στήλης μήκους 15 m. Θερμοκρασία 105°C. Φέρον αέριο He με γραμμική ταχύτητα 34 cm/s. [Δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό ProEZGC® (διατίθεται δωρεάν στη διεύθυνση <https://www.restek.com/proezgc>), Restek Corp., Bellefonte, PA].

Μήκος στήλης και διαχωριστικότητα

- Ο αριθμός πλακών, N , της στήλης είναι ανάλογος του μήκους της.
- Η διαχωριστικότητα είναι ανάλογη του $\sqrt{N}$ και, επομένως, της τετραγωνικής ρίζας του μήκους της στήλης (Εικόνα 24-4).

ΕΙΚΟΝΑ 24-4 Η διαχωριστικότητα αυξάνεται ανάλογα με την τετραγωνική ρίζα του μήκους της στήλης. Παρατηρήστε την αύξηση της διαχωριστικότητας των κορυφών 1 και 2 καθώς αυξάνεται το μήκος. Συνθήκες: Στατική φάση Rtx-1 (100% διμεθυλοπολυσιλοξάνιο) ως στρώση πάχους 0,32 μm στο τοίχωμα της στήλης. Θερμοκρασία 105°C, γραμμική ταχύτητα He 34 cm/s. Οι ενώσεις 1-4 είναι όπως στην Εικόνα 24-3. [Δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας [Generated using ProEZGC® software (διαθέσιμο δωρεάν στη διεύθυνση <https://www.restek.com/proezgc>), Restek Corp., Bellefonte, PA].



$$\text{Διαχωριστικότητα} = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right)$$

Πάχος στατικής φάσης και διαχωριστότητα

Ο παράγοντας κατακράτησης (k) για στήλη επικαλυμμένου τοιχώματος σχετίζεται με τη σταθερά κατανομής (K_D) και τον λόγο φάσεων (β):

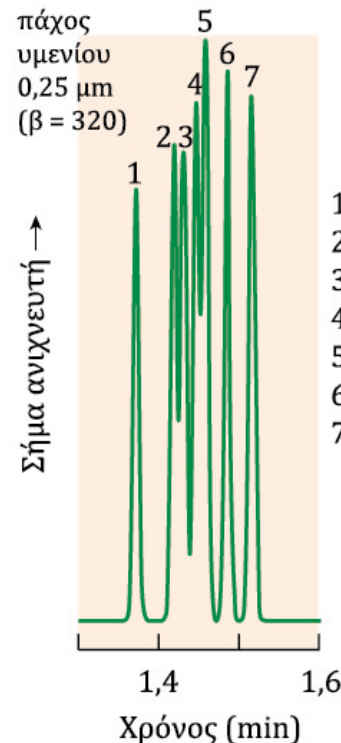
$$k = K_D \frac{V_S}{V_M} = \frac{K_D}{\beta}$$

$$\beta = \frac{V_M}{V_S} = \frac{r}{2d_f}$$

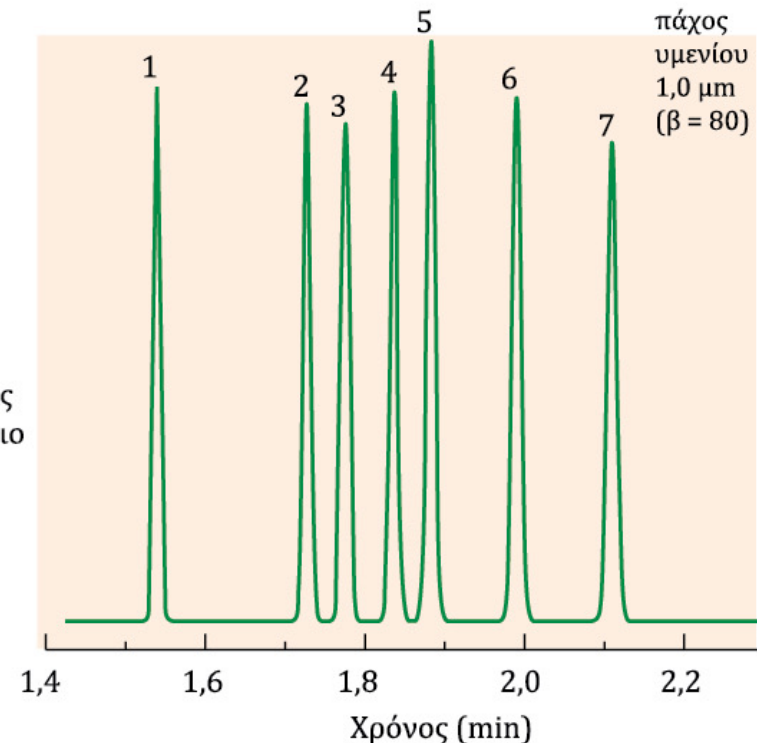
r : ακτίνα στήλης

d_f : πάχος υμενίου στατικής φάσης

EIKONA 24-5 Επίδραση του πάχους της στατικής φάσης στην επίδοση της ανοικτής σωληνοειδούς στήλης. Με αύξηση του πάχους αυξάνεται ο χρόνος κατακράτησης και βελτιώνεται η διαχωριστότητα των κορυφών που εκκλύονται νωρίς. Συνθήκες: Στατική φάση Rtx-1 (100% διμεθυλοπολυσιλοξάνιο) επικαλυμμένη στο τοίχωμα στήλης 30 m × 0,32 mm, που λειτουργεί στους 40°C. Φέρον αέριο He με γραμμική ταχύτητα 38 cm/s. [Δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό Pro EZGC® (διατίθεται δωρεάν στη διεύθυνση <https://www.restek.com/proezgc>), Restek Corp., Bellefonte, PA].

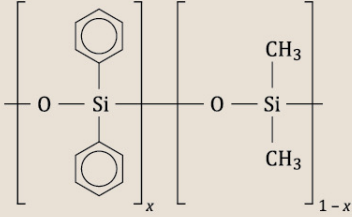
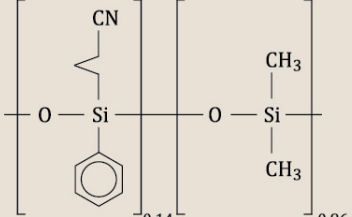
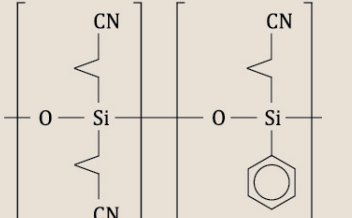


1. Μεθανόλη
2. Αιθανόλη
3. Ακετονιτρίλιο
4. Ακετόνη
5. 2-Προπανόλη
6. Διαιθυλαιθέρας
7. Διχλωρομεθάνιο

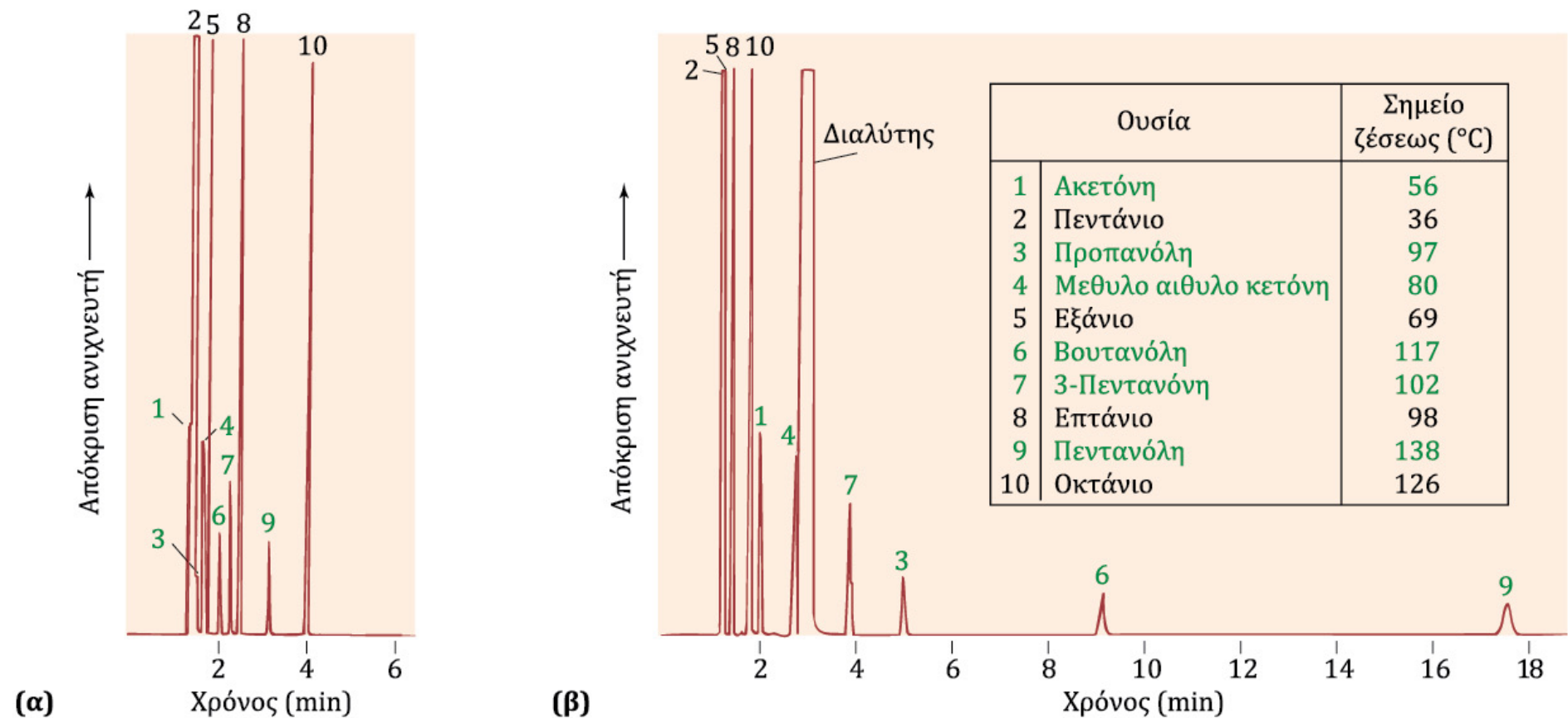


πτητικοί αναλύτες

Συνήθεις στατικές φάσεις στην αεριοχρωματογραφία σε τριχοειδή στήλη

ΠΙΝΑΚΑΣ 24-1 Συνήθεις στατικές φάσεις στην αεριοχρωματογραφία σε τριχοειδή στήλη			
Δομή	Πολικότητα ^α	Κοινές εφαρμογές	Εύρος θερμοκρασίας ^β
 (Διφαινυλο)_x(διμεθυλο)_{1-x} πολυσιλοξάνιο	$x = 0$ Μη πολικό δυνάμεις van der Waals $x = 0,05$ Μη πολικό δυνάμεις van der Waals $x = 0,35$ Μέση πολικότητα δυνάμεις van der Waals $x = 0,65$ Μέση πολικότητα δυνάμεις van der Waals	Διαλύτες, προϊόντα πετρελαίου, κεριά, προσομοίωση απόσταξης Γεύσεις, περιβαλλοντικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες Παρασιτοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, αμίνες, αζωτούχα ζιζανιοκτόνα Τριγλυκερίδια, φαινόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα	-60°-330°/350°C -60°-330°/350°C 40°-310°C 50°-280°/300°C
 (Κυανοπροπυλοφαινυλο)_{0,14} (διμεθυλο)_{0,86} πολυσιλοξάνιο —[CH₂CH₂—O]_n— πολυ(αιθυλενο-γλυκόλη)	Μέση πολικότητα Δίπολο-δίπολο και δυνάμεις van der Waals Ισχυρά πολικό Δίπολο-δίπολο, δεσμοί υδρογόνου, και δυνάμεις van der Waals	Παρασιτοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, αλκοόλες, οξυγονούχα Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, αρώματα, αμίνες, διαλύτες, ισομερή ξυλολίου	-20°-270°/280°C 40°-250°/260°C
 (Δισκυανοπροπυλο)_{0,9} (κυανοπροπυλοφαινυλο)_{0,1} πολυσιλοξάνιο	Ισχυρά πολικό Δίπολο-δίπολο και δυνάμεις van der Waals	<i>cis/trans</i>-λιπαρά οξέα μεθυλεστέρες, ισομερή διοξίνης	0°-260°/275°C

Κατακράτηση μη πολικών και πολικών ουσιών της στατικής φάσης



ΕΙΚΟΝΑ 24-9 Διαχωρισμός 10 ενώσεων σε ανοικτές σωληνοειδείς στήλες 30 m x 0,32 mm, στους 70°C, με στατική φάση πάχους 1 μm (αναλογία φάσεων β = 80). (α) Μη πολικό πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο) και (β) ισχυρά πολική πολυ(αιθυλενογλυκόλη).

Πληρωμένες στήλες

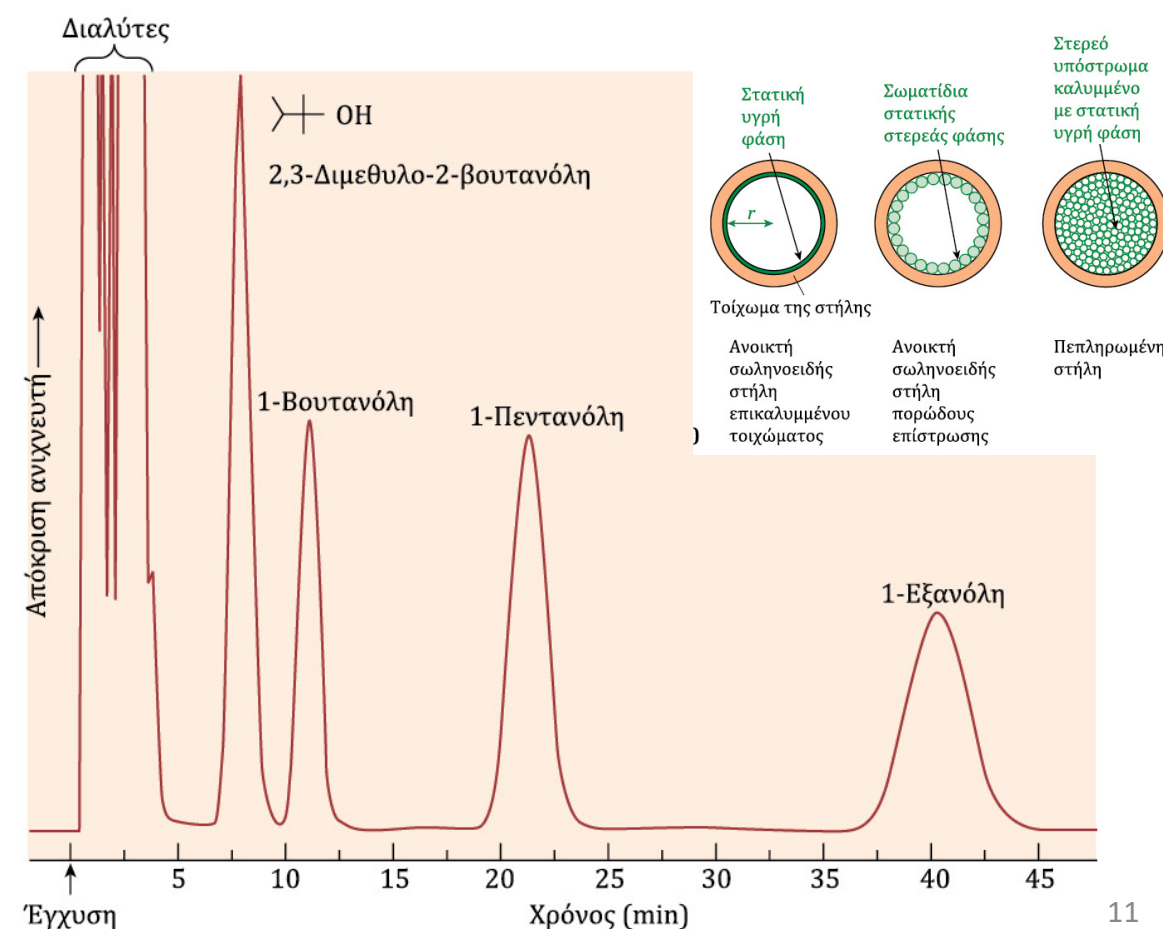
Οι **πληρωμένες στήλες** γεμίζονται με λεπτόκοκκα σωματίδια ενός στερεού υποστρώματος επικαλυμμένου με μη πτητική υγρή στατική φάση

Σε σύγκριση με τις ανοικτές σωληνοειδείς στήλες, οι πεπληρωμένες στήλες παρέχουν:

- μεγαλύτερη χωρητικότητα δείγματος
- ευρύτερες κορυφές → χαμηλότερη διαχωριστικότητα
- μεγαλύτερους χρόνους κατακράτησης

Οι πεπληρωμένες στήλες χρησιμοποιούνται για

- Παρασκευαστικούς διαχωρισμούς
- Για τον διαχωρισμό αερίων που δεν κατακρατούνται καλά

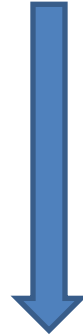


Παράγοντας κατακράτησης

Η κατακράτηση διέπεται από τη θερμοδυναμική.

Ο παράγοντας κατακράτησης (k) εξαρτάται από τις ενθαλπίες εξάτμισης και ανάμειξης

$$\ln K = \frac{\Delta H_{vap}^o}{RT} + \frac{\Delta H_{mix}^o}{RT} + \text{constant}$$



Για ουσίες που δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, ο κανόνας του Trouton δηλώνει

$$\Delta H_{vap}^o \approx \left(88 \frac{J}{mol \cdot K}\right) T_{bp}$$

$$\ln K = \frac{\left(88 \frac{J}{mol \cdot K}\right) T_{bp}}{RT} + \frac{\Delta H_{mix}^o}{RT} + \text{constant}$$

Δείκτης κατακράτησης Κονάτς

Ο δείκτης **κατακράτησης** Κονάτς, I , στους ισόθερμους διαχωρισμούς, παρέχει μια κλίμακα σχετικής κατακράτησης, η οποία παραμένει σταθερή για όλες τις στήλες με την ίδια στατική φάση.

Για ένα γραμμικό αλκάνιο, ο δείκτης κατακράτησης ισούται με 100 φορές τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Για το οκτάνιο, $I \equiv 800$ και για το εννεάνιο, $I \equiv 900$

Μια ένωση που εκλούεται μεταξύ οκτανίου και εννεανίου (Εικόνα 23-7) έχει δείκτη κατακράτησης μεταξύ 800 και 900 που υπολογίζεται από τον τύπο

$$I = 100 \left[n + (N - n) \cdot \frac{\log t'_R(\text{unknown}) - \log t'_R(n)}{\log t'_R N - \log t'_R(n)} \right]$$

n : αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μικρότερο αλκάνιο

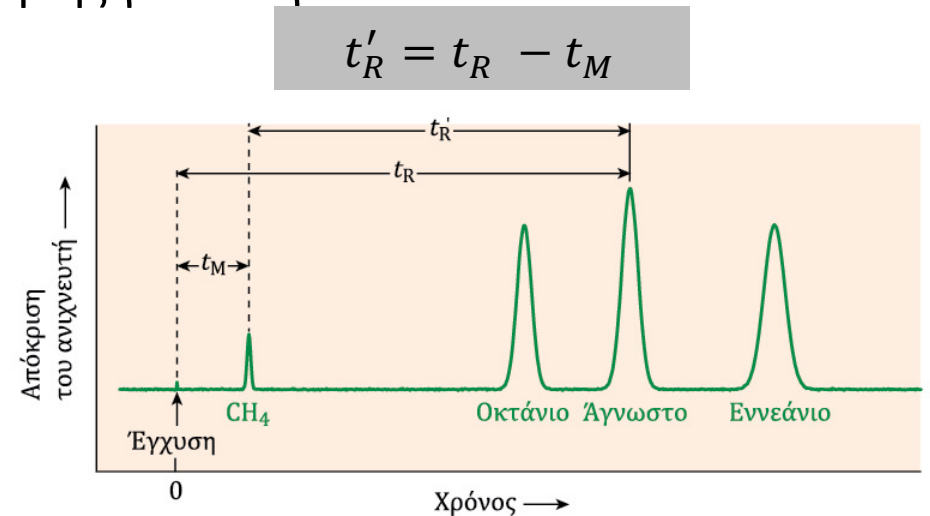
N : αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μεγαλύτερο αλκάνιο

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Δείκτης κατακράτησης

Οι χρόνοι κατακράτησης στην Εικόνα 23-7 είναι $t_M(\text{CH}_4) = 0,5 \text{ min}$, $t_R(\text{οκτάνιο}) = 14,3 \text{ min}$, $t_R(\text{άγνωστο}) = 15,7 \text{ min}$, και $t_R(\text{εννεάνιο}) = 18,5 \text{ min}$. Υπολογίστε τον δείκτη κατακράτησης για το άγνωστο.

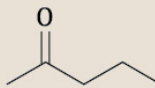
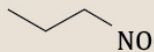
$$I = 100 \left[n + (N - n) \cdot \frac{\log t'_R(\text{unknown}) - \log t'_R(n)}{\log t'_R N - \log t'_R(n)} \right] =$$

$$100 \left[8 + (9 - 8) \cdot \frac{\log 15.2 - \log 13.8}{\log 18.0 - \log 13.8} \right] = 836$$



ΑΥΤΟΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ: Πού θα εκλουσθεί ένα άγνωστο με δείκτη κατακράτησης 936 στην Εικόνα 23-7;

Δείκτες κατακράτησης διαφόρων ενώσεων σε συνήθεις στατικές φάσεις

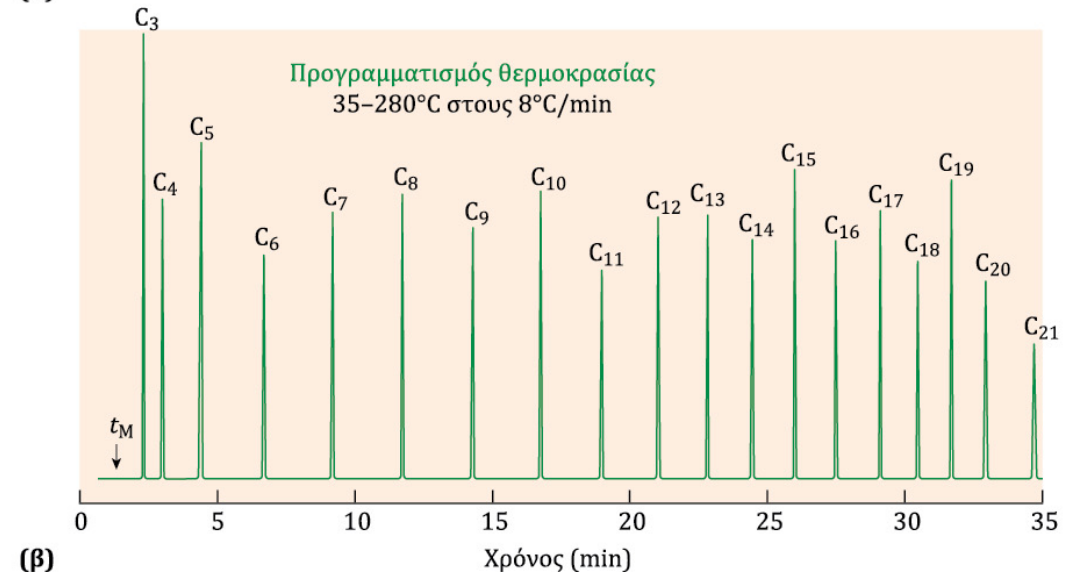
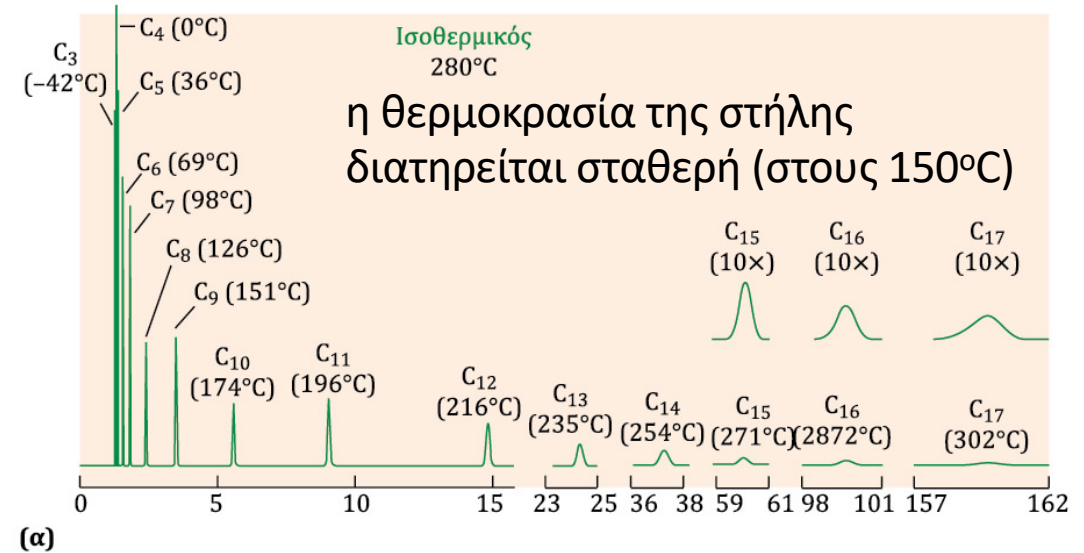
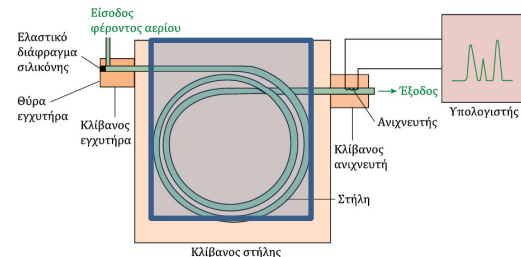
ΠΙΝΑΚΑΣ 24-2 Δείκτες κατακράτησης διαφόρων ενώσεων σε συνήθεις στατικές φάσεις				
Φάση	Δείκτης κατακράτησης ^α			
	 Βενζόλιο b.p. 80°C	 Βουτανόλη b.p. 117°C	 2-Πεντανόνη b.p. 102°C	 1-Νιτροπροπάνιο b.p. 132°C
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο)	651	651	667	705
(Διφαινύλιο) _{0,05} (διμεθύλιο) _{0,95} - πολυσιλοξάνιο	667	667	689	743
(Διφαινύλιο) _{0,35} (διμεθύλιο) _{0,65} - πολυσιλοξάνη	746	733	773	867
(Κυανοπροπολυοφαινύλιο) _{0,14} - (διμεθυλ) _{0,86} πολυσιλοξάνιο	721	778	784	881
(διμεθυλ) _{0,86} πολυσιλοξάνιο				
(Διφαινύλιο) _{0,65} (διμεθύλιο) _{0,35} - πολυσιλοξάνιο	794	779	825	938
Πολυ(αιθυλενογλυκόλη)	963	1158	998	1230
1,5-Δι(2,3-διμεθυλιμιδαζόλιο) πεντάνιο δις (τριφθορομεθάνιο σουλφονυλ) ιμίδιο (SP-IL 111)	1400	1567	1585	1834

α Τα σημεία ζέσεως (b.p.) των διαφόρων αλκανίων είναι: εξάνιο 69°C, επτάνιο 98°C, οκτάνιο 126°C, εννεάνιο 151°C, δεκάνιο 174°C, ενδεκάνιο 196°C, δωδεκάνιο 216°C. Οι δείκτες κατακράτησης για τα αλκάνια ευθείας αλυσίδας έχουν σταθερές τιμές που δεν μεταβάλλονται με τη στατική φάση: εξάνιο 600, επτάνιο 700, οκτάνιο 800, εννεάνιο 900, δεκάνιο 1000, ενδεκάνιο 1100, δωδεκάνιο 1200. Το βενζόλιο μετέχει σε αλληλεπιδράσεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου. Η βουτανόλη λειτουργεί ως δότης και δέκτης δεσμών υδρογόνου. Η 2-πεντανόνη και το νιτροπροπάνιο είναι υπεύθυνα για αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου.

Προγραμματισμός θερμοκρασίας και πίεσης

Εξίσωση Clausius-Clapeyron: $\log P_{\text{solute}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \text{σταθερά}$

Μεγάλο μέρος όλης της αεριοχρωματογραφίας εκτελείται με **προγραμματισμό θερμοκρασίας**, στον οποίον η θερμοκρασία της στήλης αυξάνεται κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού ώστε να αυξηθεί η τάση ατμών των διαχωριζόμενων ουσιών και να μειωθεί ο χρόνος κατακράτησης των συστατικών που εκλούνται αργά.



Επίδραση του αερίου μεταφορέων στους ρυθμούς ροής στηλών

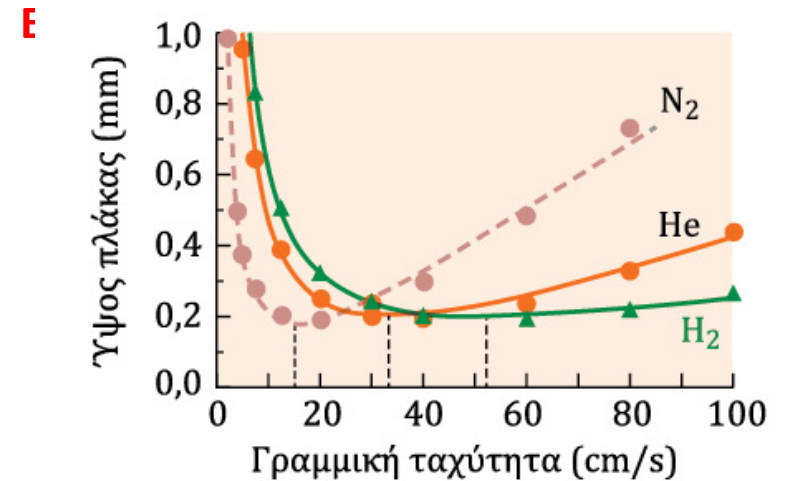
Όσο ταχύτερα μια ουσία διαχέεται μεταξύ των φάσεων, τόσο μικρότερος είναι ο όρος μεταφοράς μάζας (Cu_x) στην εξίσωση van Deemter (23-37).

$$H \approx \underbrace{A}_{\substack{\text{Πολλαπλές} \\ \text{Διαδρομές}}} + \underbrace{\frac{B}{u_x}}_{\substack{\text{Επιμήκης} \\ \text{διάχυση}}} + \underbrace{Cu_x}_{\text{Μεταφορά Μάζας}}$$

Οι συντελεστές διάχυσης ακολουθούν τη σειρά $N_2 < He < H_2$.

Οι περισσότερες αναλύσεις εκτελούνται σε ταχύτητες φέροντος αερίου που είναι 1,5-2 φορές μεγαλύτερες από τη βέλτιστη ταχύτητα στο ελάχιστο της καμπύλης van Deemter

Η μεγαλύτερη ταχύτητα επιλέγεται για να δώσει τη μέγιστη απόδοση (υψηλότερος αριθμός πλακών) ανά μονάδα χρόνου.

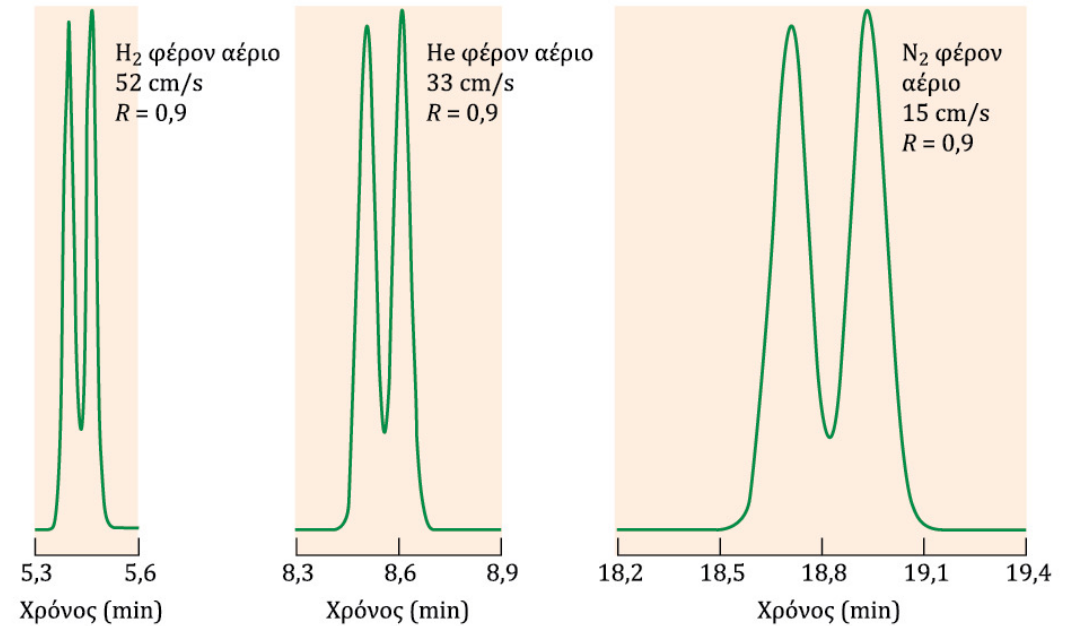


ΕΙΚΟΝΑ 24-11 Καμπύλες van Deemter για αεριοχρωματογραφία του μονοτερπένιου ευκαλυπτόλη ($k = 4,7$) χρησιμοποιώντας N_2 , He, ή H_2 σε στήλη $30\text{ m} \times 0,32\text{ mm}$ επικαλυμμένου τοιχώματος με στατική φάση Rxi-5ms [(διφαινυλο)_{0,05}(διμεθυλο)_{0,95} πολυσιλοξάνιο] πάχους $0,25\text{ }\mu\text{m}$, στους 70°C . [Δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας λογισμικό Pro EZGC® (διατίθεται δωρεάν στον σύνδεσμο <https://www.restek.com/proezgc>), Restek Corp., Bellefonte, PA].

Επίδραση του αερίου μεταφορέων στο χρόνο ανάλυσης

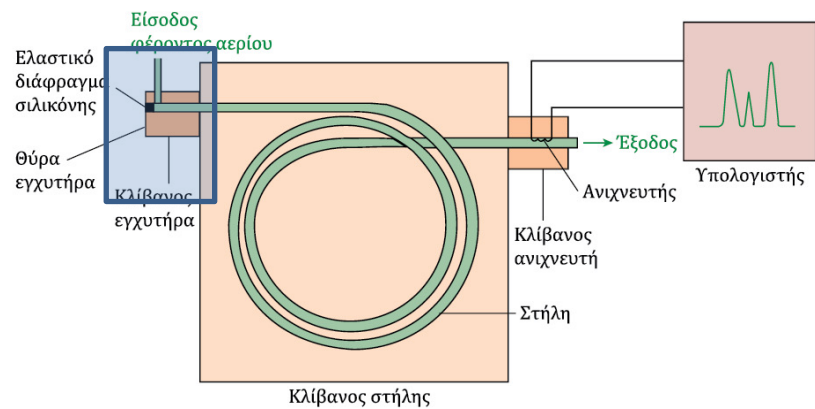
Τα H_2 και He παρέχουν καλύτερη διαχωριστικότητα (μικρότερο ύψος πλάκας) από το N_2 σε υψηλή ταχύτητα ροής, επειδή στο H_2 και στο He οι ουσίες διαχέονται πιο γρήγορα από ό,τι στο N_2 (μικρότερος είναι ο όρος μεταφοράς μάζας (Cu_x) στην εξίσωση van Deemter)

Ηλεκτρολυτικές γεννήτριες παράγουν H_2 υψηλής καθαρότητας και έτσι εξαλείφεται η ανάγκη για φιάλες συμπιεσμένου H_2 .



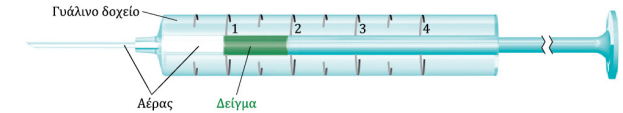
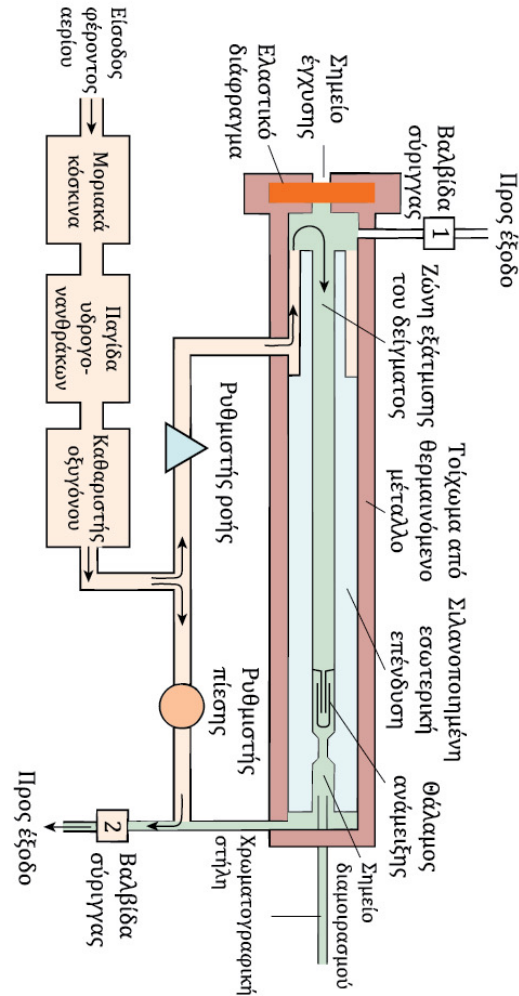
ΕΙΚΟΝΑ 24-12 Διαχωρισμός των μονοτερπενίων d-λεμονένιο και ευκαλυπτόλη σε στήλη 30 m × 0,32 mm επικαλυμμένου τοιχώματος με στατική φάση R_{xi-5ms} [(διφαινυλ) $_{0,05}$ -(διμεθυλ) $_{0,95}$ πολυσιλοξάνιο] πάχους 0,25 μm , στους 70°C χρησιμοποιώντας διάφορα φέροντα αέρια στις βέλτιστες γραμμικές ταχύτητές τους. Η διαχωριστικότητα, R , παραμένει σταθερή αλλά ο χρόνος ανάλυσης αυξάνεται καθώς το φέρον αέριο αλλάζει από H_2 σε He και σε N_2 . [Δημιουργήθηκε με τη χρήση λογισμικού Pro EZGC® (διατίθεται δωρεάν στον σύνδεσμο <https://www.restek.com/proezgc>), Restek Corp., Bellefonte, PA].

24-2 Έγχυση του δείγματος



Έγχυση δείγματος

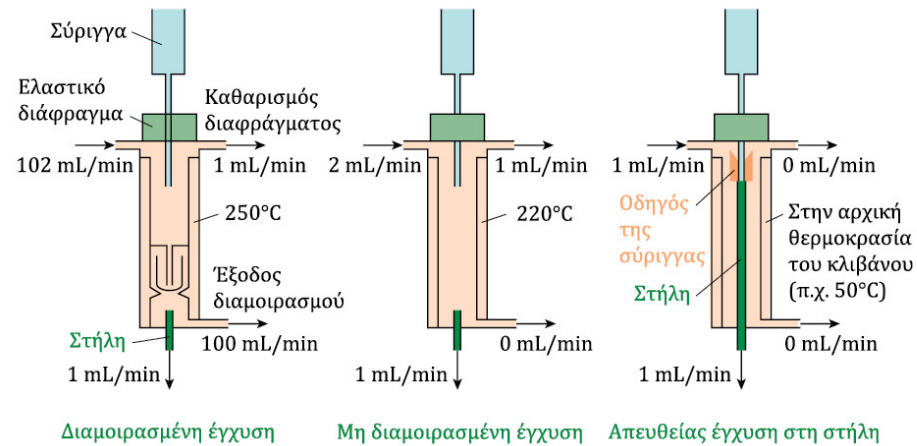
Όγκοι $\sim 1 \mu\text{L}$ υγρού εγχέονται μέσω ελαστικού διαφράγματος σε θερμαινόμενο εγχυτήρα που φέρει γυάλινη επένδυση



ΕΙΚΟΝΑ 24-13 Μικροσύριγγα γεμάτη με $1 \mu\text{L}$ υγρού δείγματος. Αέρας εισάγεται στη σύριγγα για να αποφευχθεί η πρόωρη εξάτμιση του δείγματος στη θύρα έγχυσης. Για επίδειξη του τρόπου χρήσης της μικροσύριγγας, ανατρέξτε στη διεύθυνση www.youtube.com/watch?v=xelz9qbi0T8.

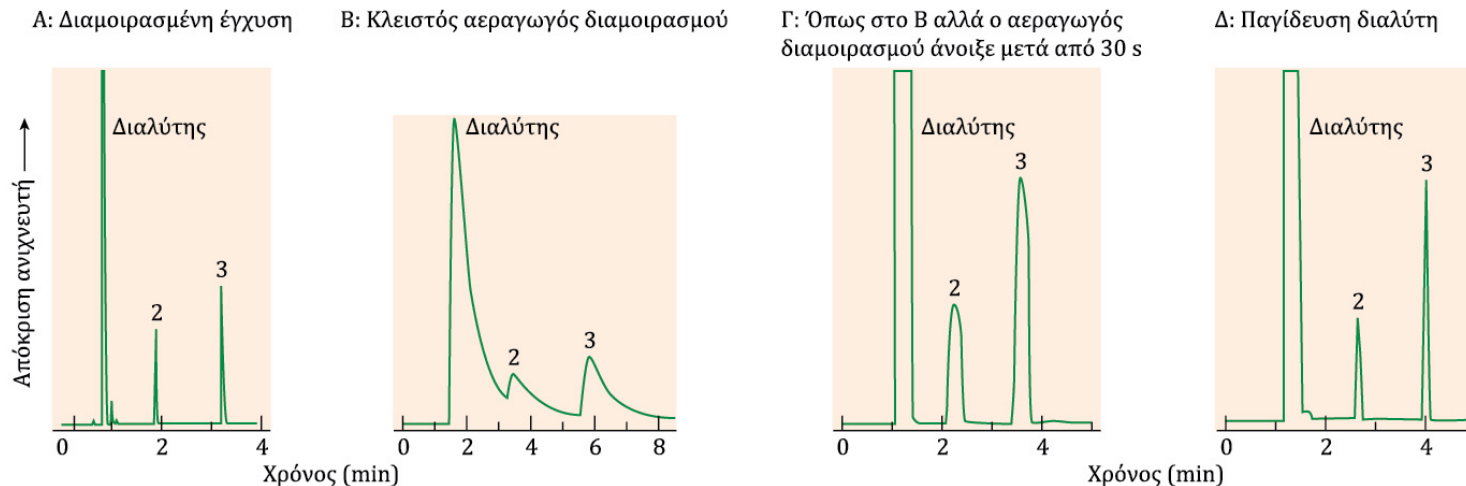
ΕΙΚΟΝΑ 24-14 Θύρα έγχυσης για διαμοιρασμένη έγχυση σε ανοικτή σωληνοειδή στήλη. Η γυάλινη επένδυση μολύνεται σταδιακά από μη πτητικά συστατικά και προϊόντα αποικοδόμησης του δείγματος και πρέπει να αντικαθίσταται περιοδικά. Για μη διαμοιρασμένη έγχυση, η γυάλινη επένδυση είναι ένας ευθύς σωλήνας χωρίς θάλαμο ανάμειξης. Υλικό πλήρωσης μπορεί να τοποθετηθεί μέσα στην επένδυση για να προσροφήσει τα ανεπιθύμητα συστατικά του δείγματος. Υαλοβάμβακας θα μπορούσε να τοποθετηθεί κοντά στο (αριστερό) άκρο της επένδυσης έτσι ώστε το υγρό να απομακρύνεται από το εξωτερικό της βελόνας, πριν η βελόνα αποσυρθεί.

Σύγκριση διαμοιρασμένης και μη διαμοιρασμένης έγχυσης



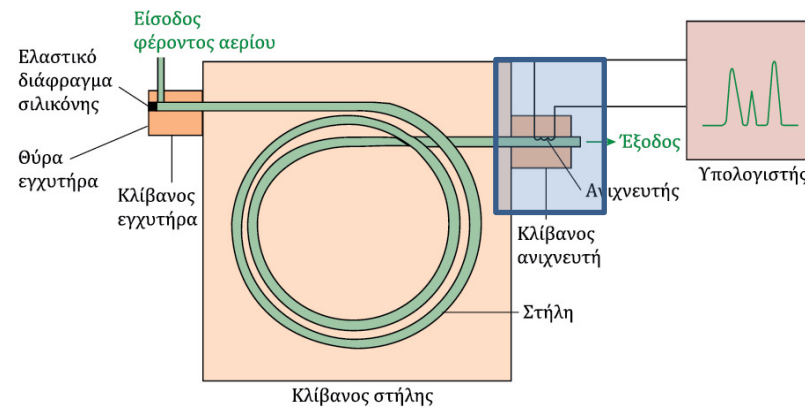
EIKONA 24-16 Αντιπροσωπευτικές συνθήκες έγχυσης για διαμοιρασμένη έγχυση, μη διαμοιρασμένη έγχυση και απευθείας έγχυση σε ανοικτή σωληνοειδή στήλη.

- Η αρχική θερμοκρασία της στήλης ρυθμίζεται 10-20°C κάτω από το σημείο ζέσεως του διαλύτη, ο οποίος ως εκ τούτου συμπυκνώνεται στην είσοδο της στήλης. Καθώς οι ουσίες συναντούν το συμπυκνωμένο βύσμα του διαλύτη, παγιδεύονται μέσα στον διαλύτη σε μια στενή ζώνη στην αρχή της στήλης.



ΕΙΚΟΝΑ 24-17 Διαμοιρασμένη και μη διαμοιρασμένη έγχυση διαλύματος 1% (v/v) μεθυλισοβουτυλοκετόνης (σημείο ζέσεως 118°C) και 1% (v/v) p-ξυλόλιου (σημείο ζέσεως 138°C) σε διχλωρομεθάνιο (σημείο ζέσεως 40°C), σε ανοικτή σωληνοειδή στήλη (10 m 0,22 mm) επικαλυμμένου τοιχώματος με στατική φάση πάχους 0,25 μm μέτριας πολικότητας (BP-10, κυανοπροπυλφαινυλμεθυλ-σιλικόνη). Θερμοκρασία στήλης = 75°C. Η κλίμακα στον κατακόρυφο άξονα είναι η ίδια για τα Α-Γ. Στο Δ, η ένταση του σήματος πρέπει να πολλαπλασιασθεί επί 2,33 για να είναι στην ίδια κλίμακα με τα Α-Γ.

24-3 Ανιχνευτές

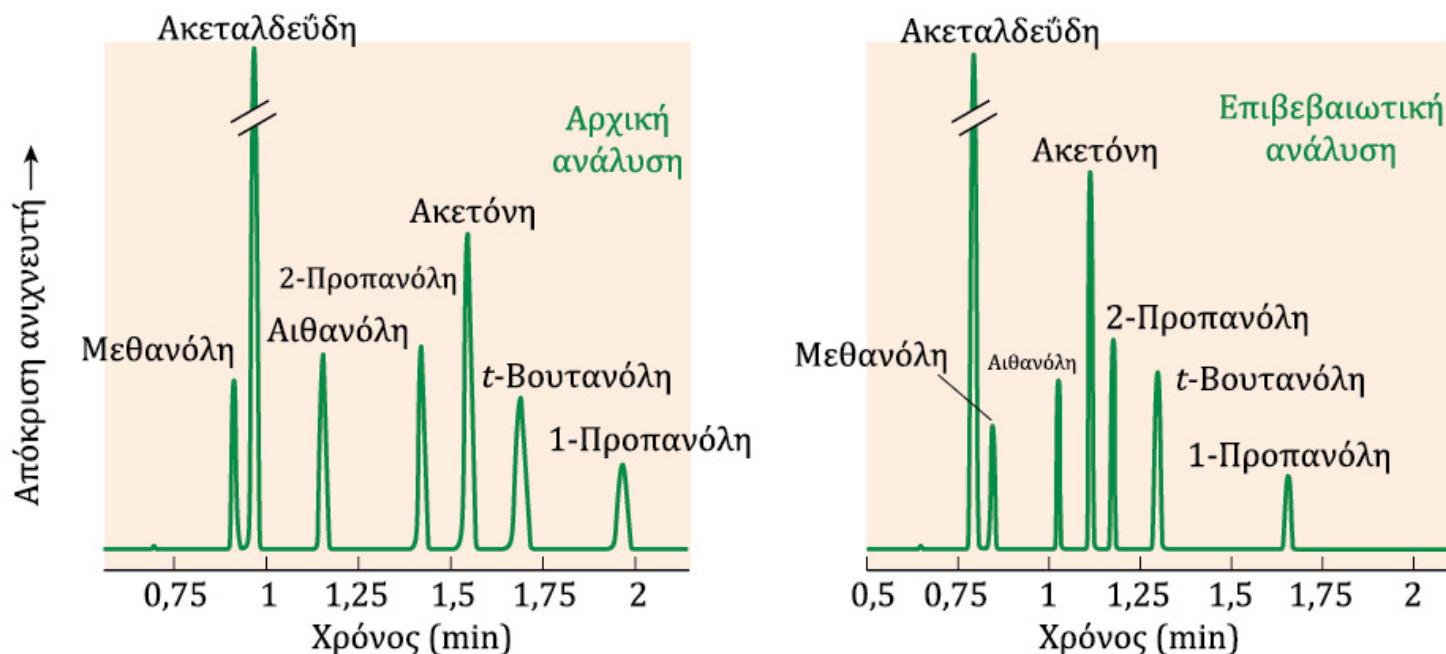


Ποιοτική ανάλυση

Στην *ποιοτική ανάλυση* για την ταυτοποίηση μιας κορυφής, συγκρίνουμε τον χρόνο κατακράτησής της με αυτόν ενός διαλύματος καθαρού αναλύτη.

1. Ο πιο αξιόπιστος τρόπος για να συγκρίνουμε τους χρόνους κατακράτησης είναι ο εμβολιασμός του αγνώστου δείγματος, κατά τον οποίο ο αναλύτης, σε καθαρή μορφή, προστίθεται στο άγνωστο. Εάν η προστιθέμενη ένωση είναι ταυτόσημη με ένα συστατικό του άγνωστου, τότε το εμβαδόν της κορυφής του εν λόγω συστατικού θα αυξηθεί.
2. Πρόσθετη επιβεβαίωση της ταυτότητας μιας κορυφής παρέχεται από τη φασματομετρία μαζών (Κεφάλαιο 22), η οποία μπορεί να ταυτοποιήσει μια χρωματογραφική κορυφή συγκρίνοντας το φάσμα της με βιβλιοθήκη φασμάτων.

Παράδειγμα ποιοτικής ανάλυσης



ΕΙΚΟΝΑ 24-18 Επιβεβαιωτικός προσδιορισμός αλκοόλης με ορθογώνιες στατικές φάσεις (με διαφορετικούς μηχανισμούς κατακράτησης). Ο υπερκείμενος χώρος δείγματος ούρων ή αίματος (μετά από εξισορρόπηση) εγχέεται σε μία μόνο θύρα με διαμοιρασμένη έγχυση 50:1. Το φέρον αέριο κατευθύνεται παράλληλα σε δύο διαφορετικές στήλες, η καθεμία με τον δικό της ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας, για διαχωρισμό στους 40°C. Οι στήλες δίνουν διαφορετική σειρά έκλουσης λόγω της διαφορετικής εξισορρόπησης των δεσμών υδρογόνου και των δυνάμεων διπόλων. Η *t*-βουτανόλη και η 1-προπανόλη είναι εσωτερικά πρότυπα. Το δείγμα σε αυτή την εικόνα ήταν ένα εργαστηριακό πρότυπο, και όχι ο υπερκείμενος χώρος δείγματος αίματος. [Restek Corp., Bellefonte, PA].

Αν μια κορυφή εμφανίζεται στον αναμενόμενο χρόνο κατακράτησης της αιθανόλης και στις δύο στήλες, είναι πολύ πιθανό ότι πρόκειται για αιθανόλη.

Ποσοτική ανάλυση

- Η *ποσοτική ανάλυση* βασίζεται είτε στο εμβαδόν είτε στο ύψος μιας χρωματογραφικής κορυφής.
- Στο εύρος συγκέντρωσης όπου έχουμε γραμμική απόκριση, το εμβαδόν μιας κορυφής είναι ανάλογο με την ποσότητα του συστατικού στο οποίο αντιστοιχεί
- Η ποσοτική ανάλυση με αυτόματο δειγματολήπτη χρησιμοποιεί συνήθως μια γραμμή βαθμονόμησης κατασκευασμένη με εξωτερικά πρότυπα
- Η ποσοτική ανάλυση με χειροκίνητη έγχυση πραγματοποιείται σχεδόν πάντα προσθέτοντας στο άγνωστο μια γνωστή ποσότητα εσωτερικού προτύπου (Ενότητα 5-4).

Χαρακτηριστικά των ανιχνευτών αεριοχρωματογραφίας

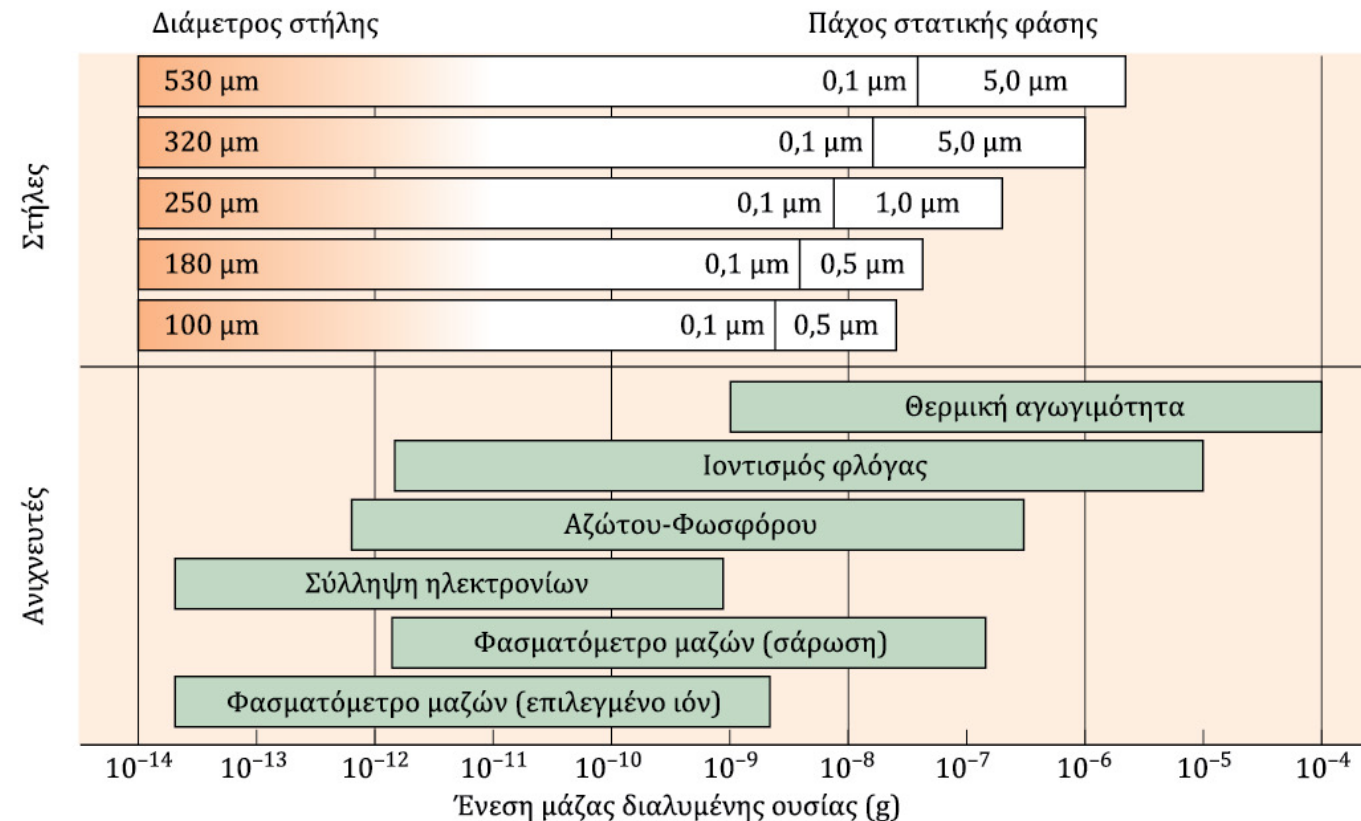
ΠΙΝΑΚΑΣ 24-3 Χαρακτηριστικά των ανιχνευτών αεριοχρωματογραφίας

Ανιχνευτής	Τυπικό όριο ανίχνευσης ^α	Εύρος γραμμικής περιοχής	Επιλεκτικότητα ^β	Αποκρίνεται σε
Θερμικής αγωγιμότητας	400 pg/mL	10 ⁵		συγκέντρωση
Ιοντισμού φλόγας	2 pg C/s	10 ⁷	1	μάζα
Σύλληψης ηλεκτρονίων	50 fg/mL	10 ⁴	έως 10 ⁶	συγκέντρωση
Φασματομετρίας μαζών (επιλεγμένη παρακολούθηση ιόντων)	10 pg έως ng	10 ⁵	υψηλός	μάζα
Αζώτου-φωσφόρου	0,4 pg N/s	10 ⁵	25.000	μάζα
	0,2 pg P/s	10 ⁵	75.000	μάζα
Φωτομετρικός φλόγας	4 pg S/s	10 ³	10 ⁶	μάζα
	0,06 pg P/s	10 ⁴	10 ⁶	μάζα
Φωτοϊοντισμού (ανιχνεύει μόνο ενώσεις που ιονίζονται σε λαμπτήρα ενέργειας)	10 pg C/s	10 ⁶	—	μάζα
Κενού υπερίωδους	15-250 µg/mL	10 ³		συγκέντρωση
Χημειοφωταύγειας	0,5 pg S/s	10 ⁴	10 ⁷	μάζα
	3 pg N/s	10 ⁴	10 ⁷	μάζα

- α. Για μη διαμοιρασμένη έγχυση 1 µL, 1 mL /min, και εύρος κορυφής 5 s. Η απόκριση του ανιχνευτή μαζών είναι σε µάζα στη μονάδα του χρόνου. Η απόκριση των ανιχνευτών συγκέντρωσης είναι σε µάζα στη μονάδα του όγκου.
- β. Επιλεκτικότητα είναι η σχετική απόκριση στο σωματίδιο-στόχος ως προς την απόκριση στον άνθρακα.

Όρια ανίχνευσης για στήλες και ανιχνευτές

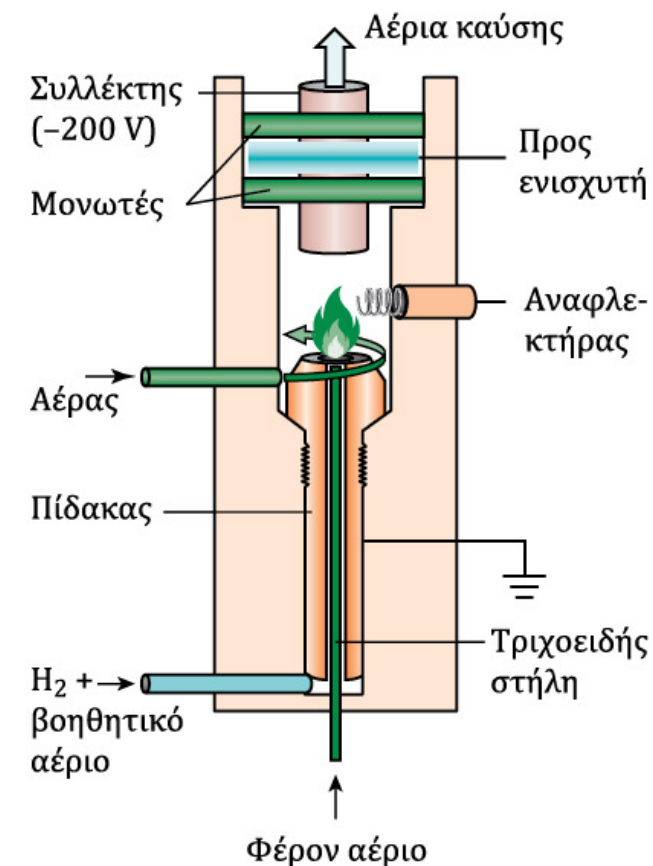
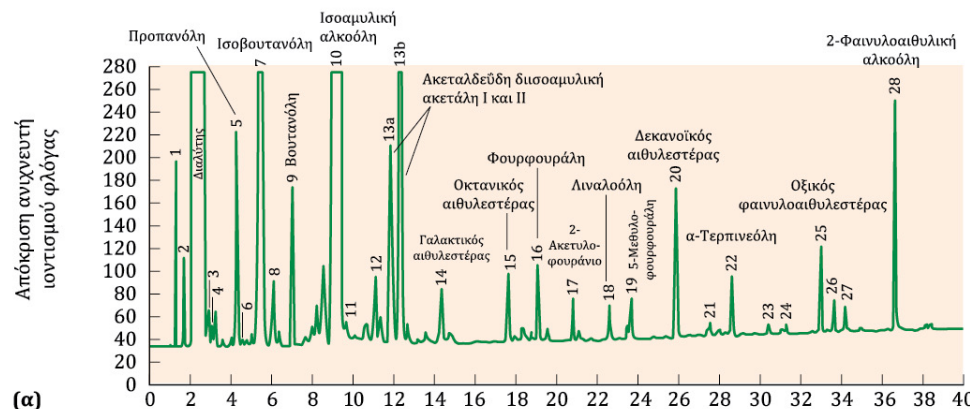
ΕΙΚΟΝΑ 24-29 Κατά προσέγγιση όρια εγχεόμενης μάζας αναλύτη για ανοικτές αεριοχρωματογραφικές στήλες επικαλυμμένου τοιχώματος και ανιχνευτές.



ΕΙΚΟΝΑ 24-29 Κατά προσέγγιση όρια εγχεόμενης μάζας αναλύτη για ανοικτές αεριοχρωματογραφικές στήλες επικαλυμμένου τοιχώματος και ανιχνευτές. [Δεδομένα από J. V. Hinshaw, "Setting Realistic Expectations for GC Optimization," LCGC North Am. 2006, 24 (November), 1194].

Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας

- Στον **ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας**, το έκλουσμα καίγεται σε μείγμα H_2 και αέρα.
- Μόνο περίπου 1 στα 10^6 άτομα άνθρακα παράγει ένα ιόν.
- Αριθμός των ιόντων είναι ανάλογος με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που εισέρχονται στη φλόγα.
- Απουσία αναλύτη, ένα ρεύμα $\sim 10^{-14}$ A ρέει μεταξύ του άκρου της φλόγας και του συλλέκτη.
- Οι αναλύτες παράγουν ρεύμα $\sim 10^{-12}$ A, που μετατρέπεται σε τάση, ενισχύεται, φιλτράρεται για την απομάκρυνση θορύβου υψηλής συχνότητας και τελικά μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα.



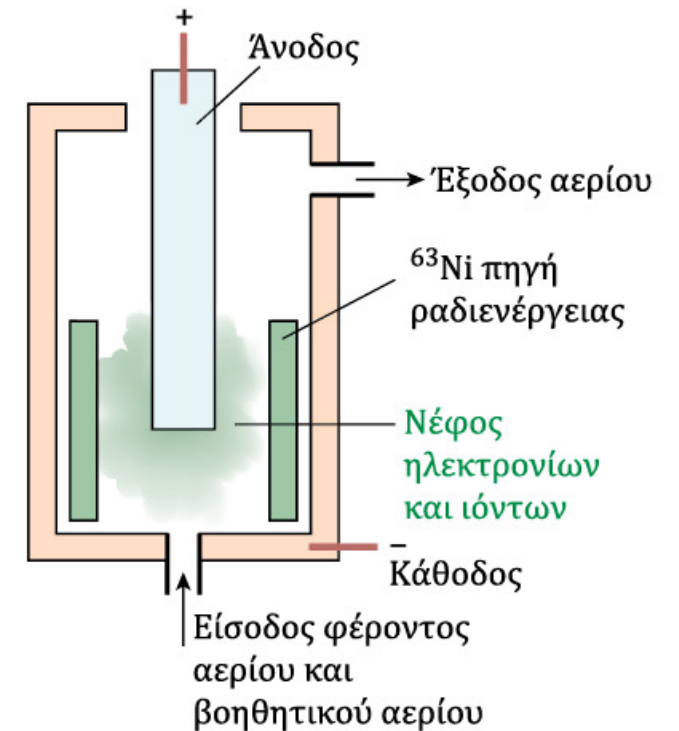
ΕΙΚΟΝΑ 24-20 Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας. [Πληροφορίες από C.F. Poole, "Ionization-Based Detectors for Gas Chromatography", *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1421, 137, Εικόνα 1].

Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων

Ο πιο δημοφιλής επιλεκτικός ανιχνευτής

- Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε μόρια που περιέχουν αλογόνο (όπως στο Πλαίσιο 24-1), συζυγιακές καρβονυλικές ενώσεις, νιτρίλια, νιτροενώσεις (Πλαίσιο 24-2) και οργανομεταλλικές ενώσεις, αλλά δεν είναι ευαίσθητος σε υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και κετόνες.
- Όταν αναλύτες με υψηλή ηλεκτρονιακή συγγένεια εισέρχονται στον ανιχνευτή, συλλαμβάνουν μερικά ηλεκτρόνια και μειώνουν την αγωγιμότητα του πλάσματος

Ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικά ευαίσθητος (Πίνακας 24-3), με όριο ανίχνευσης συγκρίσιμο με αυτό της παρακολούθησης επιλεγμένου ιόντος στη φασματομετρία μαζών

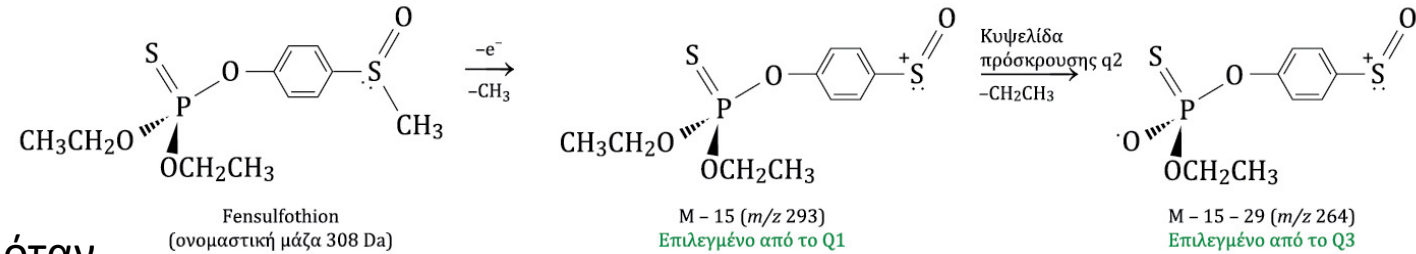


ΕΙΚΟΝΑ 24-22 Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων.

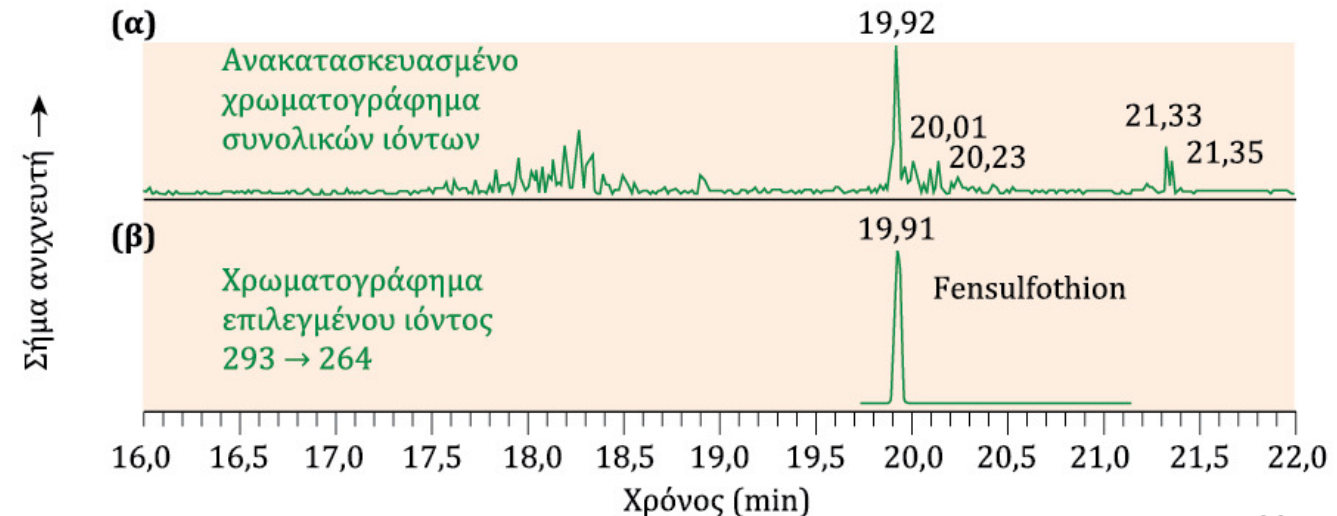
Αεριοχρωματογραφία-φασματομετρία μαζών

Ο φασματογράφος μαζών είναι ένας ευαίσθητος ανιχνευτής που παρέχει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες

- Οι πιο συνηθισμένοι είναι οι τετραπολικοί αναλυτές μαζών ιοντισμού με ηλεκτρόνια.
- Οι αναλυτές χρόνου πτήσης χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται ταχεία λήψη φασμάτων ή ακριβής μέτρηση μάζας



ΕΙΚΟΝΑ 24-24 Παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης στην αεριοχρωματογραφία-φασματομετρία μαζών. (α) Χρωματογράφημα συνολικών ιόντων εκχυλίσματος από φλούδα πορτοκαλιού. Ιοντισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων. (β) Παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης. Το πρόδρομο ιόν m/z 293 επιλέγεται από το φίλτρο μάζας Q1 στην Εικόνα 22-36, και το ιόν προϊόντος m/z 264 επιλέγεται από το φίλτρο μάζας Q3. Το χρωματογράφημα β είναι το γράφημα της έντασης σε m/z 264 από το Q3 έναντι του χρόνου.



24-4 Προετοιμασία του δείγματος

Η ύλη θα συμπεριληφθεί στην διάλεξη για το αντίστοιχο κεφάλαιο

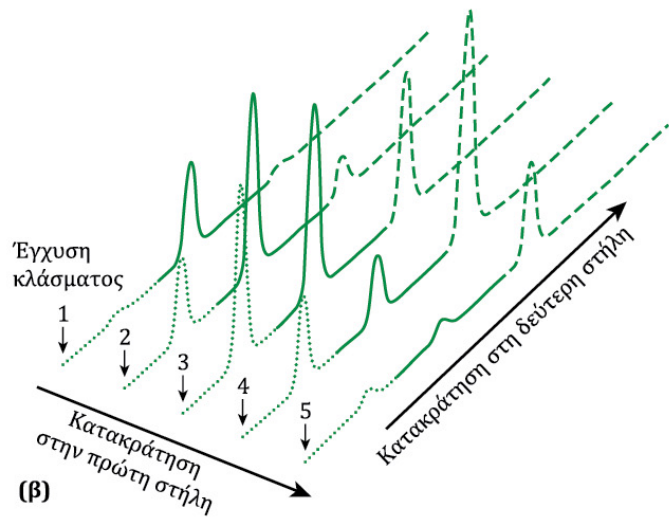
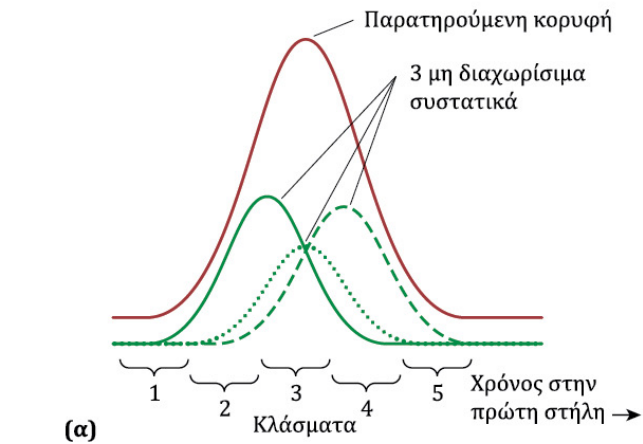
25-5 Ανάπτυξη μεθόδων στην αεριοχρωματογραφία

Ανάπτυξη μεθόδων στην αεριοχρωματογραφία

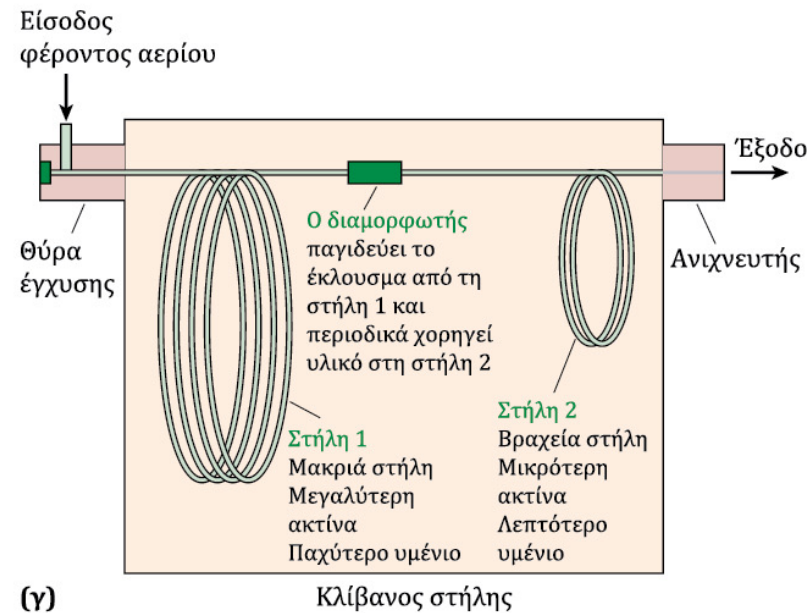
Σειρά των αποφάσεων:

- 1. στόχος της ανάλυσης.**
- 2. προετοιμασία του δείγματος.**
- 3. ανιχνευτής.**
- 4. στήλη**
- 5. έγχυση.**

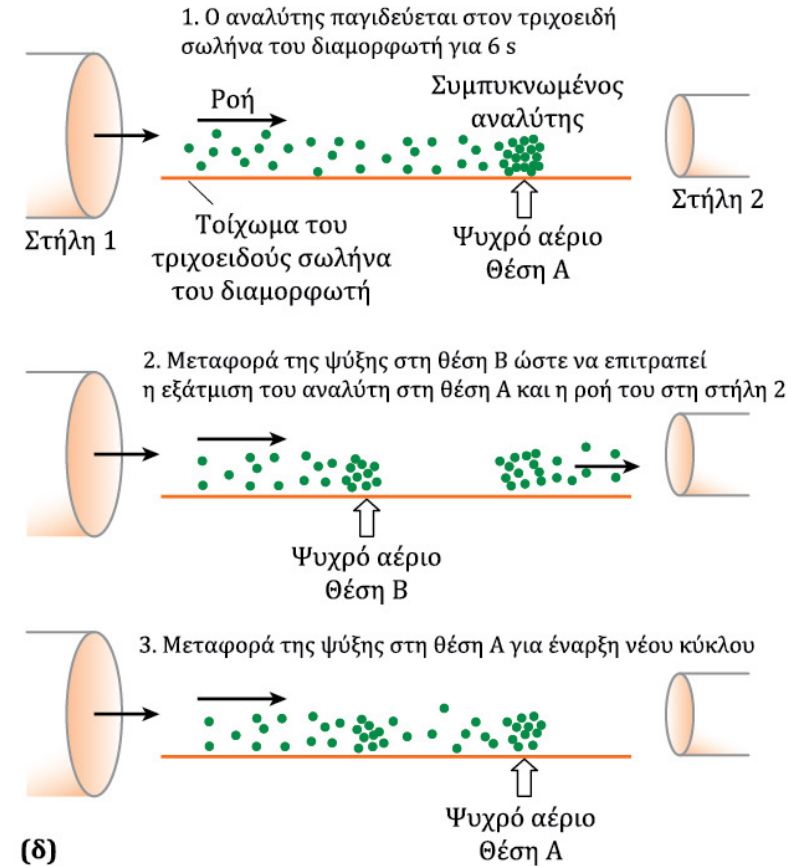
Δισδιάστατη αεριοχρωματογραφία (συννά ονομάζεται GCxGC)



Μη διαχωρίσιμα συστατικά του πλαισίου (α) διαχωρίζονται στο πλαίσιο (β) μετά από έγχυση των κλασμάτων 1-5 από την πρώτη στήλη σε μια δεύτερη στήλη διαφορετικής πολικότητας. [Πληροφορίες από J. Dallüge, J. Bens, and U. A. Th. Brinkman, "Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: A Powerful and Versatile Analytical Tool," *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 69].

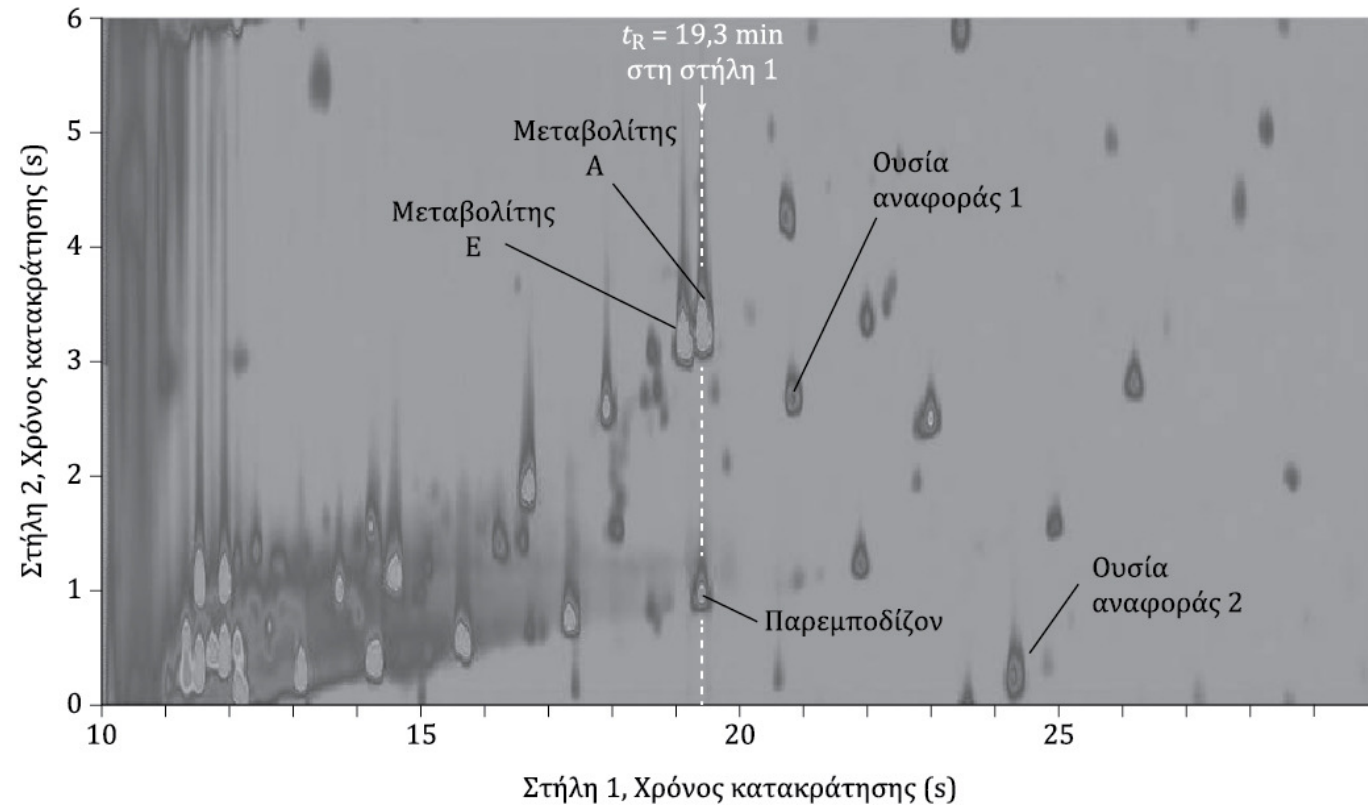
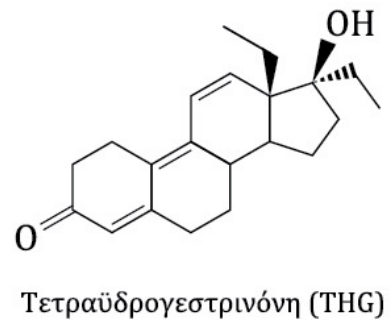
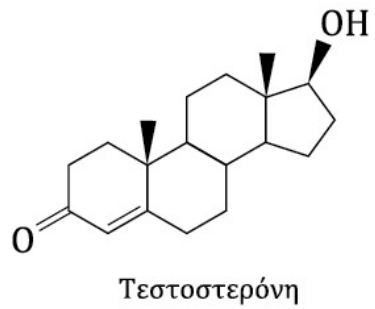


(γ) Διάταξη δισδιάστατης χρωματογραφίας (GC x GC). Ο διαμορφωτής κρατά το έκλουσμα από τη στήλη 1 και το εισάγει περιοδικά στη στήλη 2.



(δ) Ένας μηχανισμός με τον οποίο μπορεί να λειτουργήσει ένας διαμορφωτής είναι η συμπίκνωση του εκλούσματος με ψυχρή ροή αερίου.

ΦΑΡΜΑΚΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΣΤΟΝ ΑΘΛΗΤΙΣΜΟ



Δισδιάστατη αεριοχρωματογραφία (συχνά ονομάζεται GCxGC)

