

PLINSKA KROMATOGRAFIJA (GC)

1. Uvod – predstavitev

2. Opis metode oziroma sestavnih delov

aparatus: injektor, prostor za kolone (peč), detektorji, kolone in stacionarne faze

3. Aplikacije GC

4. Kombinacije GC in spektroskopskih metod

5. GSC – plinsko-trdna kromatografija

Ad 1) - uparitev vzorca (možnost derivatizacije)

- GLC (plinsko-tekoča kromatografija)

- GSC (plinsko-trdna kromatografija)

- GLC: porazdeljevanje vzorca plin/stacionarna tekoča faza (na trdnem nosilcu)

- GLC leta 1941 (Martin, Syngge), prvi komercialni aparati leta 1955

- retencijski časi – retencijski volumen

PLINSKI KROMATOGRAFI

Sistem za plinsko kromatografijo sestavljajo:

1. izvor nosilnega plina, jeklenka
2. regulatorji pritiska in pretoka plina
3. injektor za vnos vzorca
4. kolona
5. detektor
6. termostati za injektor, kolono in detektor
7. integrator
8. rekorder

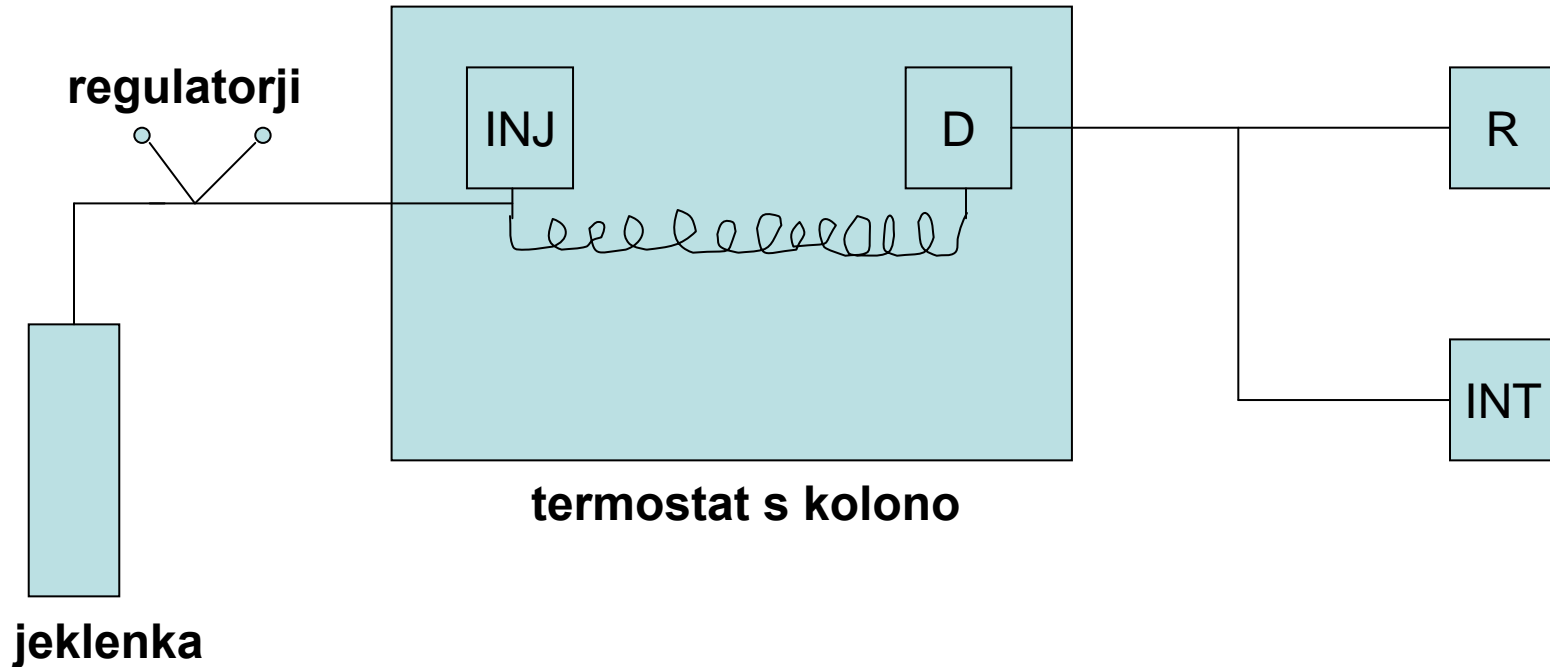


Figure 1: Effect of temperature on gas chromatograms;
(a) isothermal at 45°C,
(b) isothermal at 145°C,
(c) programmed at 30 to 180°C.

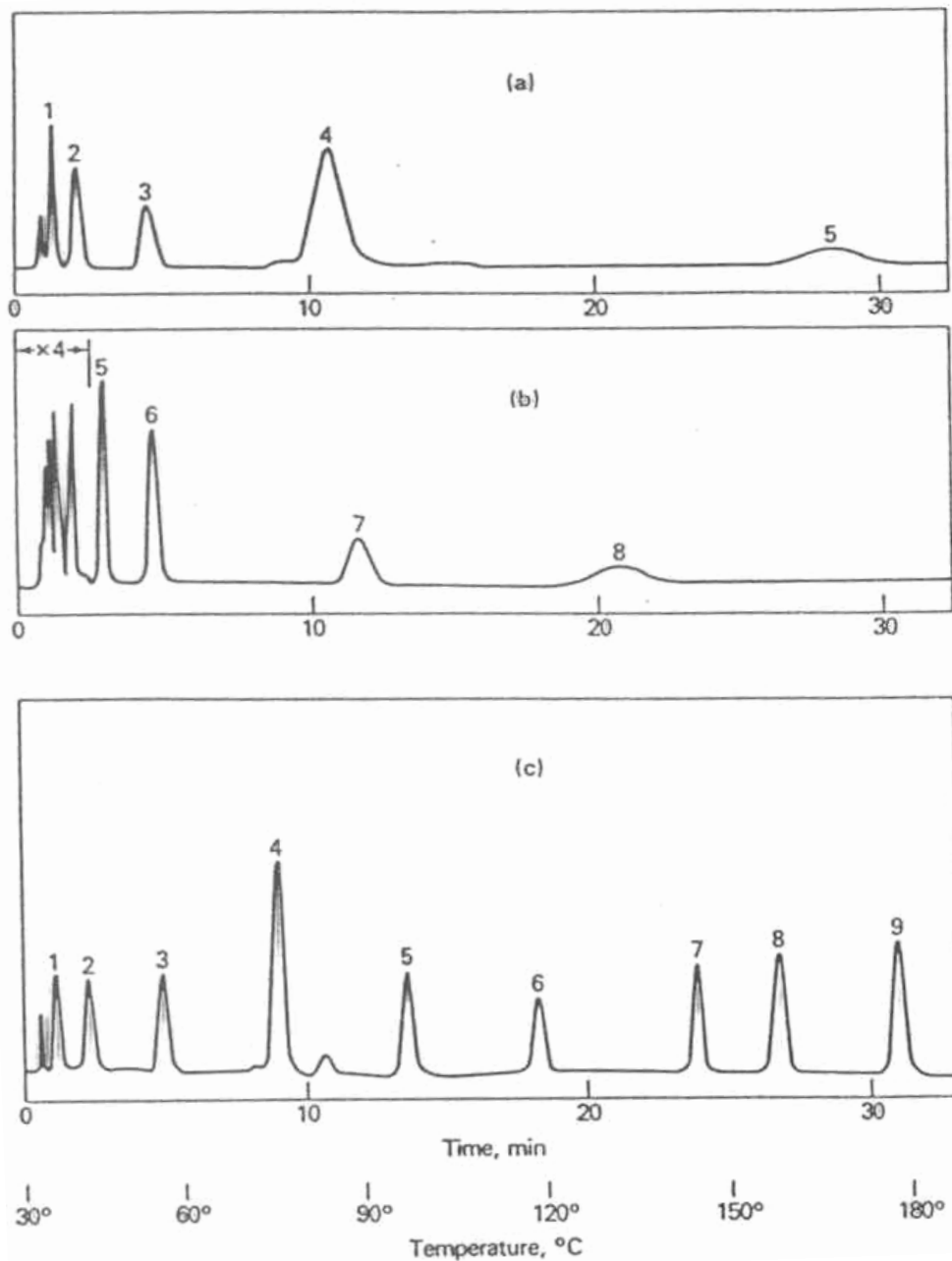
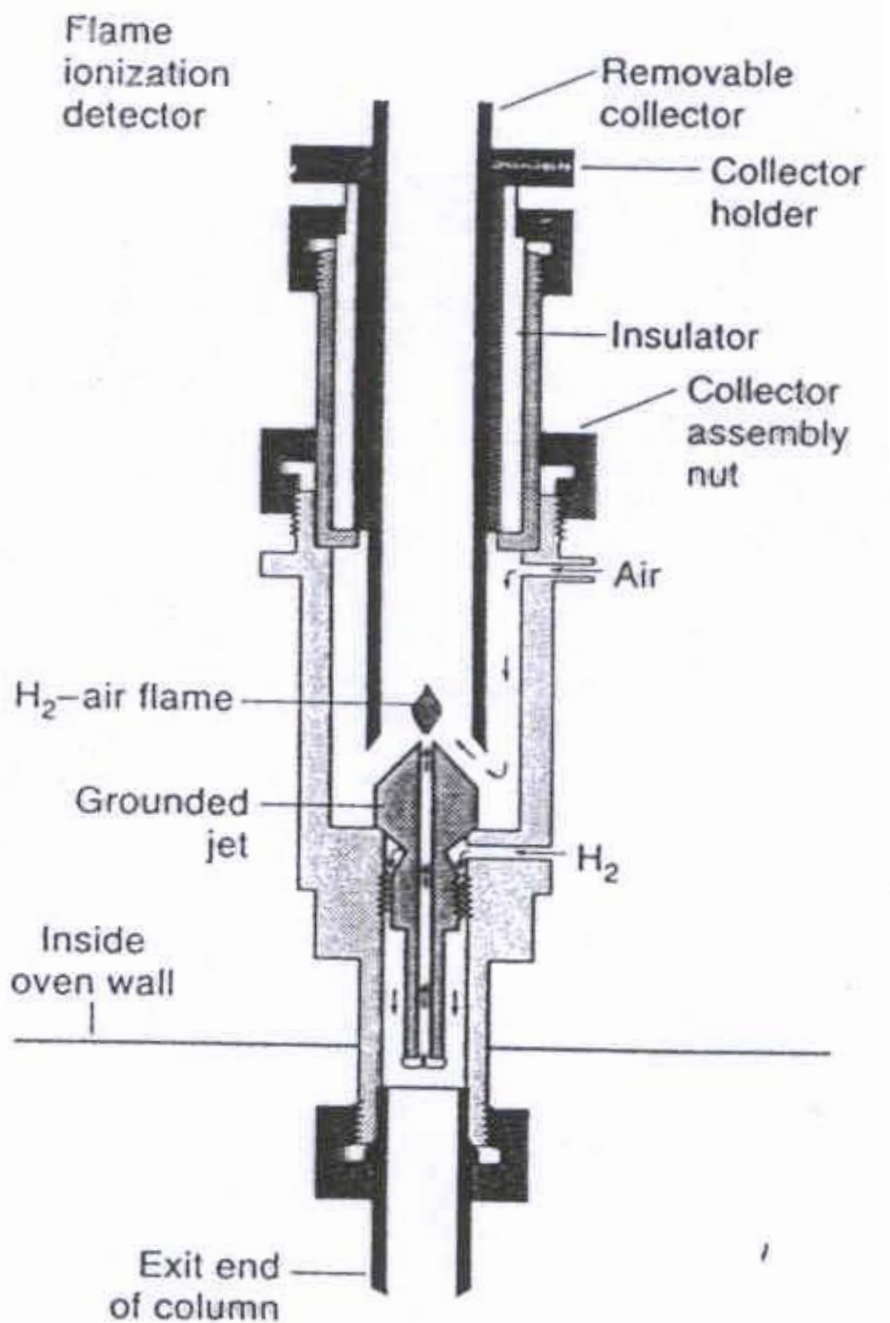


Figure 2: A typical flame ionization detector



INJICIRANJE

- hitro (“autosampler” – avtomatski vzorčevalnik)
- temperatura injektorja > temperatura kolone
- volumen vzorca: 1 μL (kapilarne kolone)
 do 20 μL (polnjene kolone)

Kolone – iz jekla, stekla, SiO_2 (“fused silica”), teflona; 2 – 5 m dolge

DETEKTOR

- občutljivost (10^{-8} – 10^{-15} g)
- stabilnost, ponovljivost
- linearen odziv v širokem koncentracijskem območju
- deluje v območju sobna T - 400°C
- hitra detekcija (neodvisno od hitrosti pretoka)
- zanesljiv in enostaven za uporabo
- podoben odziv na vse vzorce ali pa selektiven odziv na eno vrsto vzorcev (ECD)
- ne povzroči razpada vzorca

FID – plamensko ionizacijski detektor (flame ionization detektor)

- H_2 + zrak \rightarrow piroliza organskih spojin; št. C atomov
- občutljivost $\sim 10^{-13}$ g; linearen $\sim 10^7$
- razgradi vzorec

TCD – toplotno prevodni detektor (thermal conductivity detector)

- katarometer (električno segrevana žica, katere temperatura pri konstantni električni moči zavisi od termalne prevodnosti plina v okolju)
- He oziroma H_2 (nosilni plin) in organske spojine imajo različne termalne prevodnosti
- relativno slaba (nizka) občutljivost) – 10^{-8} g; širok linearni odziv $\sim 10^5$
- ne razgradi vzorca

TID – termoionski detektor oz. NPD (thermoionic detector oziroma Nitrogen-Phosphor. detector)

- podoben FID-u; ionizira le atome P oziroma N (električno ogrevan element je Al cilindar, prekrit z rubidijevo soljo)

ECD – detektor na zajetje elektronov (electron capture detector)

- B emiter (npr. Ni 63) → ionizacija nosilnega plina
- selektiven na spojine z elektronegativnimi skupinami – halogeni, peroksidi, nitroskupine, kinoni...
- je zelo občutljiv, ne razgradi vzorca, ozko linearno območje (10^2)

Ostali detektorji: atomic emission detector, flame photometric detector, photoionization detector.

KOLONE in STACIONARNE FAZE

Polnjene kolone: fini delci nosilca, prevlečeni s tekočo stacionarno fazo.

Nosilci – iz diatomejske zemlje.

Kapilarne kolone (open tubular columns):

- wall coated open tubular (WCOT)

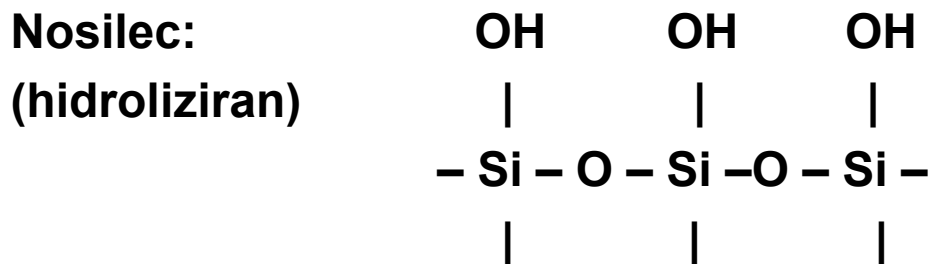
- supported coated open tubular (SCOT)

WCOT največ; iz “fused silica” (FSOT); ID = 320 oziroma 250 μm ; lahko tudi 200 oziroma 150 μm

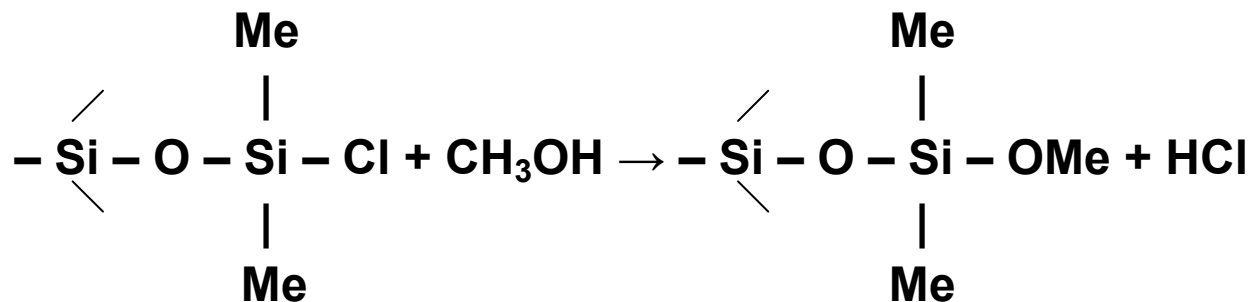
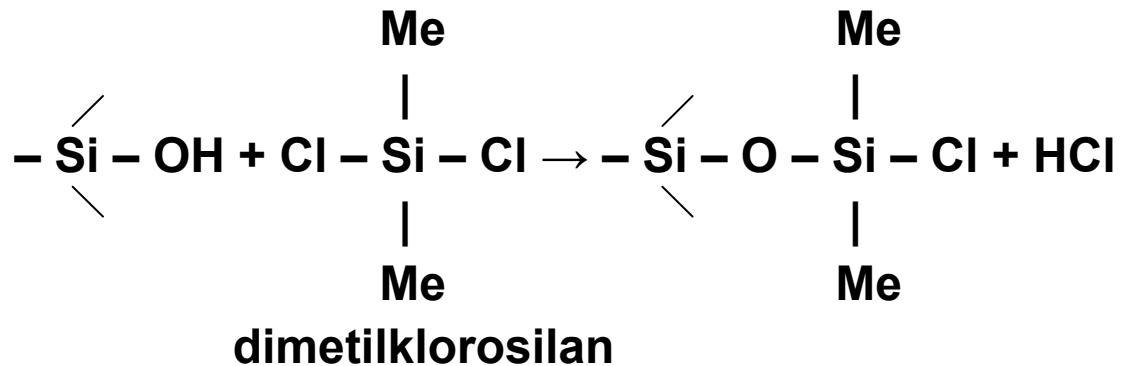
- dolžina: 10 – 100 m (25 oziroma 50 m)

“Megabore” kolone – ID = 530 μm

Stacionarna faza:



Silaniziranje:

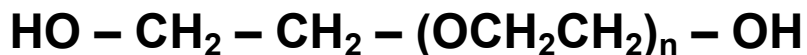
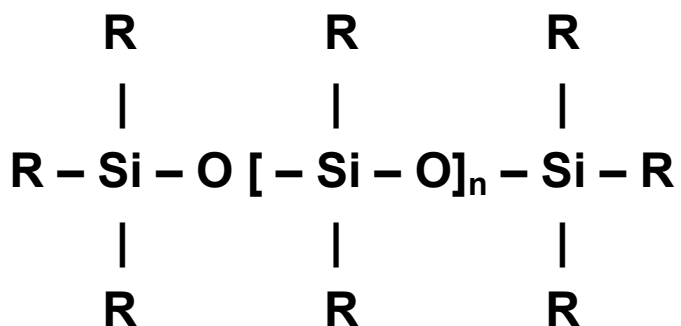


Imobilizirana tekoča faza:

- nizka hlapnost
- obstojnost na visoke temperature
- kemijska inertnost
- ustrezne karakteristike (k , α)

12 tekočih stacionarnih faz (nepolarne, polarne):

polidimetil siloksan, poli(fenilmetildimetil) siloksan, poli(dicianoalildimetil) siloksan, polietilenglikol idr.



Vezane in prečno vezane stacionarne faze za kapilarne kolone (manjše odpuščanje stacionarne faze):

- kiralne stacionarne faze (aminokisljine)**
- debelina filma tekoče stacionarne faze (0,1 – 5 μm); 0,25 μm za kapilarne kolone**

APLIKACIJE GC

- kvalitativna analiza (omejitve); retencijski čas oziroma volumen; čistost spojin
- kvantitativna analiza (površine oziroma višine peakov, trakov oziroma vrhov)

KOMBINACIJE GLC S SPEKTROSKOPSKIMI METODAMI

- možnost identifikacije spojin (kvalitativna analiza)
- zbiranje vzorcev – analiza NMR, IR, MS
- “direktne kombinacije”: GLC-MS in GLC-IR

GAS SOLID CHROMATOGRAPHY (plinasto – trdna kromatografija)

- adsorpcija plinastih spojin na trdne površine
- stacionarne faze: molekularna sita (Al silikati)
porozni polimeri (stiren, zamrežen z divinil benzenom)

TENKOPLASTNA KROMATOGRAFIJA

Planarna kromatografija:

- TLC (thin layer chromatography)
- PC (paper chromatography)
- EC (electrochromatography)

PRINCIP KAPILARNOSTI (potovanje MF) + sila težnosti oziroma električni potencial

Namen (cilj) TLC:

TLC in LC – sorodni tipi stacionarnih faz in MF

- razvoj optimalnih pogojev za tekočinsko kromatografijo na koloni
- določanje čistote učinkovin
- kvalitativno vrednotenje (možno tudi kvantitativno)

Izvedba TLC:

Ravna plošča (steklo, plastika, Al), prekrita s tankim in adheriranim slojem stacionarne faze (delci podobni onim pri HPLC – “normal phase”, RP...)

TLC plošče

Komercialne – 2 kategoriji:

- 1. konvencionalne (debel sloj, delci > 20 μm)**
- 2. “high performance” (tanjši sloj ~ 100 μm , delci \leq 5 μm)**

Ad 1) cca 2000 teoretičnih podov (na 12 cm), čas razvijanja ~ 25 min

Ad 2) (high performance): 4000 teoretičnih podov na 3 cm, 10 min; nižja kapaciteta za vzorec

Nanos (aplikacija) vzorca:

Pomembno predvsem za kvantitativne meritve.

- 0,01 – 0,1 % raztopina, točka (d ~ 5 mm – kvali, za kvanti manj), črta 1 – 2 cm od roba plošče

- “dispenser” – aparat za nanos vzorca

Razvoj plošče

Vzorec + MF v zaprtem prostoru (ni stika med vzorcem in MF!)

Nasičena komora

