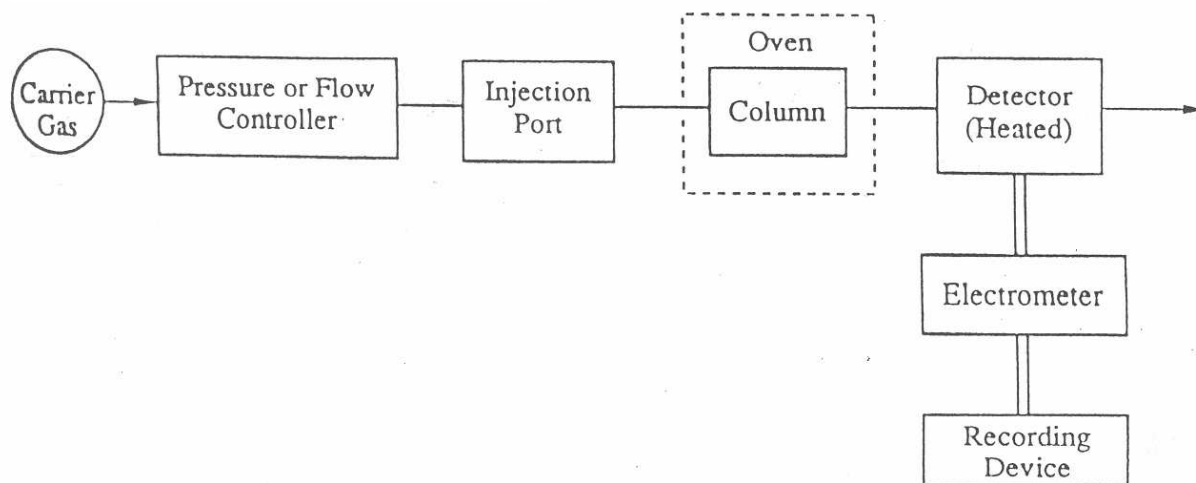


# HLAVNÍ ČÁSTI PLYNOVÉHO CHROMATOGRAFU

*Schéma plynového chromatografu:*



## Nosný plyn (carrier gas)

V plynové chromatografii je mobilní fáze je představována nosným plynem. Jako nosné plyny se nejčastěji používají vodík, dusík, helium, argon. Při volbě nosného plynu se uvažují následující faktory: viskozita, účinnost, čistota, reaktivita, typ používaného detektoru a cena plynu.

Závislost výšky teoretického patra na průměrné lineární rychlosti pro daný typ nosného plynu lze získat z van Deemterových grafů.

## Regulátory tlaku a průtoku (Pressure or Flow Controller)

Jedná se o elektronické regulační zařízení, které slouží k ovládání průtoku a tlaku nosného plynu. Umožňuje nastavení průtoku nosného plynu, tlaku na koloně a splitovacího poměru. Regulátor průtoku zaručuje konstantní průtok plynu kolonou a detektorem bez ohledu na typ nosného plynu, teplotu a rozměry kolony. Tlak je potom proměnnou veličinou a nastaví se automaticky tak, aby průtok kolonou byl konstantní.

## Injektor (Injection port)

Injektor musí splňovat následující požadavky: vzorek vstupující na kolonu musí mít co nejmenší objem; nesmí dojít k rozkladu vzorku v injektoru během odpaření; nesmí docházet k diskriminaci komponent vzorku a signál rozpouštědla nesmí ovlivňovat plochu signálů analytů.

Součástí injektoru u přístroje GC-17A je skleněná vložka (liner, glass insert), ve které dochází k odpaření vzorku a ke správnému promíchání par vzorku s nosným plynem a ve které se také zachytí netěkavé látky.

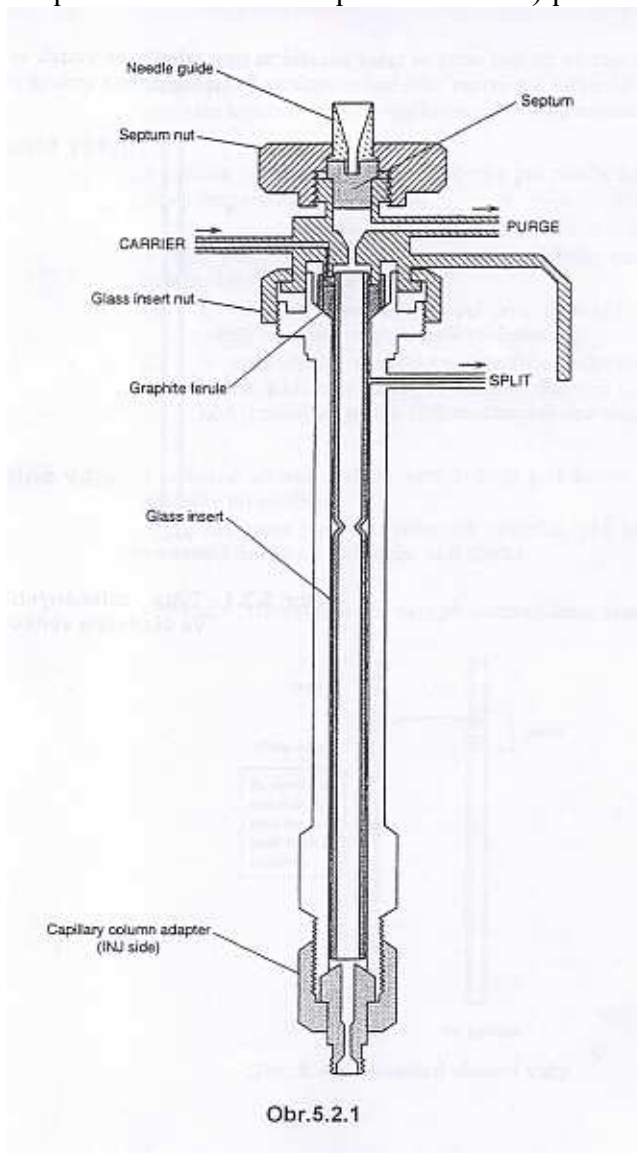
Septum odděluje prostor injektoru od vnějšího prostoru; přes septum se pomocí injekční stříkačky s jehlou provádí nástřik vzorku.

## Splitování, splitovací poměr (split ratio)

Splitování je technika nástřiku, při které je směs vzorku a nosného plynu v injektoru rozdělena na dvě nestejně části; menší část vstupuje na kolonu, větší část odchází do odpadu.

Splitovací poměr závisí na relativní velikosti průtoků splitovacím ventilem a kolonou a lze jej vypočítat podle následujícího vztahu:

Splitovací poměr = (průtok splitovacím ventilem + průtok kolonou) / průtok kolonou



Obr.5.2.1

Nástřik bez splitu (splitless injection) se používá při stopové analýze nebo pro analýzu směsí látek, které se výrazně liší v bodu varu.

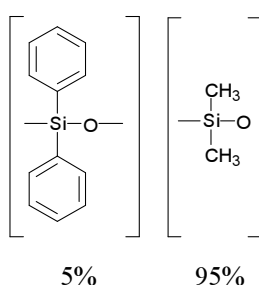
## Kolona (Column)

Kolona je umístěna v peci (oven), která je temperována na určitou teplotu. Teplota je důležitá proměnná v plynové chromatografii. Pokud je teplota kolony během analýzy vzorku konstantní, jedná se o isotermální analýzu. Naproti tomu pro analýzu vzorků multikomponentních směsí látek s rozdílnými body varu je vhodné použít teplotního gradientu. To znamená, že teplota kolony během analýzy se bude měnit podle vytvořeného teplotního programu. Výhodou použití teplotního

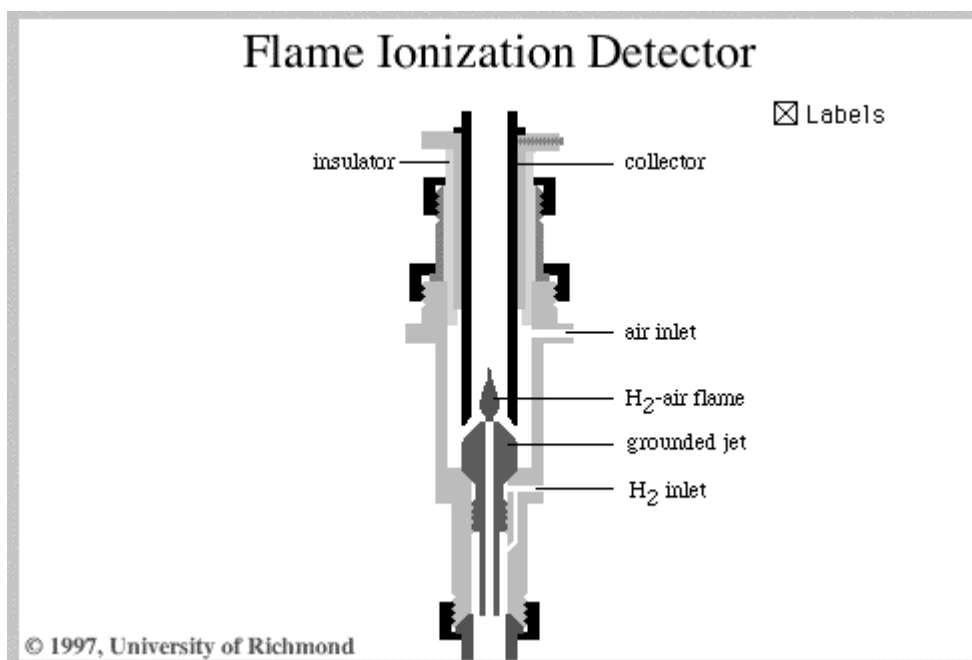
gradientu je zlepšení tvaru chromatografických piků (zúžení signály, vyšší citlivost) a výrazné zkrácení doby analýzy.

V plynové chromatografii lze použít dva typy kolon: náplňové kolony a kapilární kolony. V tomto cvičení budeme analýzy provádět na kapilární koloně Spira KI8, která je obdobou kolon typu DB5. Stacionární fázi u této kolony je alkylsiloxan sestávající z 95% dimethyl- a 5% difenylsiloxanu, který se nachází ve formě tenkého filmu (0.3 $\mu$ m) na vnitřní stěně kapiláry o vnitřním průměru ID = 0.25 mm; délka kolony je 25 m.

*Schéma struktury stacionární fáze Spira KI8*



## Detektor



Plynový chromatograf Shimadzu GC-17A využívá plamenově ionizačního detektoru (FID = flame ionization detector). Tento typ detektoru je nejběžněji používaným detektorem v plynové chromatografii. Sestává z ocelové trysky, do které vstupuje směs nosného plynu, vodíku a doplňkového plynu. Na špičce mikrohořáku dochází v proudu vzduchu k spálení této směsi na ionty, které se sbírají na polarizovaných elektrodách a generují proud, jenž se zesiluje a předává na zapisovač. Proudové pozadí je mezi  $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  A, zatímco proud generovaný po spálení solutů je v rozmezí  $10^{-12}$  –  $10^{-6}$  A.

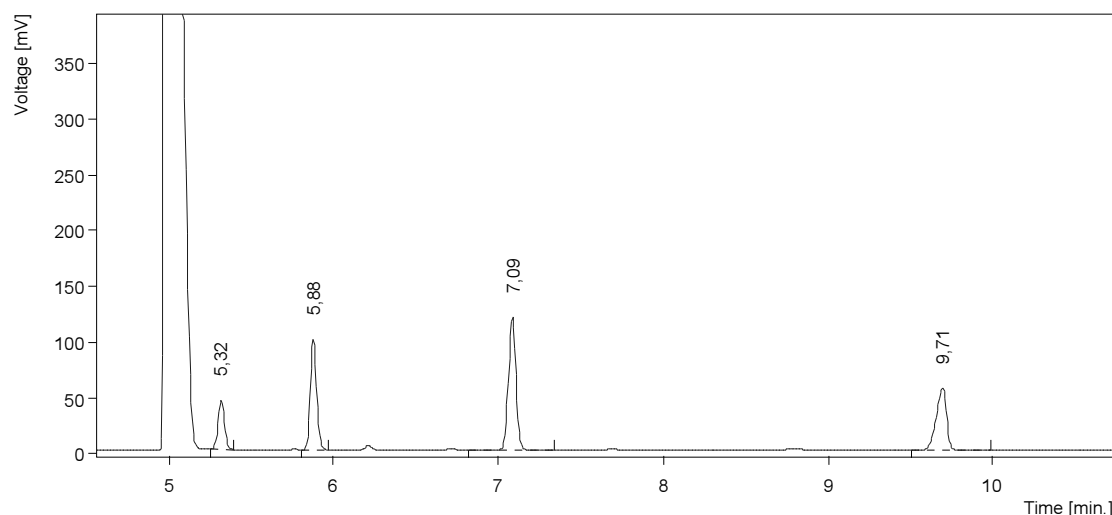
Přesný mechanismus plamenové ionizace není znám. Nicméně, její účinnost je dostatečná pro to, aby se dosáhlo vysoké citlivosti a linearity signálu. FID nedetekuje anorganické látky, avšak většina organických látek poskytuje odezvy úměrné obsahu uhlíku a vodíku v analytu. První látky určité homologické řady nebo sloučeniny s velkým obsahem kyslíku dávají obvykle na tomto detektoru sníženou odezvu.

FID využívá tři plyny: doplňkový plyn, vodík a vzduch. Nastavení průtoku vodíku a vzduchu je velmi důležité a musí být provedeno i s ohledem na nosný plyn. Maximální linearity a citlivosti se dosahuje při optimálním poměru doplňkový plyn/vodík. Odchyšky od optimálního poměru mají za následek nestabilní plamen a velký šum.

## Záznam chromatogramu

Výsledný proudový signál se převádí na napěťovou odezvu. Chromatogram se potom získá jako grafický záznam závislosti napěťové odezvy na čase. Ze získaných chromatogramů lze vyhodnotit retenční parametry jednotlivých signálů, plochy a výšky píků atd.

*Chromatogram směsi n-alkanů (n=5-8)*



### Výpočet parametrů

Asymetrický faktor  $A_s = b/a_i$

$b_i$                       pravá pološířka v 1/10 výšky píku  
 $a_i$                       levá pološířka v 1/10 výšky píku

Retenční faktor/kapacitní poměr

$k'_i = (RT_i - T_0)/T_0$   
 $RT_i$                       retenční čas složky  $i$  (v min)  
 $T_0$                       mrtvý čas (v min)

Selektivita

$\alpha_{i+1} = k'_{i+1}/k'_i$   
 $k'_i, k'_{i+1}$                 retenční faktor/kapacitní poměr složky  $i$  a  $i+1$

Účinnost

$E_i = 5,545 \cdot (RT_i/W_{0,5})^2$ ;  
 $RT_i$                       retenční čas složky  $i$   
 $W_{0,5}$                     šířka v polovině výšky píku

Specifická účinnost

$E_{i,i} = 1000 \cdot E_i / l$ ;  
 $E_i$                       účinnost  
 $l$                       délka kolony (v m)

Resoluce

$R_{i,i+1} = (RT_{i+1} - RT_i) / 0,5 \cdot (W_i + W_{i+1})$   
nebo  $R_{i,i+1} = 1/2 \cdot (\alpha_{i+1} - 1) / (\alpha_{i+1} + 1) \cdot k'_{i+1} / (1 + k'_{i+1}) \cdot N^{1/2}$   
 $RT_i, RT_{i+1}$             retenční čas složky  $i$   
 $W_i, W_{i+1}$             šířka píku složky  $i$  a  $i+1$  daná průsečíkem tangente se základní linií tohoto píku