

СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБЫ К ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Е.В. Литвинский, студент

Пензенский государственный технологический университет

(Россия, г. Пенза)

DOI:10.24412/2500-1000-2023-7-1-213-216

Аннотация. В статье описаны способы подготовки пробы к хроматографическому анализу. Подготовка пробы перед хроматографическим анализом выполняется для обеспечения точности и надежности получаемых результатов. Цель подготовки пробы заключается в том, чтобы убедиться, что анализируемый образец соответствует требованиям для проведения хроматографического анализа. Сделан вывод о том, что тщательная подготовка пробы для хроматографической системы является важной частью процесса анализа и позволяет получить точные и надежные результаты.

Ключевые слова: подготовка пробы, методы анализа, хроматографическая система.

Введение пробы в хроматографическую систему – это процесс подготовки и ввод пробы в хроматограф. К этому процессу может относиться несколько операций: извлечение пробы из концентратора с использованием методов экстракции, термодесорбции и многие другие в том числе концентрирование микропримесей (например, методом упаривания или испарения под вакуумом), преобразование соединений пробы в форму, удобную для хроматографирования, и проведение химических реакций с целью получения дополнительных данных о функциональном составе пробы и более легкой идентификации соединений в ней [1].

Если определяемые вещества поглощаются в растворе, то в хроматограф вводят аликвотную часть этого раствора с помощью микрошприца для газовой хроматографии. В этом случае необязательно проводить повторное концентрирование примесей выпаривание, вакуумирование и др. Однако отсутствия такой подготовки может привести к потере анализируемого вещества и снижению чувствительности определения из-за значимого разбавления пробы.

Рассматривая газообразную пробу, можно отметить, что процесс извлечения примесей из ловушки зависит от способа отбора проб воздуха и варианта применяемого хроматографического анализа примесей. Если газообразная проба отобрана в контейнер, то такую пробу анализируют в

парообразном состоянии, вводя несколько миллилитров газа в испаритель хроматографа с помощью шприца для газовой хроматографии или через место для ввода пробы. При необходимости можно провести предварительное концентрирование примесей из контейнера, например, методом адсорбции или путем вымораживания.

Для извлечения пробы загрязненного газа, улавливаемой на адсорбенте или колоночном сорбенте, например, методом Янака, можно применять термодесорбцию или экстракцию с подходящим растворителем. Однако при концентрировании микропримесей на колоночной насадке по методу равновесного концентрирования Янака, экстракция не будет возможна без одновременного удаления неподвижной фазы, которая нанесена на сорбент.

Тем не менее, существуют варианты десорбции пробы через устройства со стеклянными шариками, покрытыми двуэтиленовым спиртом, которые затем могут быть прополосканы растворителем вместе с пробой.

В следствие этого возникают трудности в отделении пробы от жидкой неподвижной фазы, однако её можно достичь экстракцией с использованием подходящего растворителя в зависимости от полярности неподвижной фазы и используемого растворителя. Использование метода термической десорбции компонентов пробы с сорбента может столкнуться с нежелательными побочными эффектами, такими

как разложение термически нестойких соединений.

Поэтому более целесообразно проводить десорбцию сконцентрированных микропримесей с использованием подходящего растворителя или газавытеснителя, который сорбируется насадкой ловушки лучше других примесей. Тем не менее, термодесорбцию в хроматографическом анализе воздушных загрязнений применяют довольно часто, особенно для заполнения ловушки полимерными сорбентами, которые не поглощают воду и удерживают микропримеси не так прочно, как адсорбенты с большей поверхностью.

Для этой цели могут использоваться полисорбы, порпаки, хромосорбы 101, 102 и 106, тенакс даблэс и др. Для примера, степень десорбции хлористого винила с хромосорба 102 составляет более 90%, а углеводороды, альдегиды, кетоны и хлорированные углеводороды извлекаются из хромосорба 101 более чем на 85%.

Степень десорбции органических веществ различных классов с тенакс СС также значительно превышает 90% [3].

Длительность и степень нагрева сорбента в ловушке при термодесорбции зависят от типа сорбента или термостабильности неподвижной фазы при использовании колоночной насадки, температуры кипения анализируемых примесей и их химической природы, а также от способности исследуемых веществ к разложению при высоких температурах десорбции, при температуре от 200-300 °С.

Активный уголь, пористый углерод, с нанесенным в качестве неподвижной жидкой фазы оксидипропионитрилом или карбоваксом 400, хромосорб 104, тенакс даблэс, хромосорб 101 выполняют роль сорбентов, и продолжительность нагрева увеличивается в порядке, указанном выше. Если при использовании активного угля весьма трудно добиться более или менее полного извлечения адсорбированных им веществ, но не более 85%, то степень десорбции микропримесей с тенакса даблэс более 90%.

При термодесорбции проба практически полностью попадает в хроматограф, и поэтому определяемый минимум почти на

два порядка выше, чем в случае экстракции пробы растворителем. Тем не менее, процесс термодесорбции примесей из ловушки проходит по времени от 10 мин и более, что приводит обычно к ухудшению хроматографического разделения за счет размывания пиков на хроматограмме [2].

Этот недостаток можно частично или полностью избавиться путем повторного концентрирования примесей в охлаждаемый жидким азотом конденсатор, например никелевый или позолоченный никелевый капилляр, откуда проба при нагревании вытесняется в хроматографическую систему.

Наиболее распространен метод экстракции пробы при хроматографическом определении вредных примесей в воздухе, который имеет существенные преимущества перед термодесорбцией, поскольку в этом случае не происходит разложения анализируемых веществ.

Подбором экстрагента можно добиться очень высокой степени десорбции примесей, а применяя селективные экстрагенты, уже в процессе подготовки пробы к хроматографическому анализу можно осуществить частичное, как правило, групповое разделение компонентов пробы, а иногда их идентификацию.

Однако недостатком метода является значительное разбавление сконцентрированной пробы, поскольку для экстракции применяют обычно не менее 0,5 мл растворителя, а для анализа берут лишь 1-10 мкл полученного раствора, что снижает чувствительность определения в 40-50 раз [5].

Извлечение примесей из адсорбента можно проводить при помощи соответствующего (обычно органического) растворителя в пробирке, бюксе, аппарате Сокслета или других более сложных устройствах, которые обеспечивают полное извлечение примесей. Это особенно важно при анализе эрозолей и экстракции органических соединений, таких как полиароматические углеводороды, из частиц пыли. Для анализа и концентрирования газообразных примесей, особенно трудноизвлекаемых веществ (например, хлористого винила), необходимо охлаждать сор-

бент и растворитель на всех стадиях экстракции и предварительной обработки пробы до хроматографирования, чтобы избежать значительных потерь наблюдаемого вещества.

Для этого используют различные растворители с невысокой температурой кипения, которые должны быть как можно более чистыми и не содержать примесей, температура кипения которых близка к определяемым веществам [5].

Обычно в качестве экстрагентов используют хроматографически чистые углеводороды (парафины, нафтены и ароматические углеводороды), кетоны, спирты, хлоруглеводороды и сероуглерод.

При выборе растворителя следует учитывать его природу и свойства: для извлечения полнороматических углеводородов из твердых частиц пыли наиболее эффективный экстрагент – бензол, метанол и сероуглерод, для экстракции высококипящих алифатических углеводородов и ПАУ хорошие результаты дает применение циклопентана и циклогексана, а метанол – для извлечения некоторых фталатов и соединений кислого характера. Что касается экстракции микропримесей из активного угля, полярные растворители (кетоны, спирты и др.) хуже справляются с этой задачей, чем неполярные растворители. Чаще всего для экстракции микропримесей используют сероуглерод, особенно для извлечения органических веществ, и степень десорбции практически для всех органических примесей выше 90% [6].

В некоторых случаях, при подготовке пробы к хроматографированию, используют химические превращения для получения более удобной формы примесей для определения методом хроматографии. Это не только улучшает чувствительность определения, но также расширяет возможности анализа микропримесей, таких как определение концентрации соединений, перекрываемых областью основного компонента, или устранение наложения пиков примесных компонентов после неполного разделения [4].

Химическое превращение соединений пробы может позволить получить соединения, более удобные для хроматографи-

рования, особенно если эти примеси реакционноспособные или сильно полярные вещества.

Такие превращения можно проводить вне хроматографической схемы с помощью широкого круга специфических реакций, что позволяет существенно расширить границы применимости хроматографического метода для идентификации микропримесей. В частности, для целенаправленного превращения органических соединений, которые не могут быть подвергнуты хроматографическому анализу, используют предварительную обработку, которая может позволить получить более удобные для анализа соединения. Наиболее распространенным примером такой обработки является превращение исходных аминов в соединения других классов для улучшения последующего хроматографического разделения и/или увеличения чувствительности определения.

Для этого используются различные производные аминов, например, нитрофенильные производные, производные шиффовых оснований и олефины. Также применяют реакцию формирования галогенпроизводных, которые фиксируются детектором по захвату электронов, для определения ультрамалых количеств токсичных веществ в воздухе. В целом, использование химических превращений может значительно улучшить возможности хроматографического анализа и расширить границы его применения [2, 6].

Предлагается преобразовывать полярные или длинноцепочечные амиды в соответствующие нитрилы при взаимодействии с фосфорным ангидридом в диоксане или с фосфорной кислотой, нанесенной непосредственно на насадку колонки.

Нелетучие амиды можно превращать для хроматографического анализа в более летучие метиловые эфиры и триметилсилильные производные. Количественное определение амидов, нитрилов и производных карбамида предложено осуществлять в виде аммиака или летучих аминов после их разложения расплавленной щелочью. Газохроматографическое определение четвертичных аммониевых соединений в их исходном состоянии невозможно

из-за разложения при температуре хроматографирования, однако исходные соединения можно определить по продуктам разложения [6].

В целом, подготовка пробы для хроматографической системы является важной частью процесса анализа и позволяет получить точные и надежные результаты.

Библиографический список

1. Miller J.M. Chromatography: concepts and contrasts. – 154 p.
2. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. – М.: Химия 1981. – 128 с.
3. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1972. – 161 с.
4. Номер патента: 136856. Опубликовано: 15.09.1978. Авторы: Гордина, Завилейская, Иофо, Клейнер, Лаздыня, Нагле, Попова, Родионовская, Степанова, Трахтенберг. МПК: А61К 35/66.
5. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. – Барнаул, 2000. – 156 с.
6. Эрмер, Й. Валидация методик в фармацевтическом анализе. Примеры наилучших практик / Й. Эрмер, Х. Джон, МакБ. Миллер. – М.: Группа компаний ВИАЛЕК, 2013. – 512 с.

METHODS OF SAMPLE PREPARATION FOR THE CHROMATOGRAPHIC SYSTEM

E.V. Litvinsky, Student

**Penza State Technological University
(Russia, Penza)**

***Abstract.** The article describes how to prepare a sample for chromatographic analysis. Sample preparation before chromatographic analysis is performed to ensure the accuracy and reliability of the results obtained. The purpose of sample preparation is to ensure that the analyzed sample meets the requirements for chromatographic analysis. It is concluded that careful sample preparation for the chromatographic system is an important part of the analysis process and provides accurate and reliable results.*

***Keywords:** sample preparation, analysis methods, chromatographic analysis.*