

# Αέρια Χρωματογραφία

Αρχές  
Οργανολογία  
Εφαρμογές,  
Δυνατότητες /Περιορισμοί  
Παραδείγματα



---

# Εφαρμογές

- Πιο εκλεκτική μέθοδος για ανίχνευση προσμίξεων κατά την παραγωγή
  - Ποσοτικός προσδιορισμός ουσιών που στερούνται χρωμοφόρες
  - Χαρακτηρισμός πρώτων υλών που στερούνται χρωμοφόρες και χρησιμοποιούνται στη σύνθεση δραστικών
  - Χαρακτηρισμός πτητικών ελαίων
  - Μέτρηση φαρμάκων και μεταβολιτών τους
-

---

# Δυνατότητες

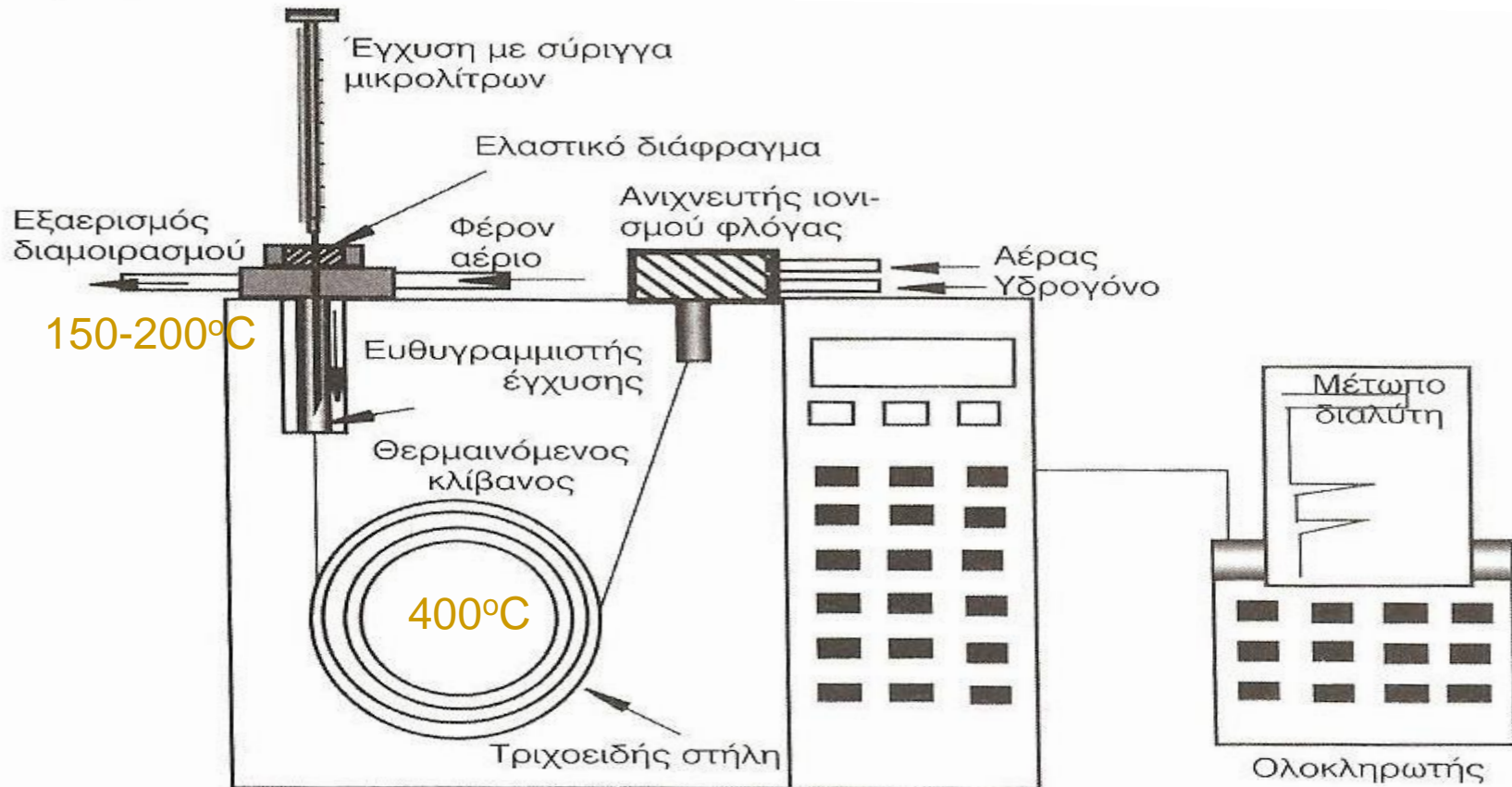
- Αξιόπιστη για ποσοτικούς προσδιορισμούς
- Μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα
- Εύκολα αυτοματοποιήσιμη
- Προσδιορίζει ενώσεις που στερούνται χρωμοφόρες
- Έχει πιο εύχρηστη κινητή φάση

# Περιορισμοί

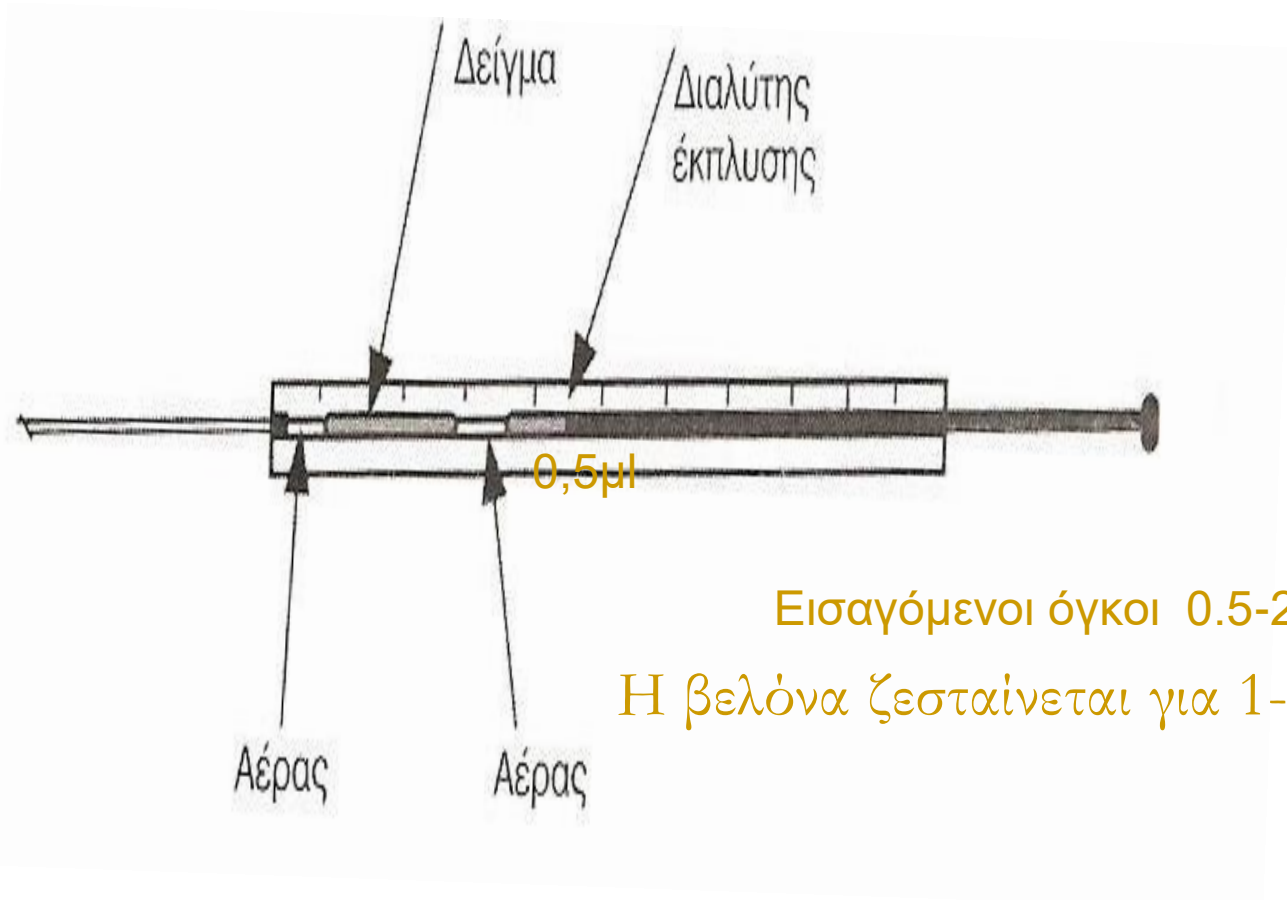
- Μπορεί να αναλύσει πτητικές και θερμικά σταθερές ενώσεις
  - Το δείγμα μπορεί να απαιτεί παραγωγοποίηση για να γίνει πτητικό
  - Απαιτεί μικρούς όγκους δειγμάτων στις εγχύσεις
  - Υδατικά διαλύματα και άλατα δεν μπορούν να εισαχθούν
-

# Οργανολογία

Κινητή φάση αέριο (άζωτο ή ήλιο)



# Σύριγγες



## Φέρον αέριο

He : ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, υψηλό κόστος

N<sub>2</sub>: Προτιμάται για ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ή σύληψης ηλεκτρονίων

CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>: μικρή πυκνότητα, εύφλεκτο

# Σύστημα έγχυσης

- Έγχυση σε πληρωμένη στήλη
- Έγχυση σε τριχοειδή στήλη

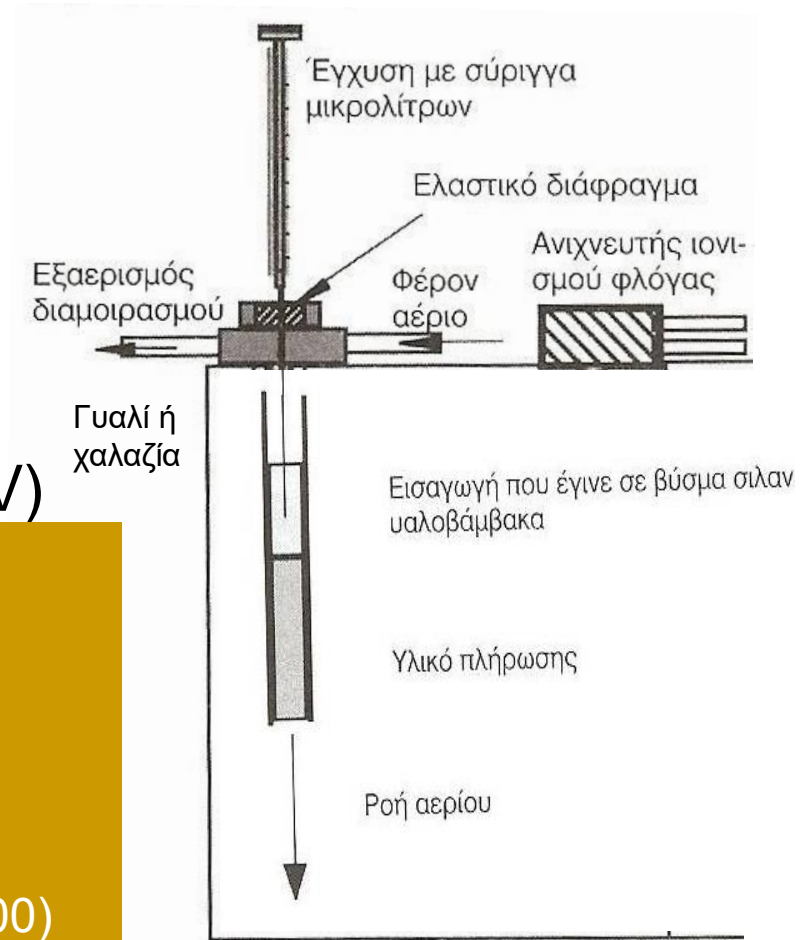
είσοδος εισαγωγή στους 150-200°C

β) διαμοιρασμού (10:1, 100:1)

γ) Θερμοπρογραμματιζόμενος εξατμιστήρας άνευ διαχωρ. (PTV)

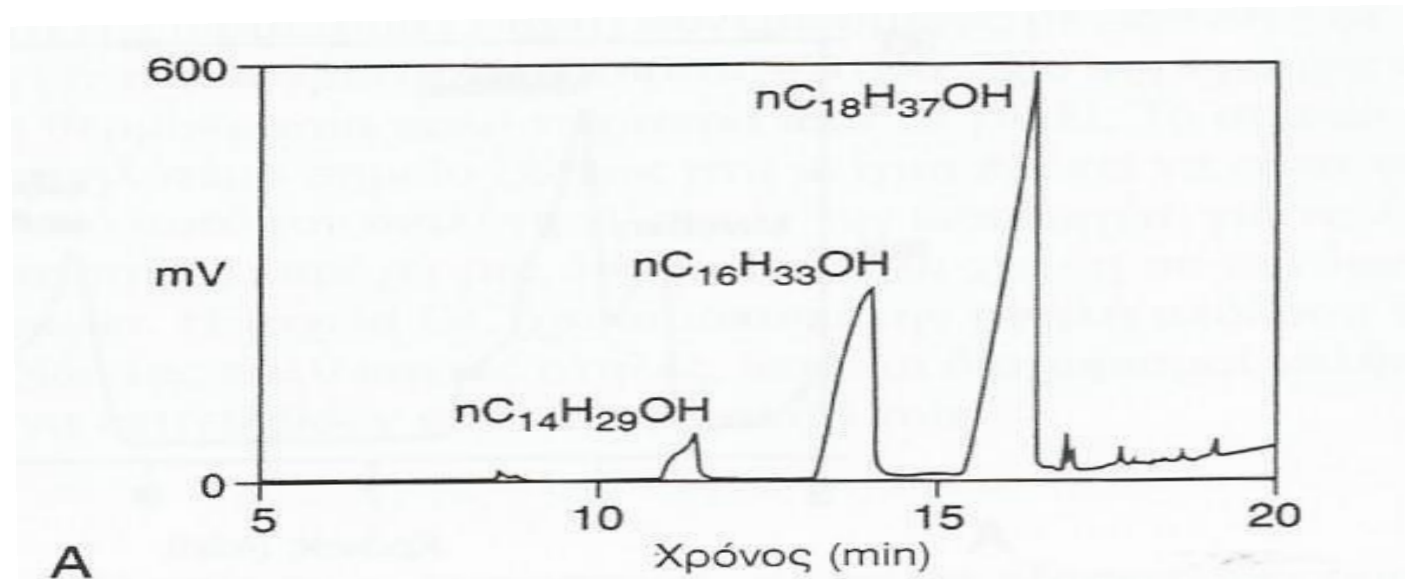
- Εισαγωγή δείγματος 30°C
- Απομάκρυνση διαλύτη
- 300-700°C/min

(Σημ ζέσεως πτητικότερου συστατικού > σημ. ζέσεως διαλύτη + 100)

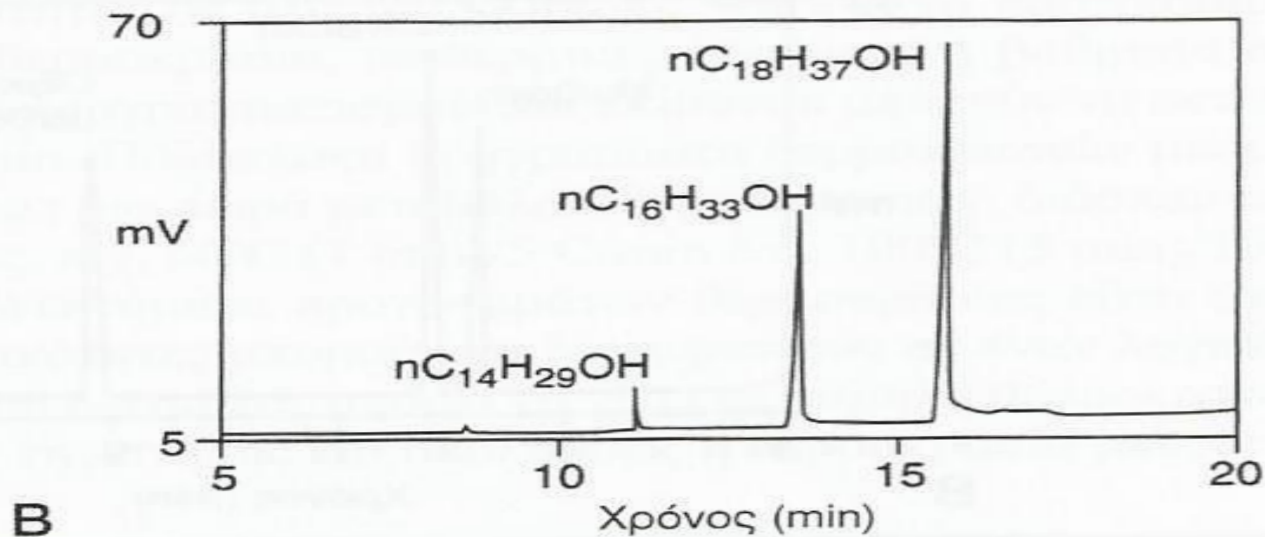


# Έγχυση διαμοίρασμού/άνευ

Άνευ  
διαμοίρασμού



Με  
διαμοίρασμού



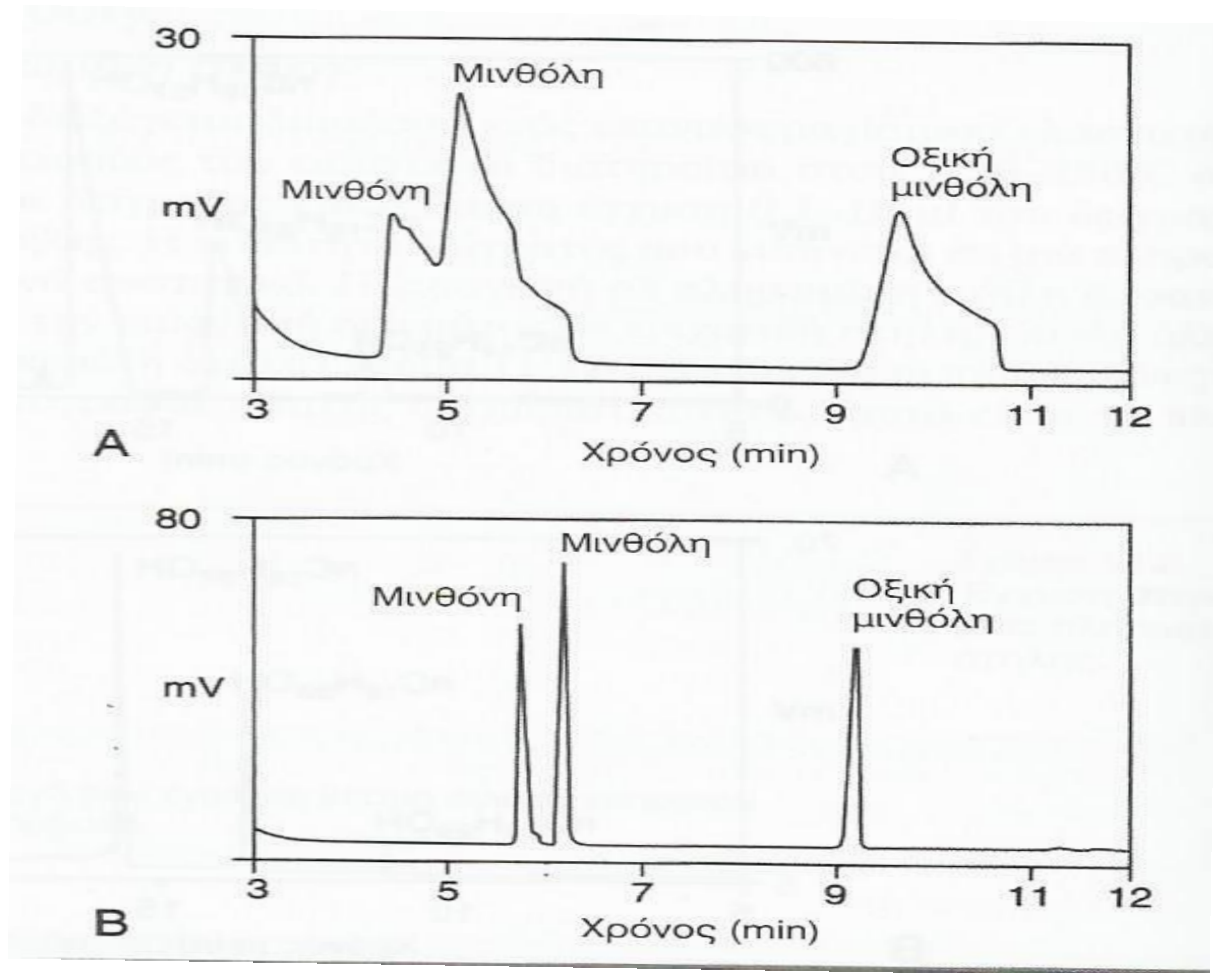
# Δυσκολίες στην έγχυση με και άνευ διαμοιρασμό

- Έλλειψη επαναληψιμότητας λόγω διάσπασης κάποιων συστατικών  
(χρήση αυτόματου δειγματολήπτη και εσωτερικού προτύπου) ελάχιστη επαφή δείγματος με μεταλλικές επιφάνειες)
  - Απαραίτητη η ομοιόμορφη κατανομή πτητικών και μη συστατικών για ομοιόμορφη απώλεια κατά τον διαμοιρασμό
  - Κατά την διαδικασία δίχως διαμοιρασμό οι όγκοι έγχυσης πρέπει να είναι μικροί (αύξηση όγκου διαλύτη δείγματος κατά την εξάτμιση)
  - Η μεταφορά δείγματος λόγω εισαγωγέα (ιδιαίτερα διαμοιρασμού) μπορεί να είναι αργή
  - Σε τύπο εισαγωγής άνευ διαμοιρασμού το δείγμα πρέπει να παγιδευτεί στην κεφαλή της στήλης (Σημ. ζεσεως > 50°C από θερμοκρασία στήλης ή διαλύτη μη πτητικός)
-



# Παγίδευση δείγματος στην κεφαλή στήλης

Υψηλή  
θερμοκρασία



Χαμηλή  
θερμοκρασία

# Τύποι στηλών/Πληρωμένες στήλες

## Χαρακτηριστικά

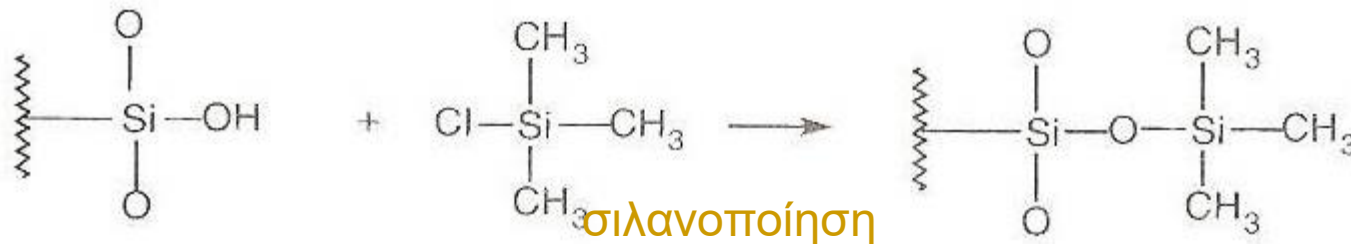
Αριθμός θεωρητικών πλακών 4.000-6.000 (2 m X 2-5mm)

Κινητή φάση Άζωτο

Αντοχή: μέγιστη θερμοκρασία 280°C

## Κατασκευή

- Εξωτερικά η στήλη αποτελείται από ύαλο που έχει σιλανοποιηθεί
- Τα σωματίδια πλήρωσης (γη διατόμων) σιλανοποιούνται και επικαλύπτονται μηχανικά με υγρές στατικές φάσεις



# Τύποι στηλών τριχοειδείς στήλες



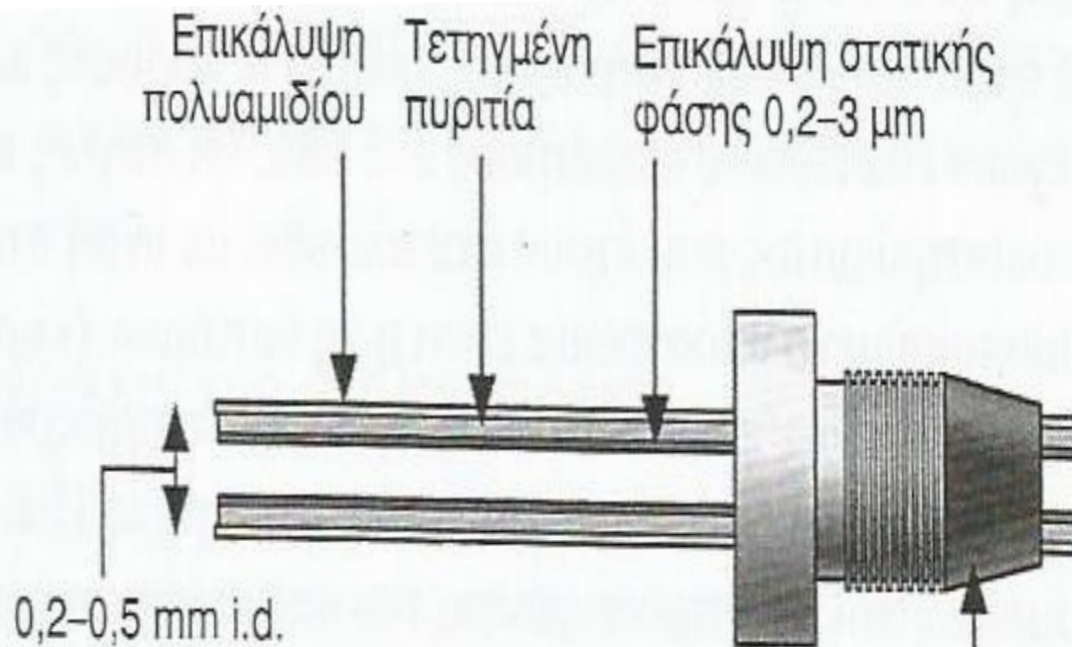
## Χαρακτηριστικά

- Αριθμός θεωρητικών πλακών 100.000 (25m X 0,15-0,5mm)
- Κινητή φάση «ήλιο»
- Αντοχή: μέγιστη θερμοκρασία 240-370°C (SCOT)

## Κατασκευή

- Εξωτερικά η στήλη αποτελείται τηγμένη πυριτία και πολυαμίδιο (ευκαμψία) ή αργίλιο
  - Εσωτερικά επικαλύπτεται με υγρή στατική φάση (οργανοπυριτικά πολυμερή)
-

# Τριχοειδής στήλης

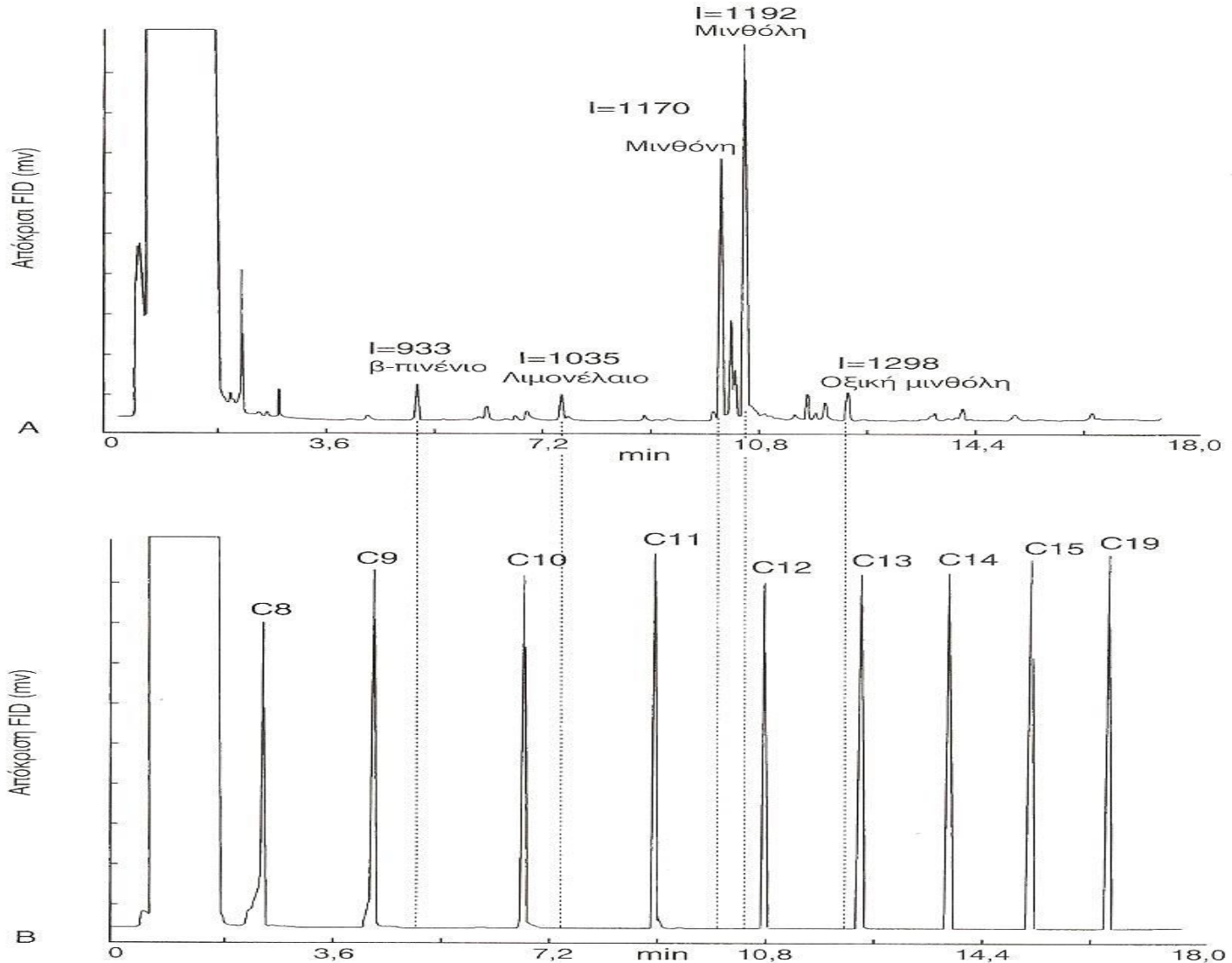


**Σχήμα 11.7**

Σχηματική παράσταση τριχοειδούς στήλης GC.

Φερρούλιο γραφίτη ή γραφίτη/vespel για συγκράτηση των άκρων στο σύστημα έγχυσης ή στον ανιχνευτή

# Επιλεκτικότητα των υγρών στατικών φάσεων Δείκτης Kovats (τιμές I) και πολικότητα



# Σταθερά McReynold

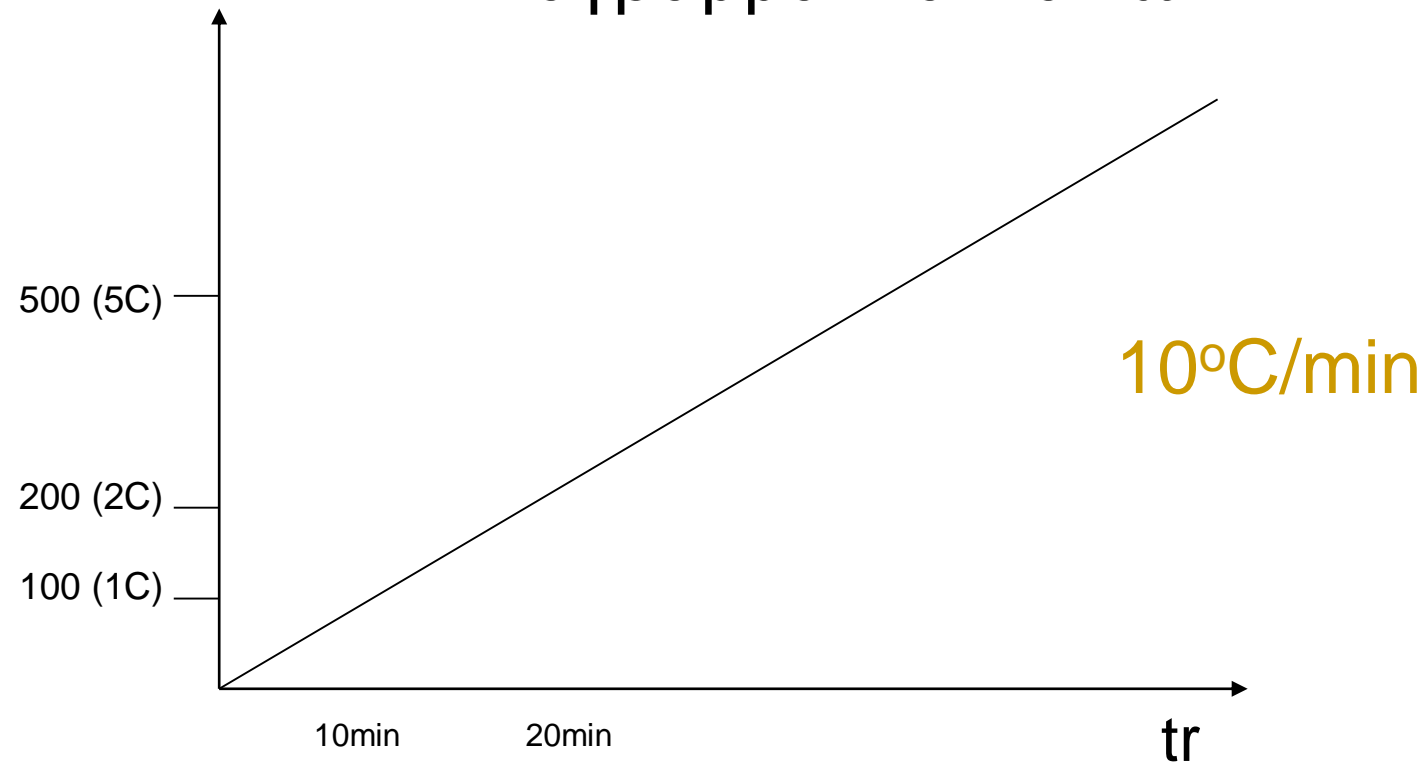
**Πίνακας 11.1** Σταθερές McReynold

Φάση	Χημικός τύπος	Σταθερά McReynold
Σκουαλένιο	Υδρογονάνθρακας	0
Σιλικόνη OV-1	Μεθυλοσιλικόνη	222
Σιλικόνη SE-54	94% μέθυλο, 5% φαίνυλο, 1% βίνυλο	337
Σιλικόνη OV-17	50% μέθυλο, 50% φαίνυλο	886
Σιλικόνη OV-225	50% μέθυλο, 25% κυανοπρότυλο, 25% φαίνυλο	1813
Carbowax	Πολυαιθυλενογλυκόλη	2318

\*Η σταθερά McReynold βασίζεται στο T<sub>r</sub> στο βενζόλιο, βουτανόλης, πεντανόνης, νιτροπροπανίου

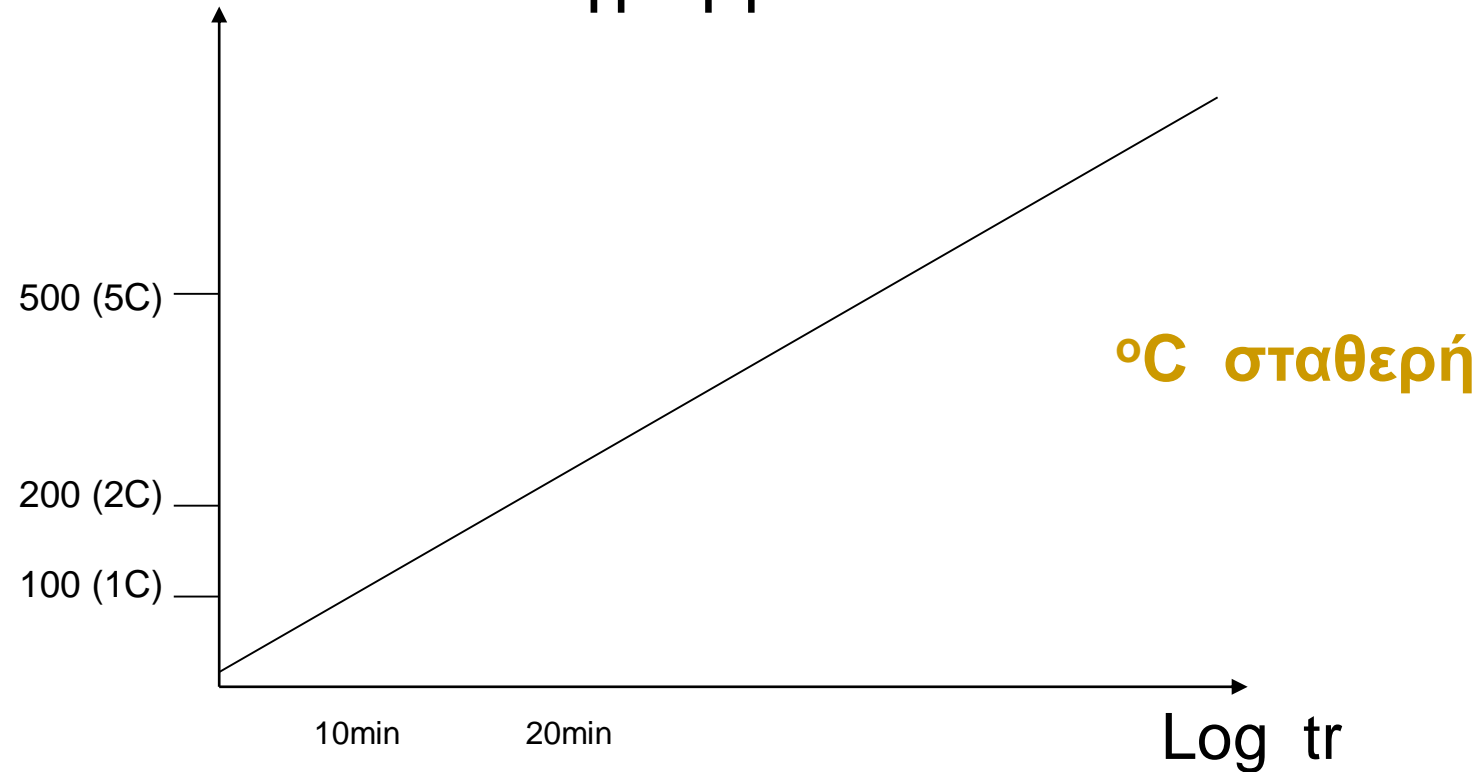
# Επιλεκτικότητα των υγρών στατικών φάσεων Δείκτης Kovats και πολικότητα

Διάγραμμα κ-αλκανίων



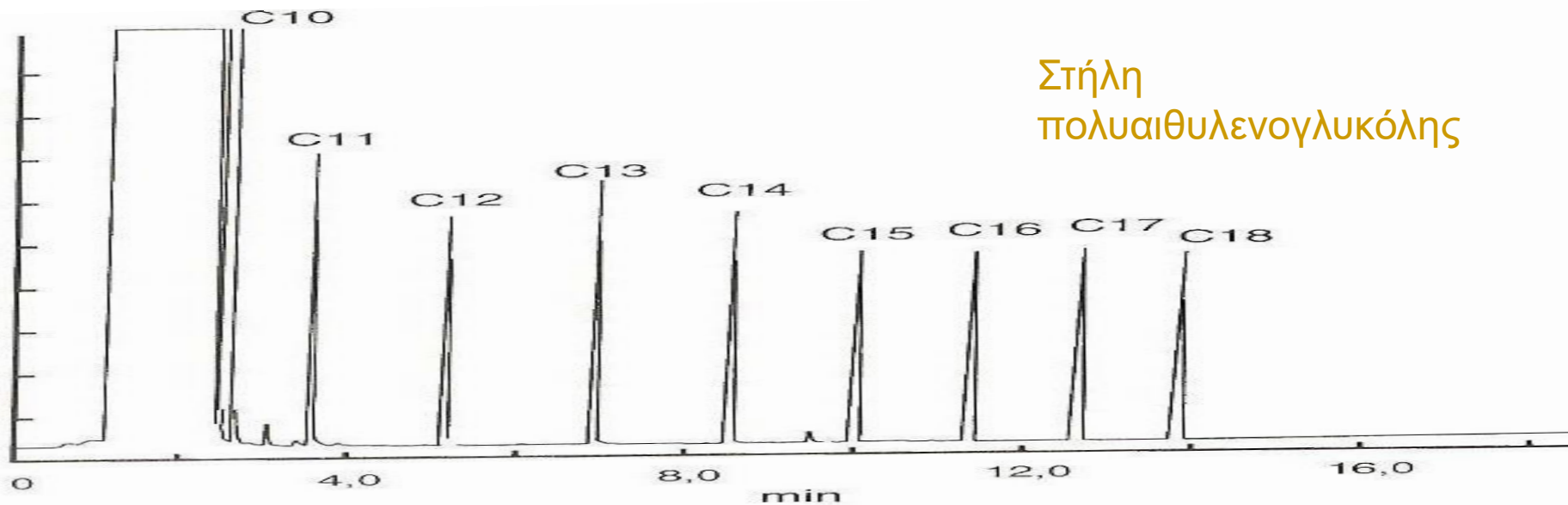
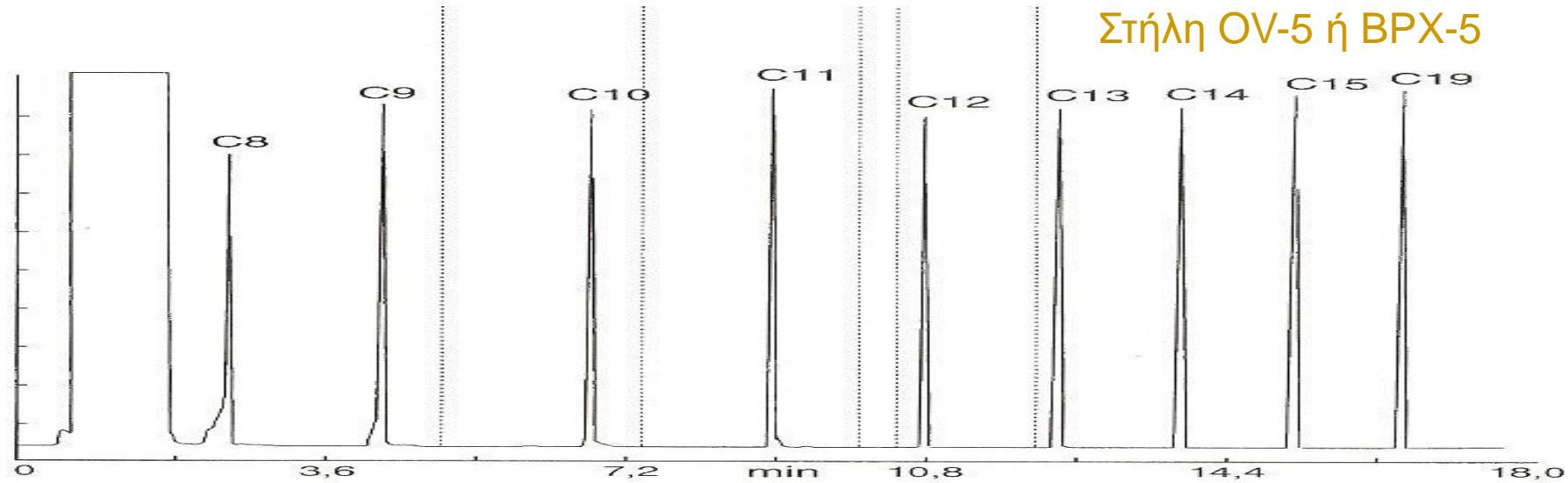
# Επιλεκτικότητα των υγρών στατικών φάσεων Δείκτης $k_{ovats}$ και πολικότητα

Διάγραμμα κ-αλκανίων





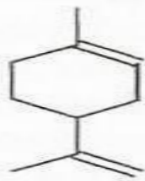
# Σύγκριση λιπόφιλης με πολική στήλη





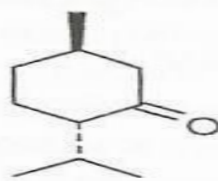
MB = 136

β-πινένιο



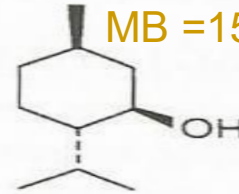
MB = 136

Λιμονένιο



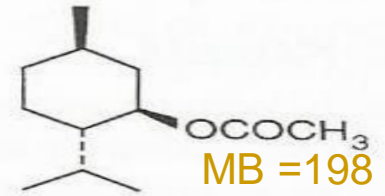
MB = 154

Μινθόνη



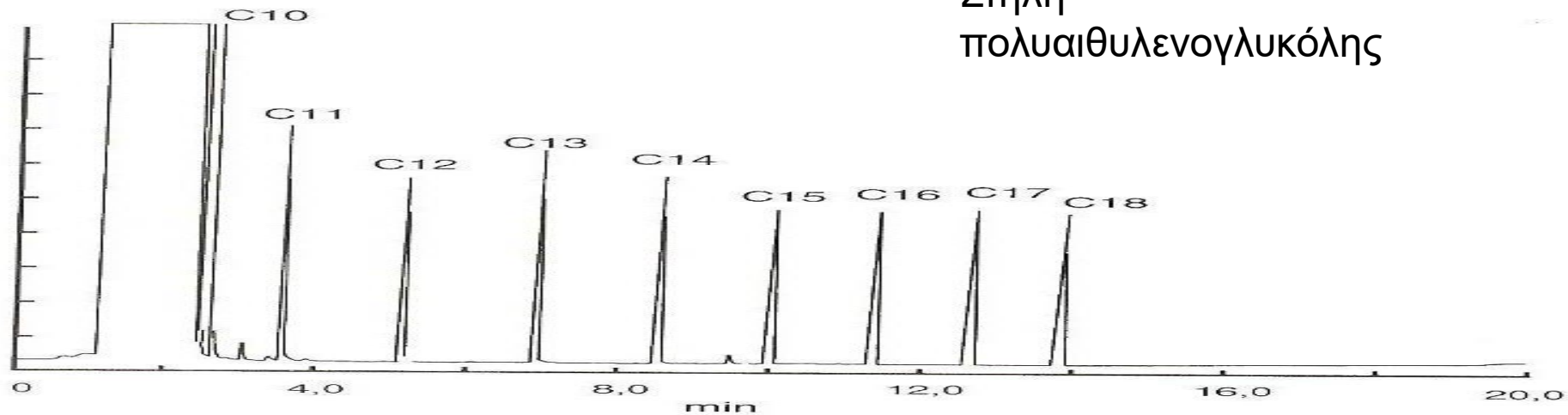
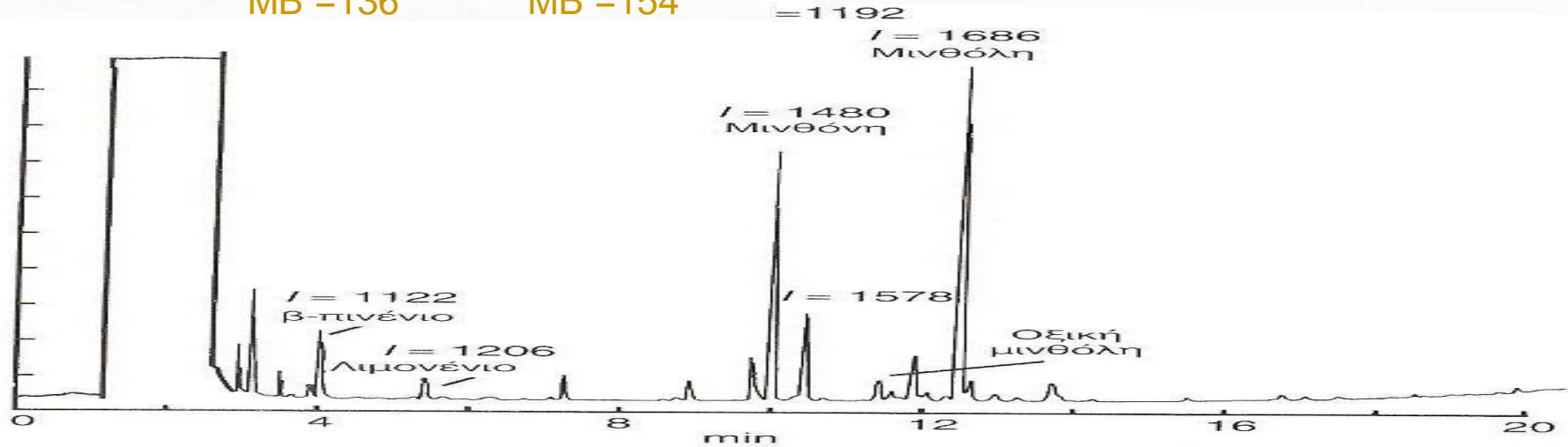
MB = 156

Μινθόλη



MB = 198

οξική μινθόλη

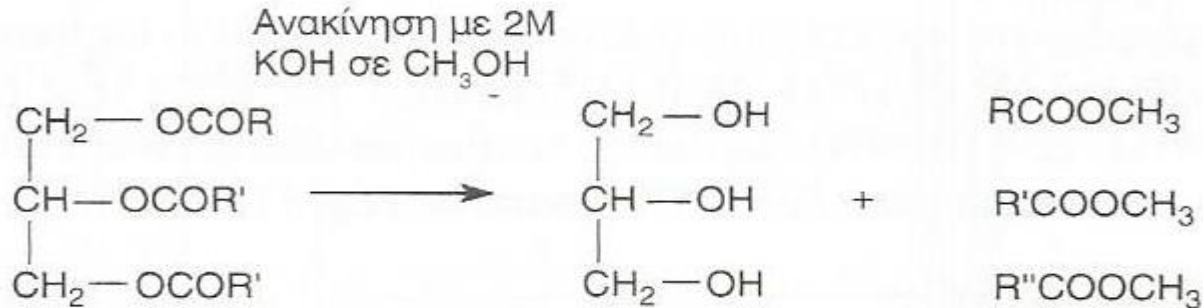


Στήλη  
πολυαιθυλενογλυκόλης

# Παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση τριχοειδούς ή πληρωμένης στήλης

- Τύπος/ροή φέροντος αερίου
  - α) Υδρογόνο, ήλιο με ροή 30-50 cm/sec (τριχοειδή στήλη)
  - β) Άζωτο με ροή με ροή 10-20 cm/sec (απλή στήλη)
  - γ) Αύξηση θερμοκρασίας μειώνει τη ροή
- Θερμοκρασία στήλης
  - Αύξηση θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση διαχωρισμού
- Μήκος στήλης
  - Για διπλάσιο  $R_s$  θέλουμε τετραπλάσιο μήκος στήλης
- Πάχος υμενίου στατικής φάσης
  - Όσο μεγαλύτερο πάχος υμενίου ή όγκο στατικής έχουμε τόσο μεγαλύτερος χρόνος συγκράτησης
- Έσωτερική διάμετρος
  - Μικρή διάμετρος (για δεδομένο πάχος υμενίου) καλύτερη απόδοση στήλης

# Ανάλυση σύστασης λιπαρών οξέων



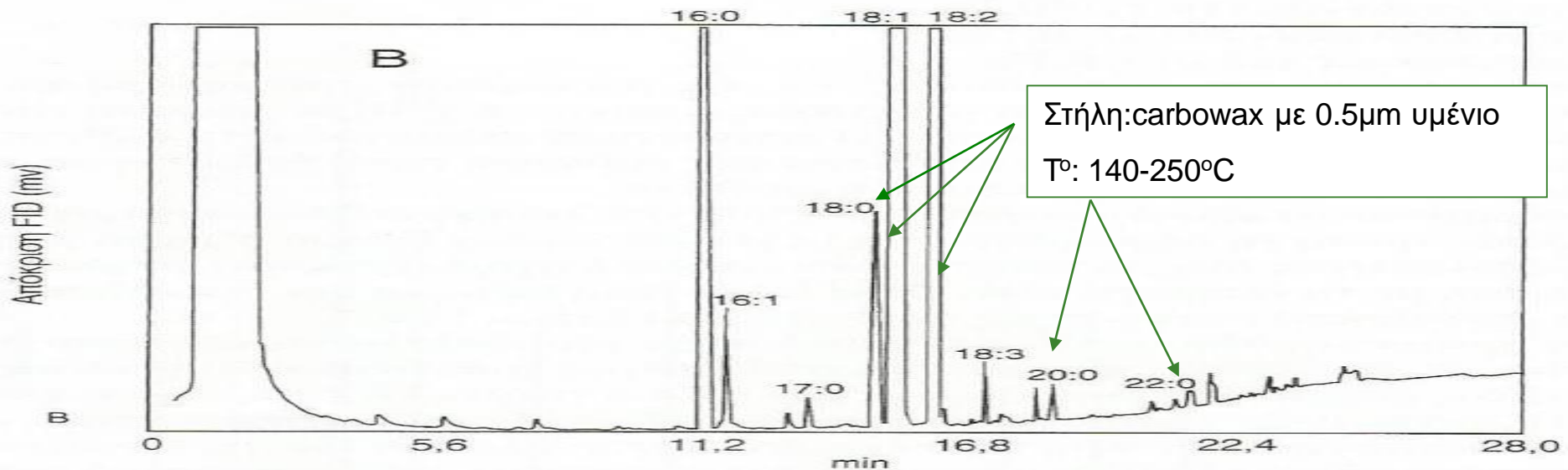
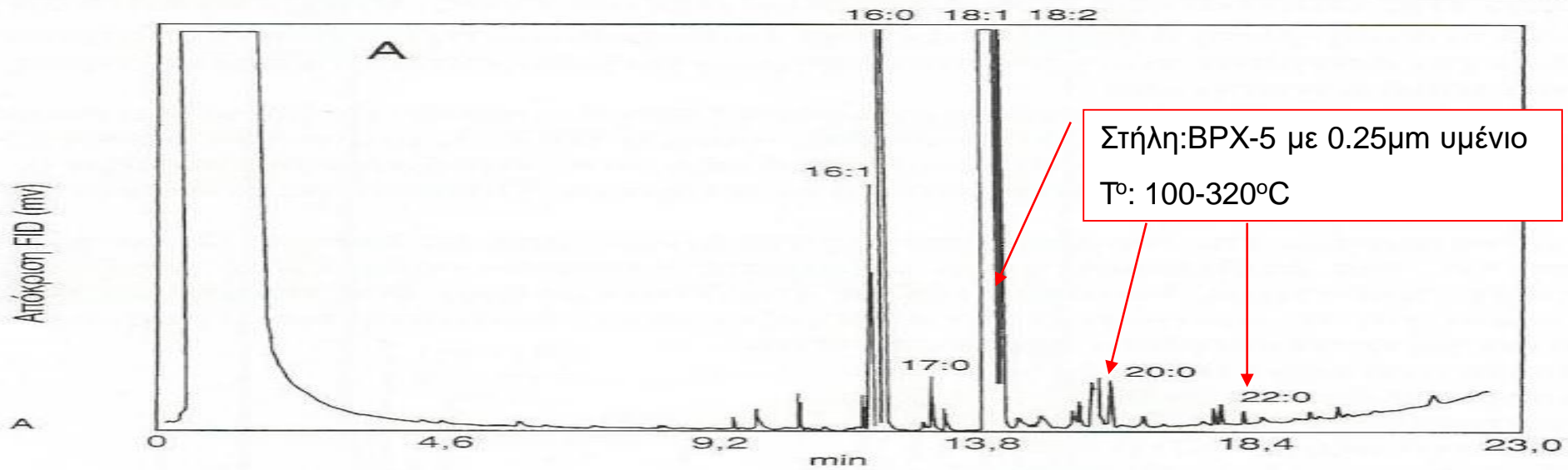
1 g τριγλυκεριδίων λιπαρού  
ελαίου σε 10 ml εξανίου

Μεθυλεστέρες λιπαρών  
οξέων από τριγλυκερίδια

## Σύσταση αμυγδαλέλαιου βάση Φαρμακοποιίας

- Παλμιτικό οξύ (16:0) 4,0-9,0%
- Παλμιτολεϊκό οξύ (16:1) < 0,6%
- Μαργαρικό οξύ (17:0) < 0,2%
- Στεατικό οξύ (18:0) 0,9-2,0%
- Ολεϊκό οξύ (18:1) 62,0-86,0%
- Λινολεϊκό οξύ (18:2) 7,0-30,0%
- Λινολενικό οξύ (18:3) < 0,2%
- Αραχιδικό οξύ (20:0) < 0,1%
- Βεχενικό οξύ (22:0) < 0,1%

# Ανάλυση σύστασης λιπαρών οξέων



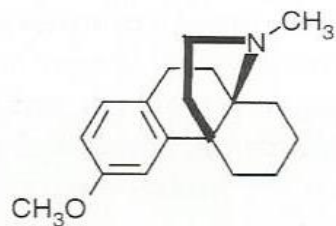
---

# Χειρόμορφη ειλεκτικότητα

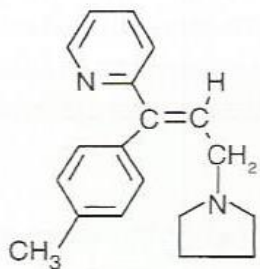
# ΟΧΙ

## Χρήση παραγωγοποίησης

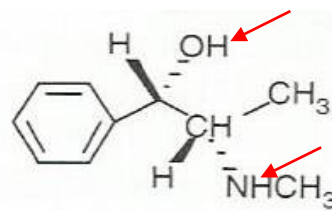
- 1) Μείωση πολικότητας ουσίας και βελτίωση χρωματογραφικής κορυφής
  - 2) Μετατροπή μη πτητικών ουσιών (αμινοξέα, αμίνες) σε πτητικές (με τριφθοροξικό ανυδρίτη)
  - 3) Αυξάνει το MB του αναλύτη σταθεροποιώντας τον και δίνοντας του μεγαλύτερο tr σε λιπόφιλη στήλη
-



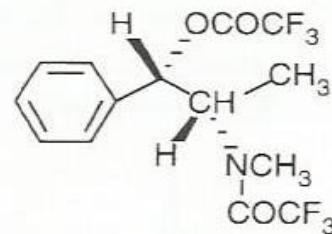
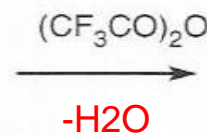
Δεξτρομεθορφάνη



Τριπρολιδίνη



Ψευδοεφεδρίνη



Παράγωγο TFA  
Ψευδοεφεδρίνης

## Χρήση παραγωγοποίησης

Σκεύασμα:

Αποσυμφορητικό σιρόπι

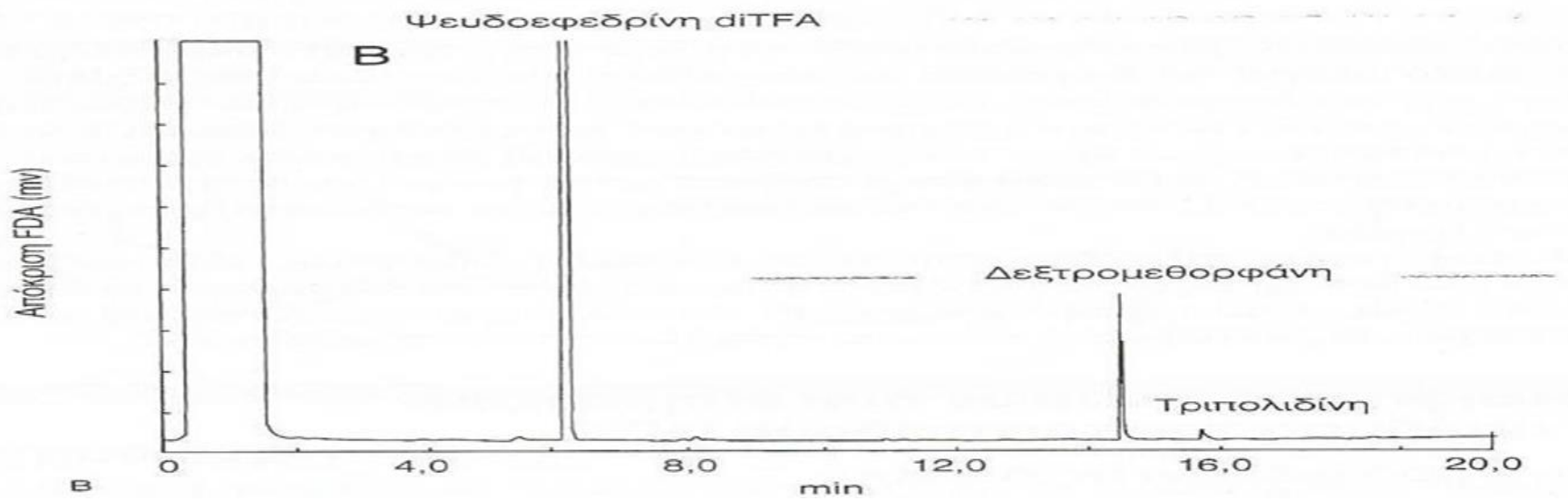
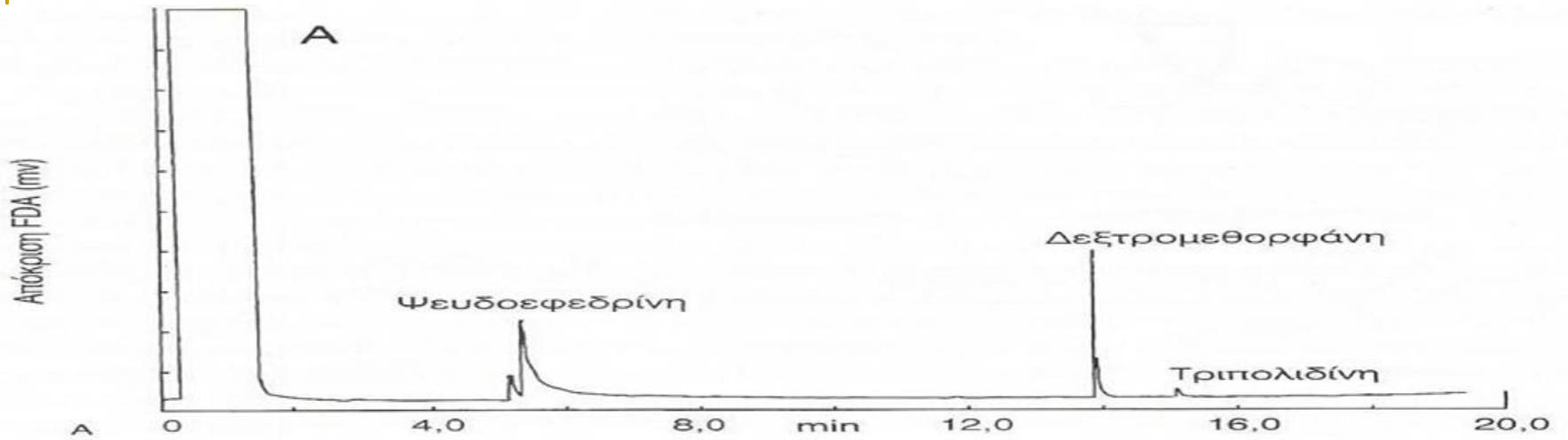
Επεξεργασία:

α)αλκαλοποίηση

β)εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα

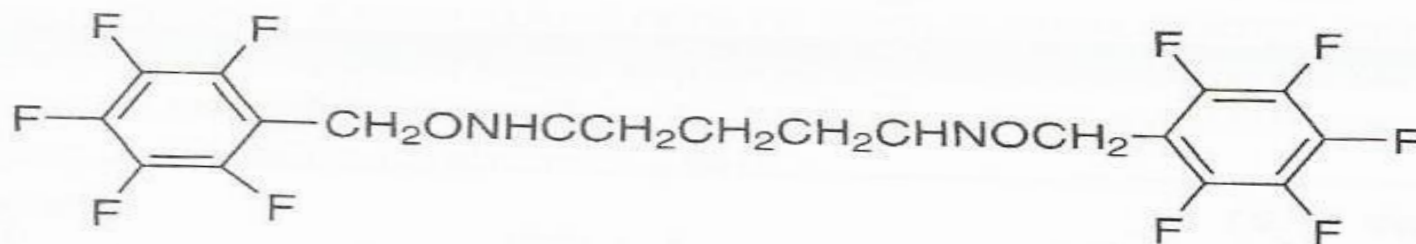
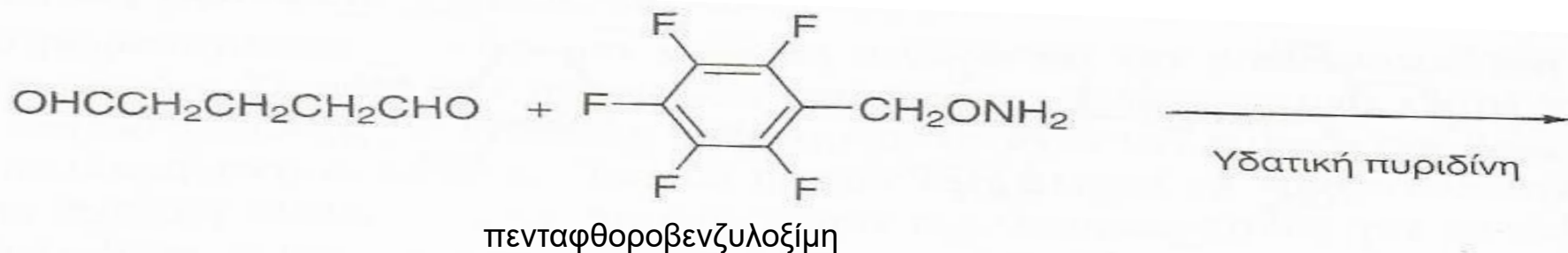
γ)αντίδραση με τριφθοροξικό ανυδρίτη

δ)θέρμανση στους 40°C (απομάκρυνση ανυδρίτη)





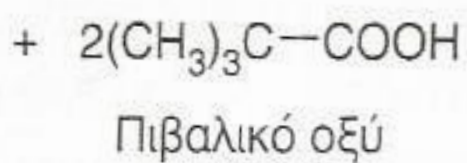
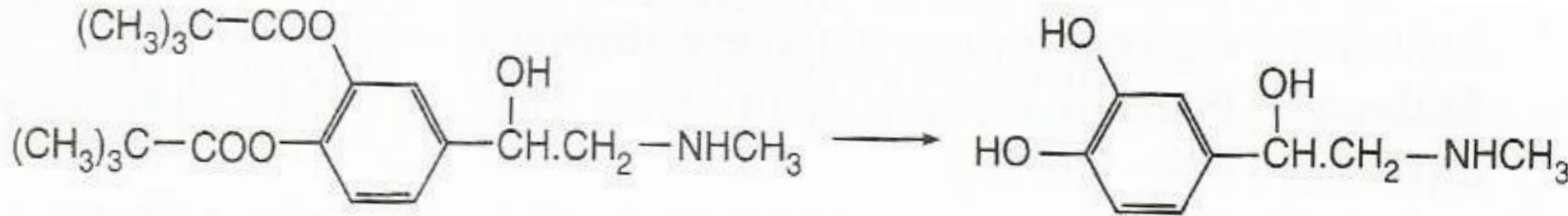
# Προσδιορισμός γλουταραλδεύδης



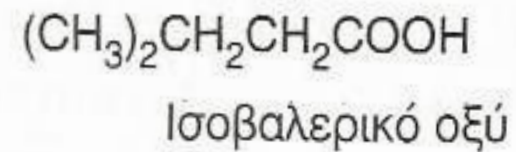
## Χρήση παραγωγοποίησης

Αυξάνει το MB του αναλύτη σταθεροποιώντας τον και δίνοντας του μεγαλύτερο  $t_r$  σε λιπόφιλη στήλη

# Προσδιορισμός υπολειμμάτων παραγωγής και αποικοδόμησης



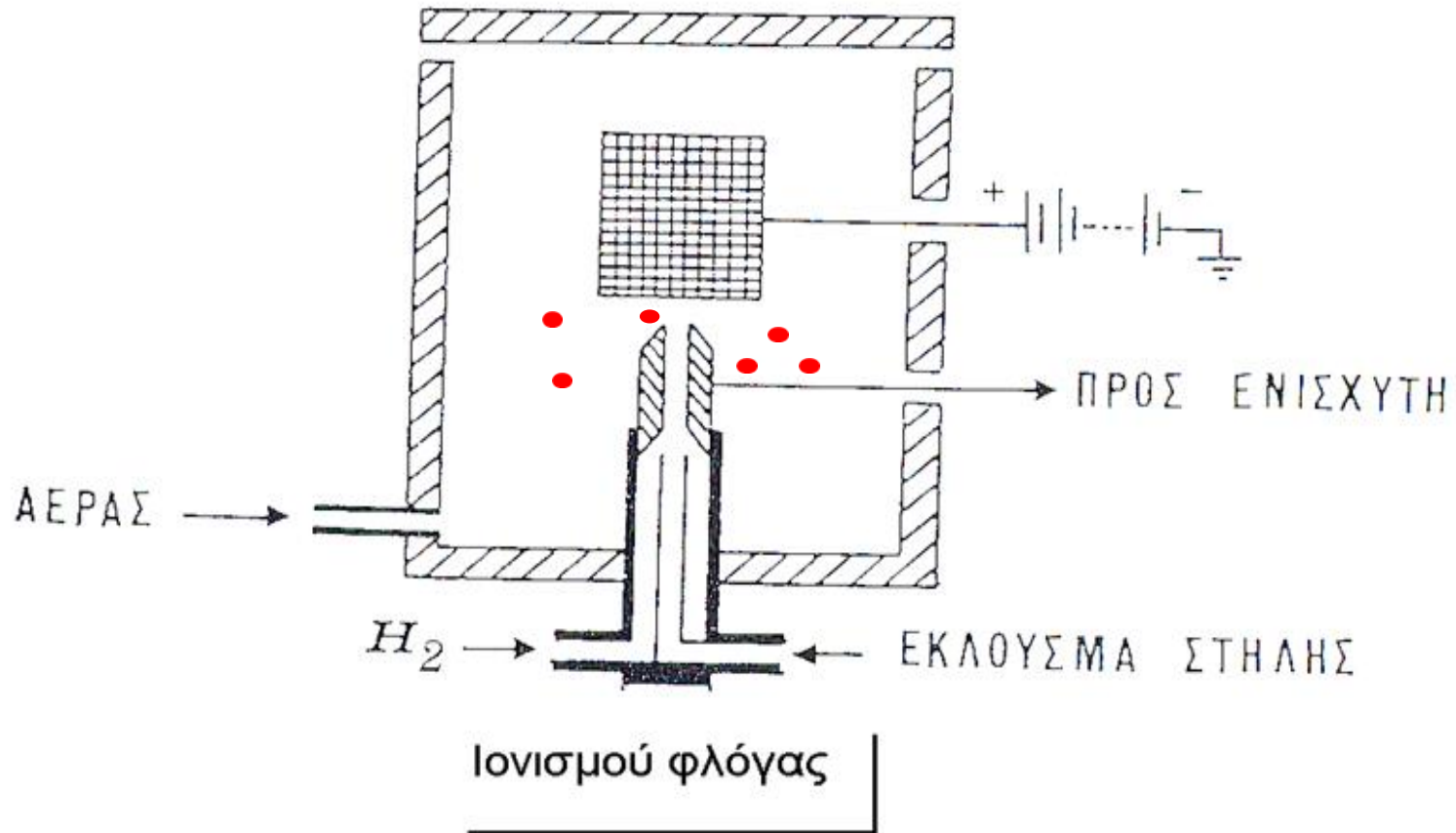
Προσδιορίζεται ως  
προς το εσωτερικό  
πρότυπο



Προσδιορισμός πιβαλικού οξέος από διάσπαση διπιβεφρίνης

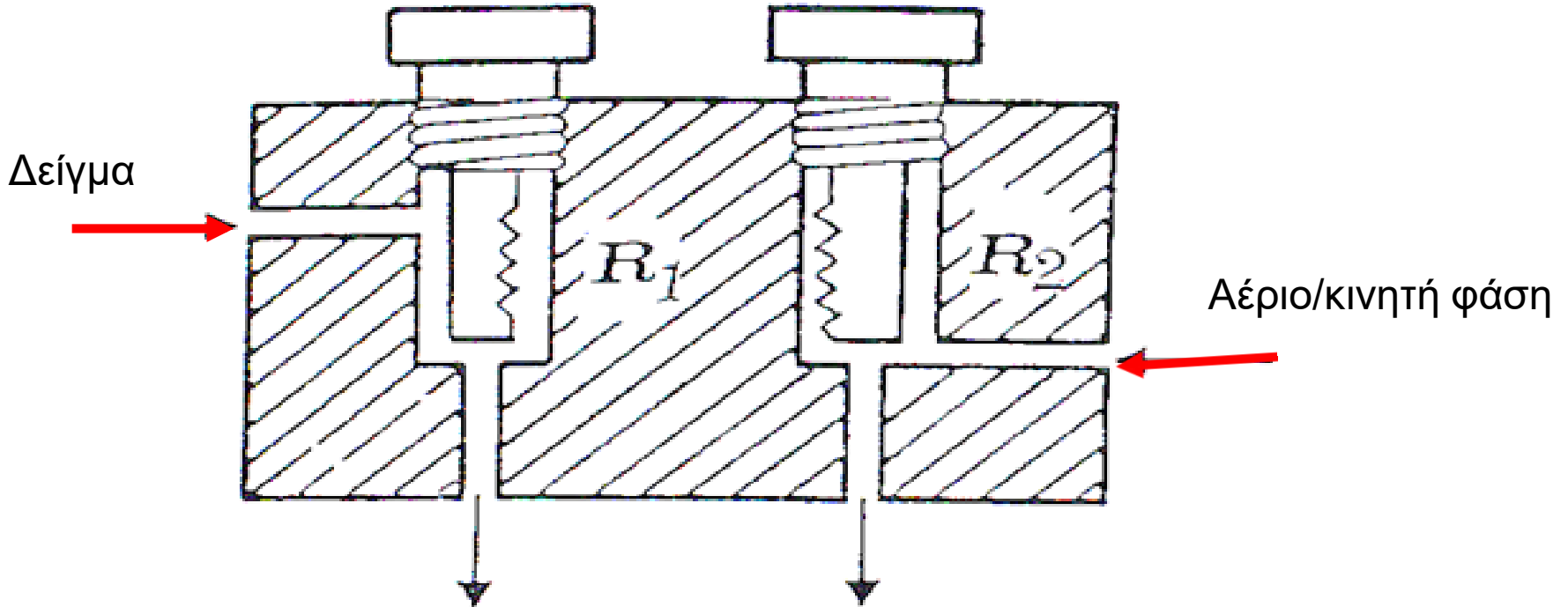
# Ανιχνευτές GC

Ενώσεις για C /H



# Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

R1 έχει υψηλότερη  
θερμοκρασία

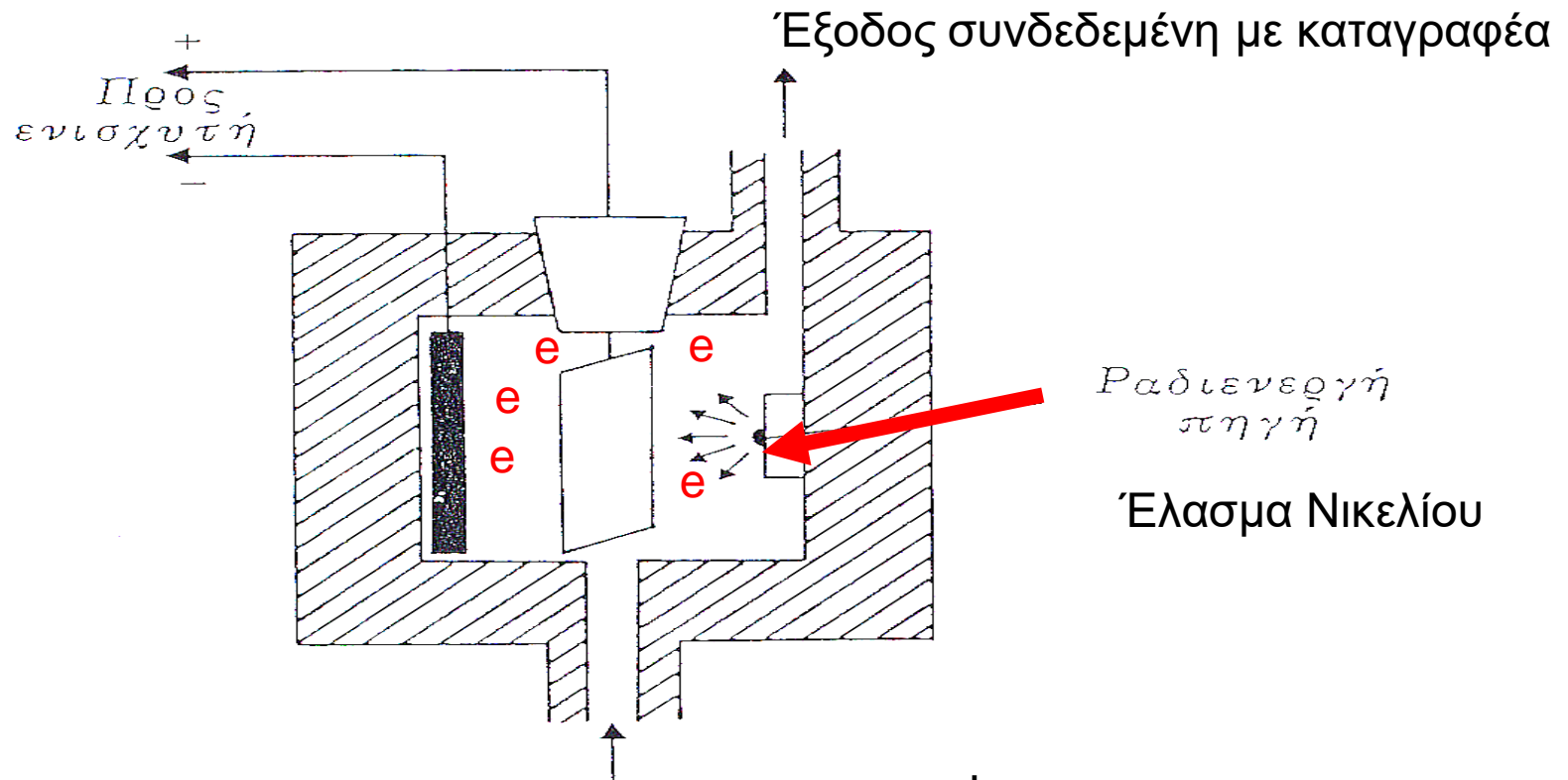


**Ο περιβάλλοντας χώρος ψύχει τις αντιστάσεις**

Γενικός ανιχνευτής, μη καταστρεπτικός  
Χρήση: για προσδιορισμούς υδρατμών

# Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων

Χρήση σε πολυαλογονωμένες, ηλεκτρονιόφιλες ενώσεις

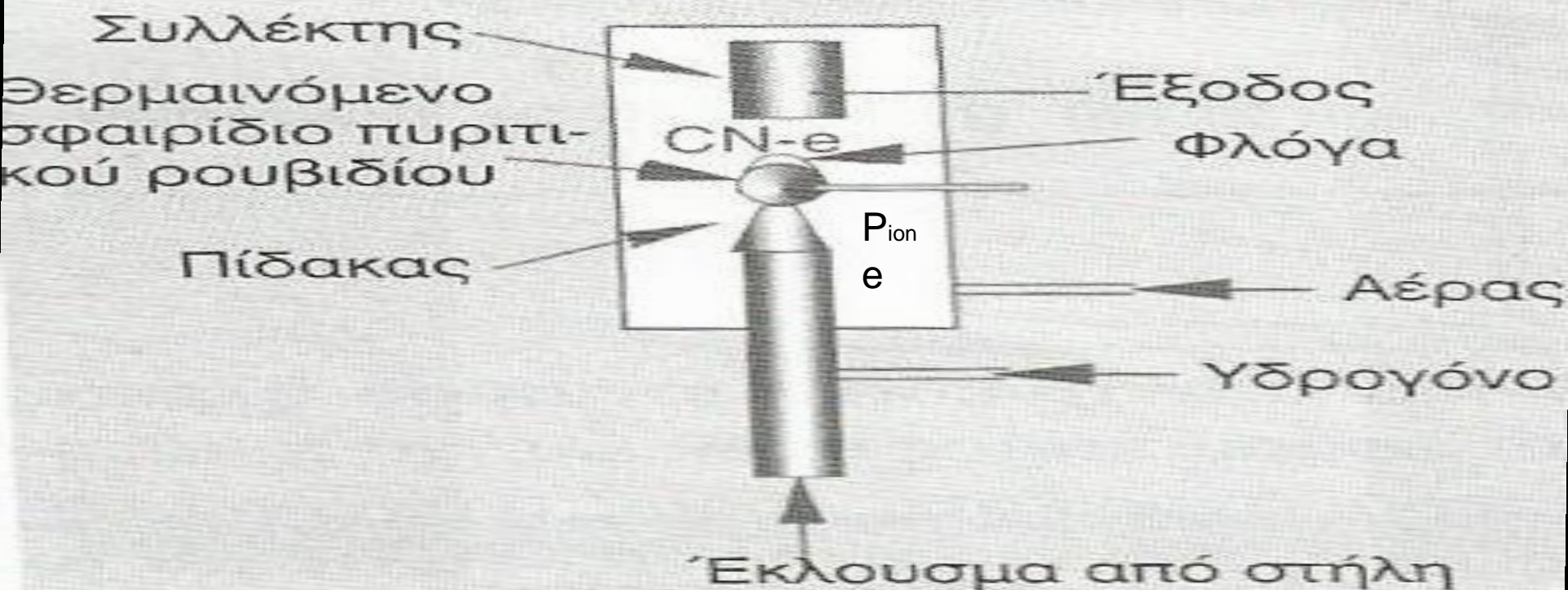


Έκλουσμα από στήλη

Προσθήκη συμπληρωματικού αερίου Αργό/CO2

# Ανιχνευτής Αζώτου φωσφόρου

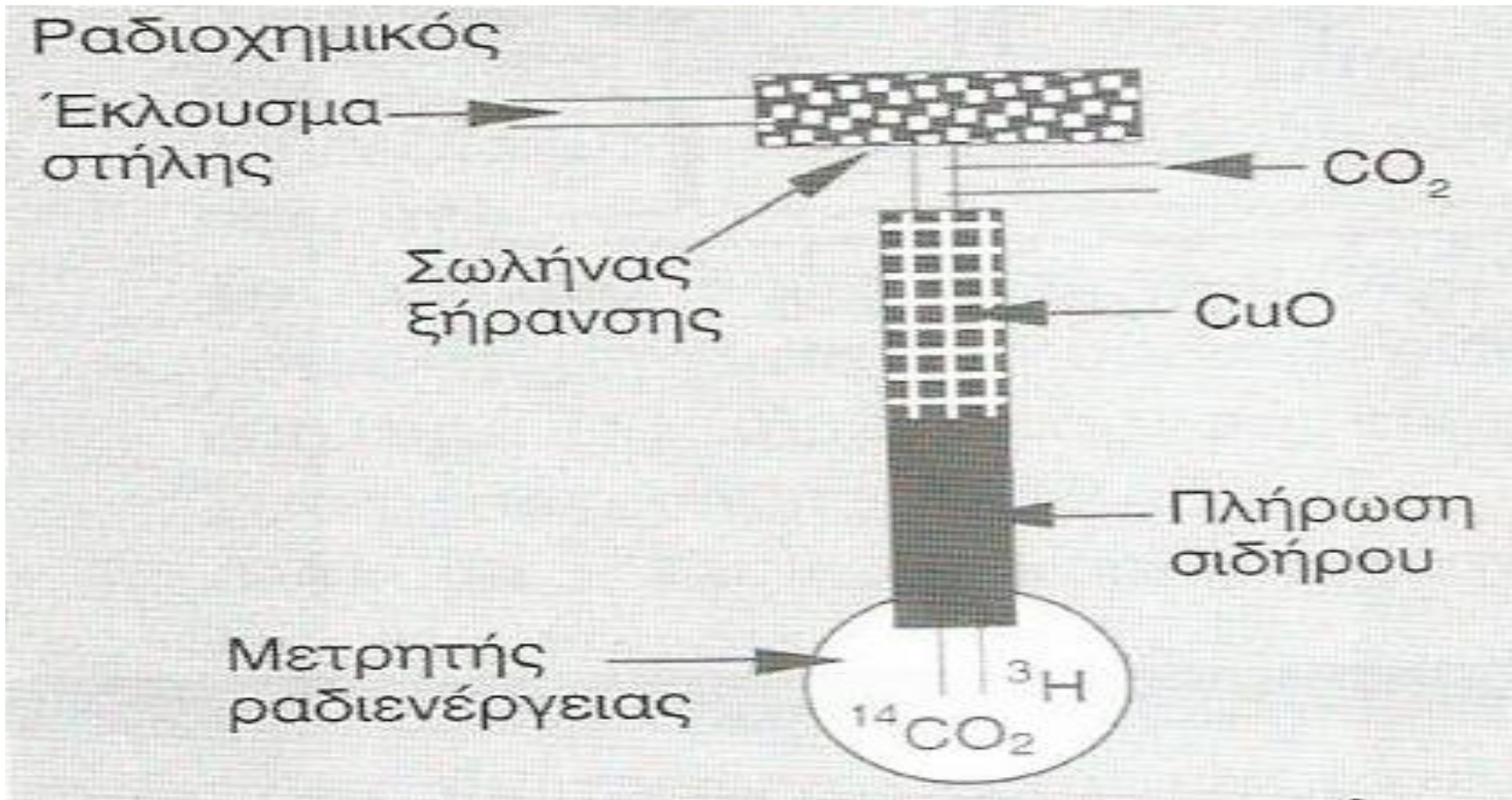
## Αζώτου φωσφόρου (NPD)



Ενώσεις με Αζωτο και Φώσφορο αντιδρούν με άλας αλκάλεως και δημιουργούν ιόντα

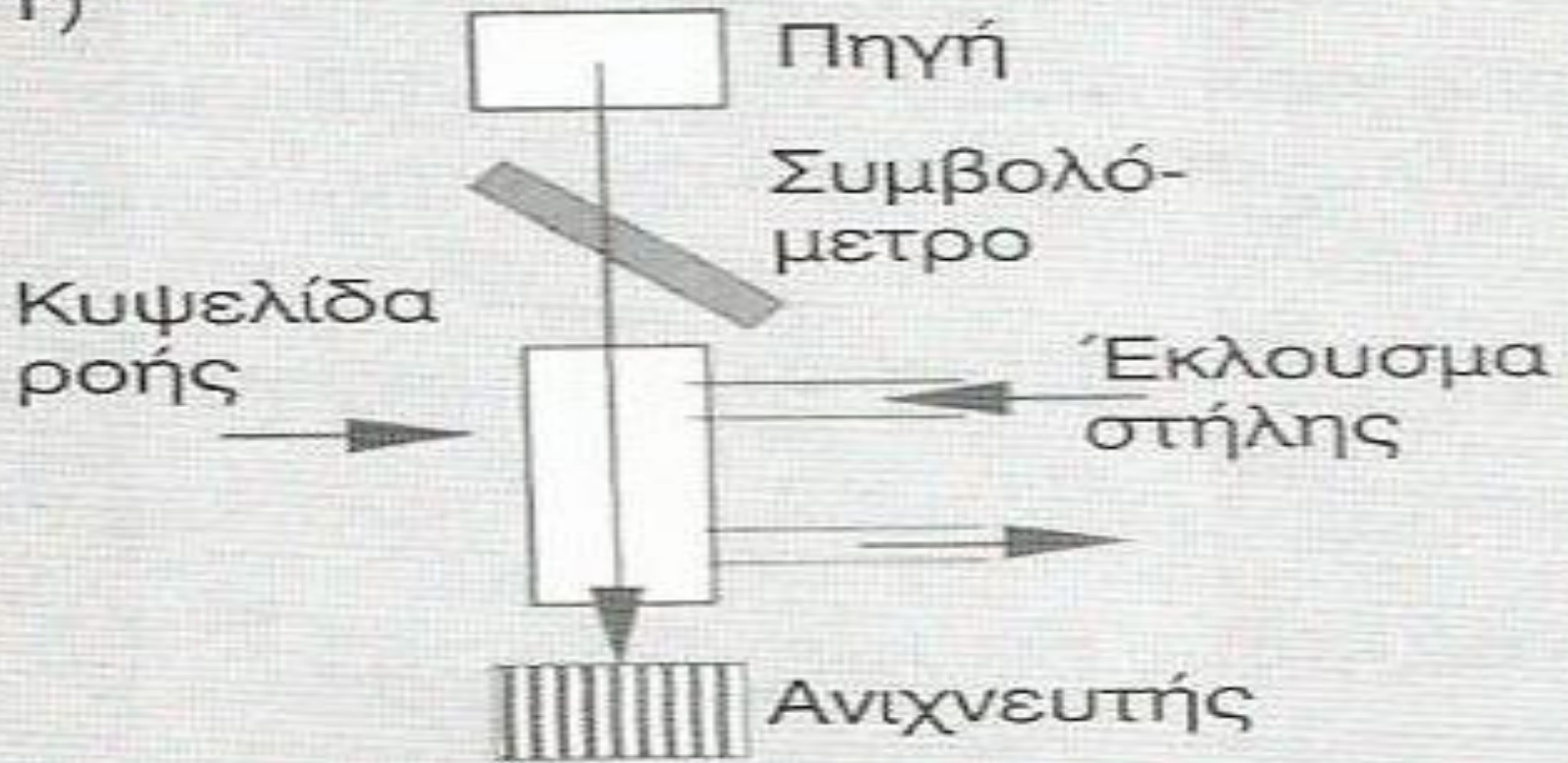


# Ανιχνευτές GC



# Ανιχνευτές GC

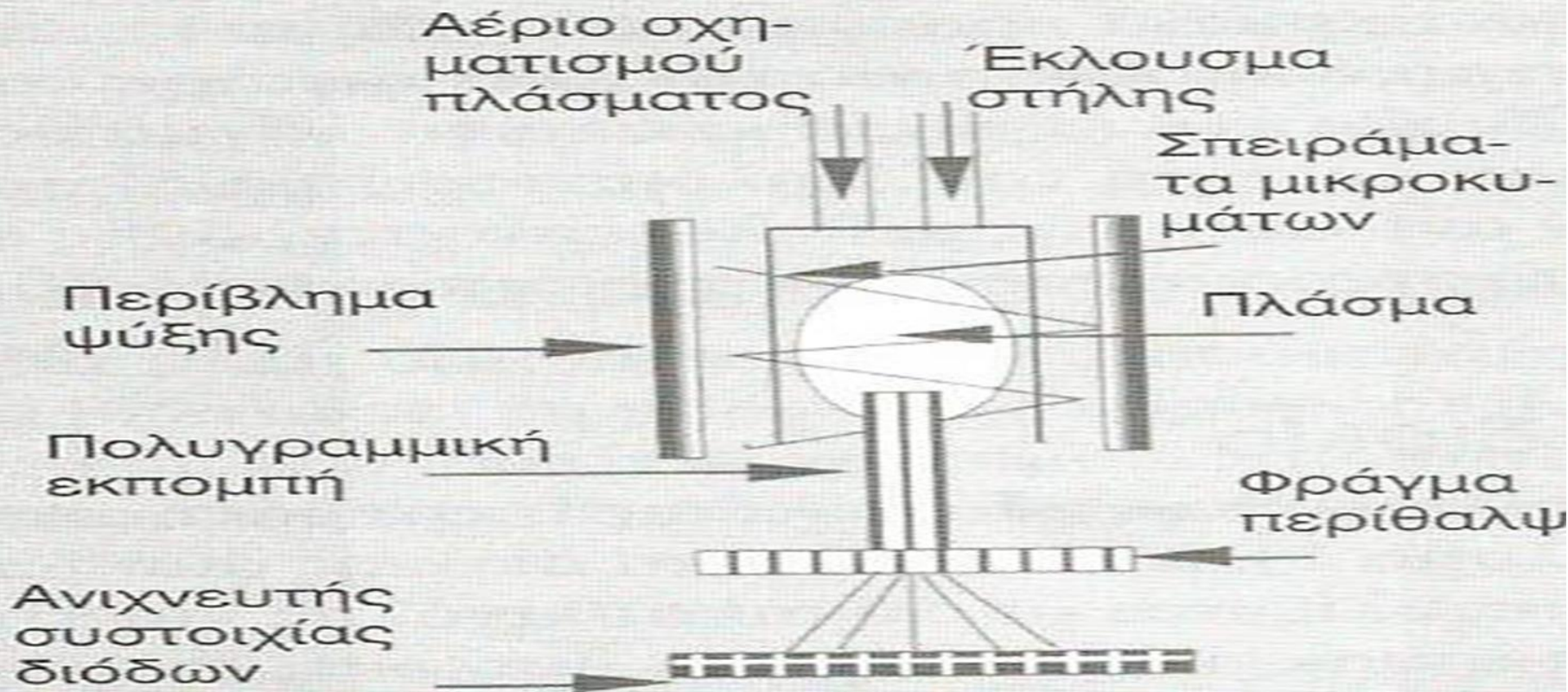
Υπέρουθρου μετασχηματισμού Fourier (FT)





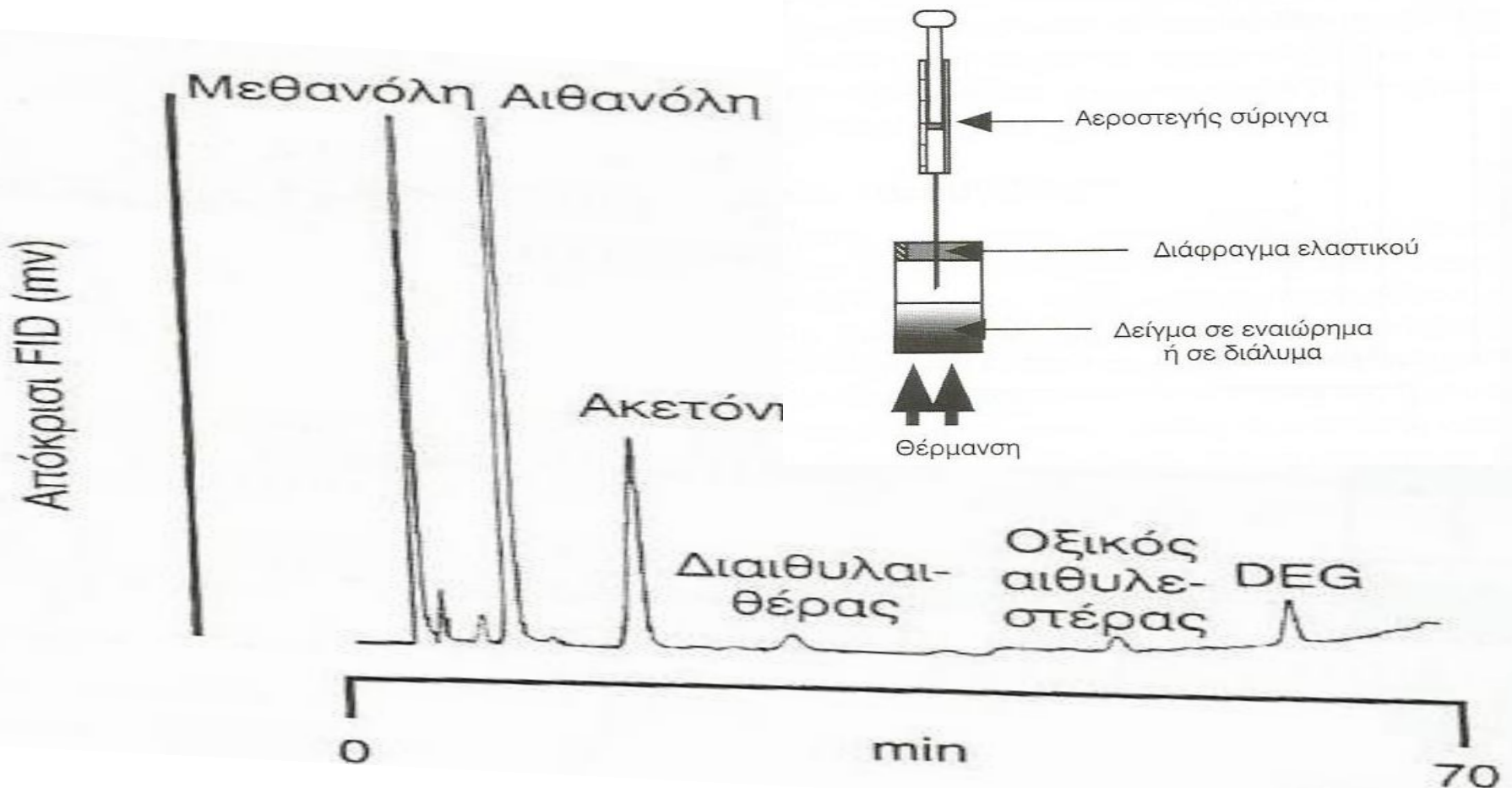
# Ανιχνευτές GC

Ατομικής εκπομπής πλάσματος επαγόμενης από μικροκύματα



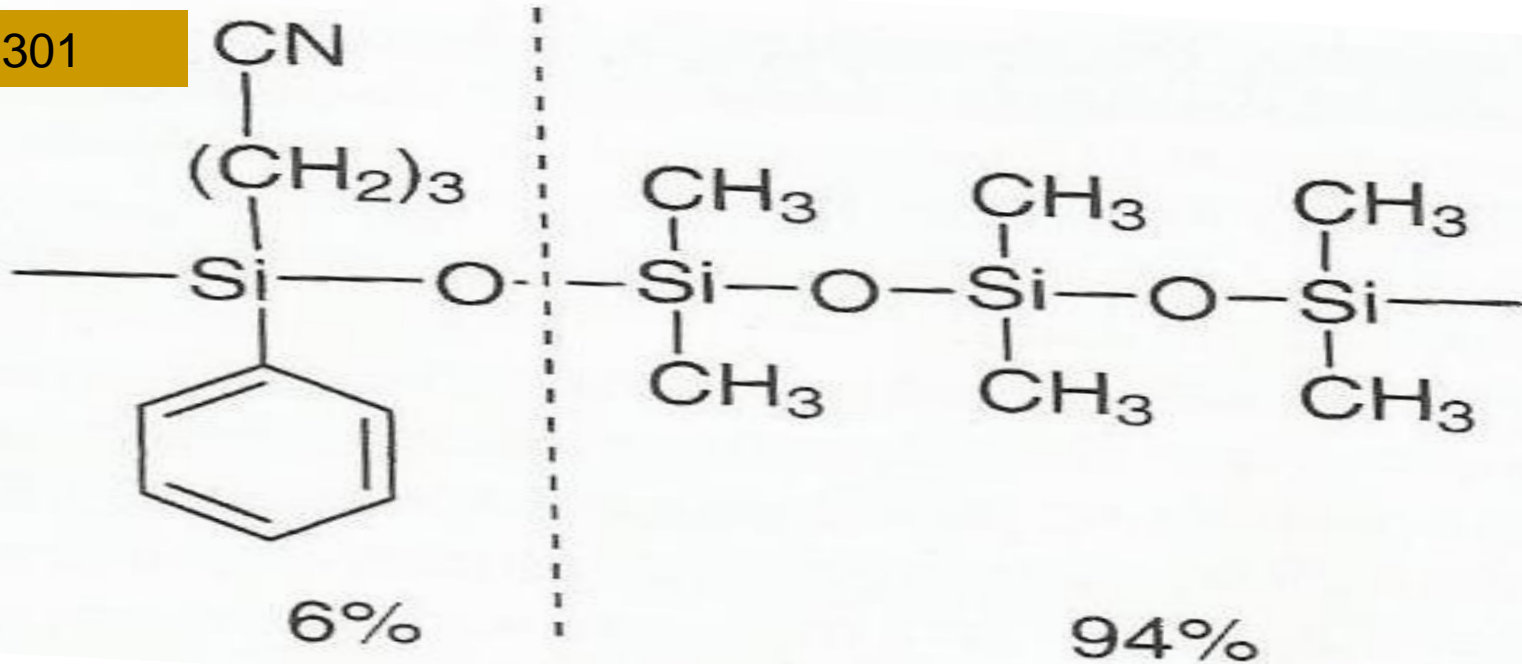
# Προσδιορισμός υπολειμμάτων διαλυτών και πτητικών προσμίξεων

(ανάλυση υπερκείμενης φάσης/με εκδίωξη μέσω αερίου και παγίδευση))



# Στήλες για ανάλυση υπολειμμάτων διαλυτών

α) Rtx-1301

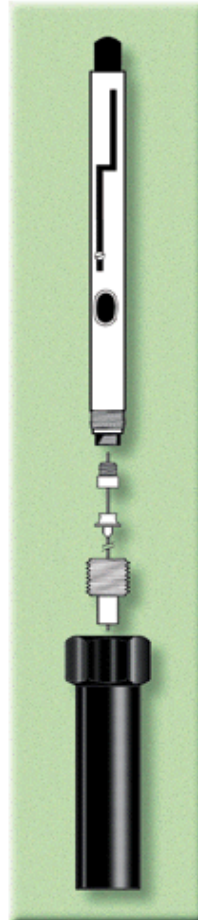
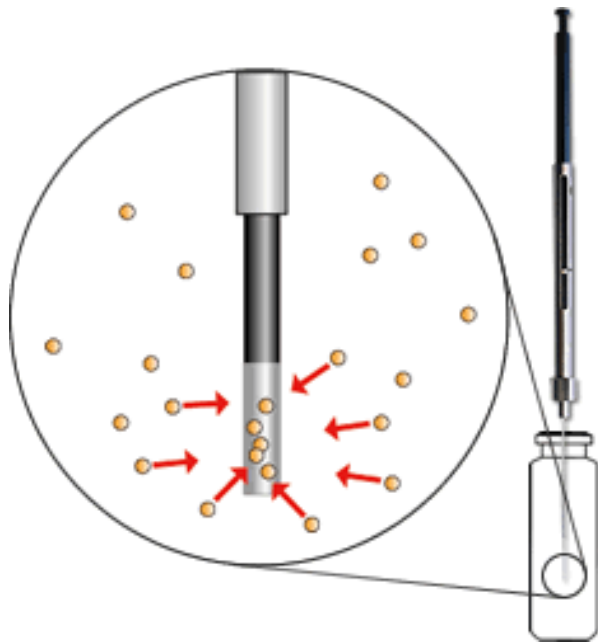


Κυανοπροτυλφαιύλιο

Διμεθυλοσιλοξάνιο

β) Porapak

# Μικροειχύλιση στερεάς φάσης



Fiber holder for automated sampling/HPLC



Fiber holder for manual sampling



Portable field sampler

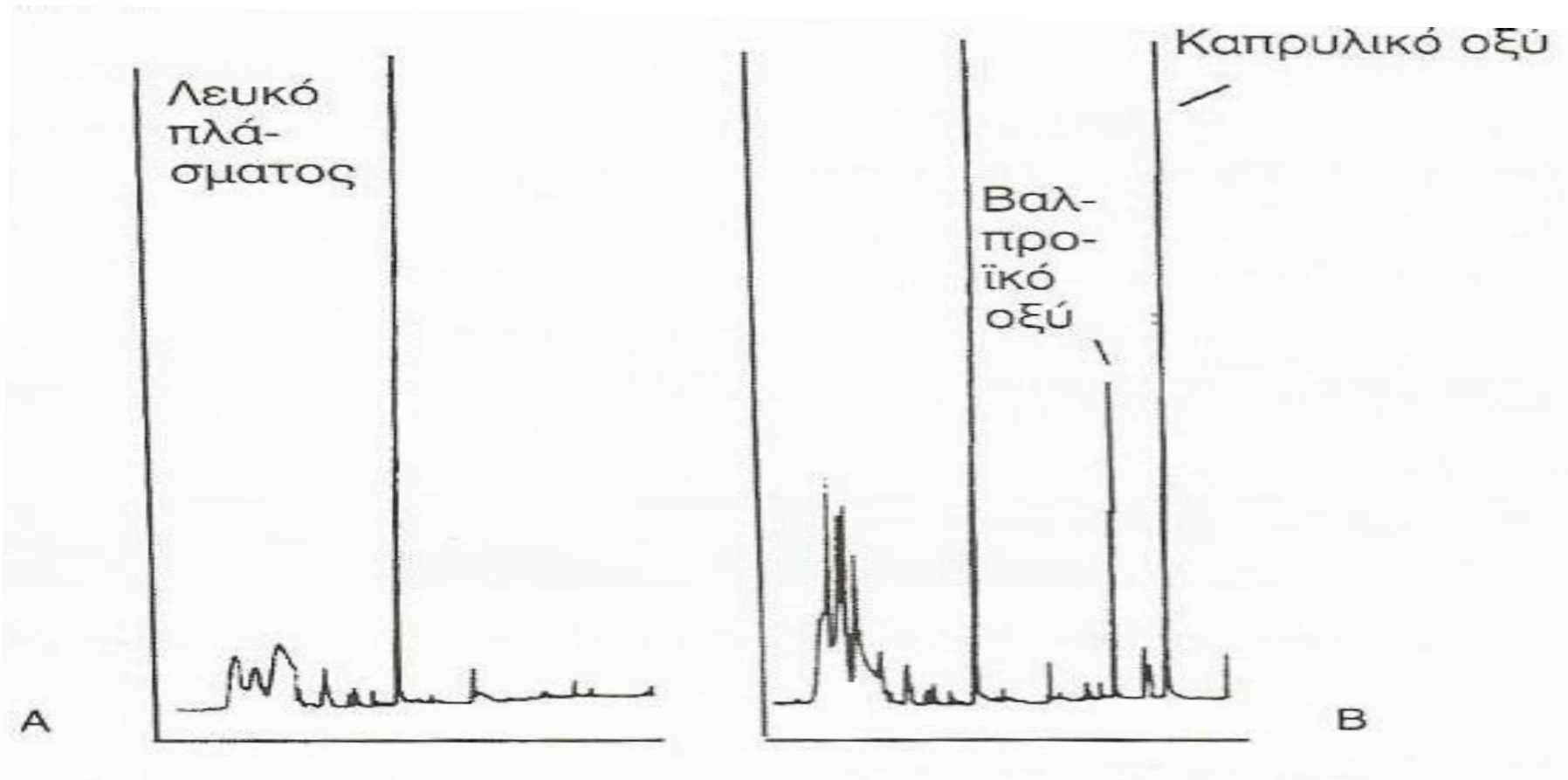


---

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Διευκρίνιση τρόπου δράσης και δομής ενζύμων και πρωτεϊνών
  - Αναλύσεις πετρελαιοειδών
  - Αναλύσεις βιολογικών δειγμάτων, στεροειδών ορμονών, ναρκωτικών.
  - Αναλύσεις απορρυπαντικών, εντομοκτόνων, παρασι-τοκτόνων.
  - Αναλύσεις τροφίμων, αιθερίων ελαίων.
  - Μελέτη μετακίνησης αέριων μαζών στην μετεωρολογία
  - Εξερεύνηση της ατμόσφαιρας πλανητών
-

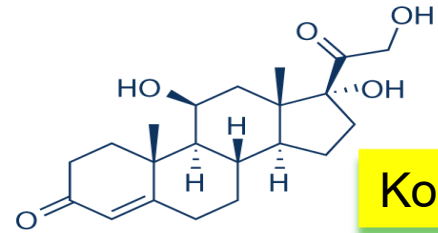
# Εφαρμογές Αέριας Χρωματογραφίας στη βιοανάλυση



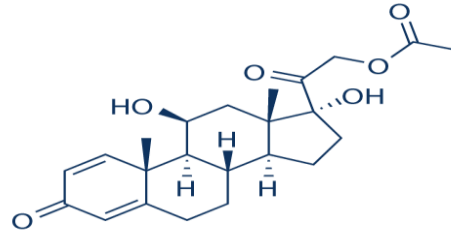




# Εσωτερική πρότυπος ουσία



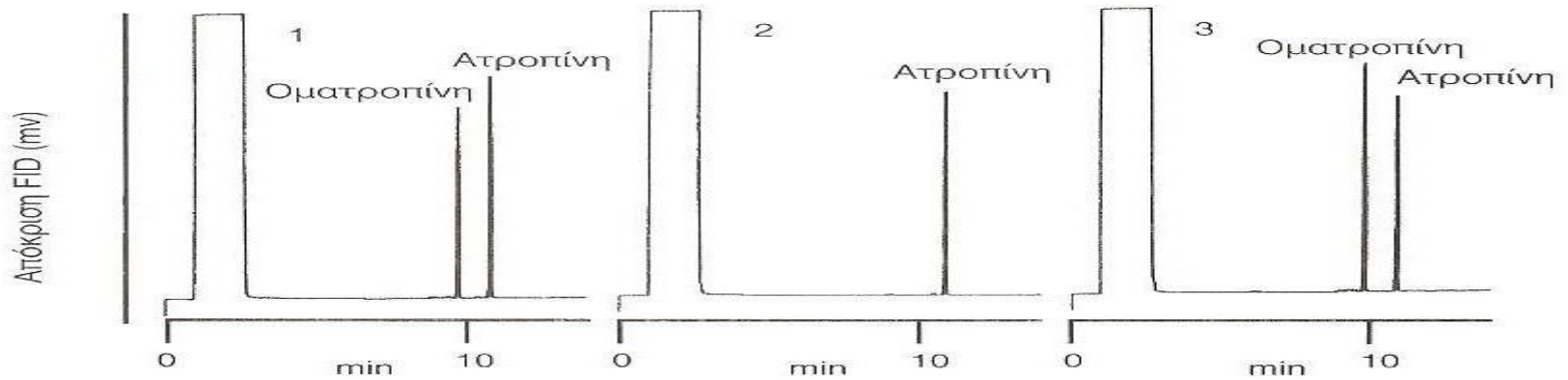
Κορτιζόλη



Οξική πρεδνισολόνη:

- ανήκει στην κατηγορία των κορτικοστεροειδών ορμονών.
- έχει ανάλογη χημική δομή.
- παρουσιάζει παραπλήσιες φυσικοχημικές ιδιότητες.
- παρουσιάζει παρόμοια χρωματογραφική συμπεριφορά.
- δεν εκλούεται σε χρόνο πολύ διαφορετικό από αυτόν της προσδιοριζόμενης ουσίας.
- δεν βρίσκεται στα προς ανάλυση δείγματα.

# Εφαρμογές



$$\text{Ποσότητα ατροπίνης δείγμα} = \frac{\text{Παράγων απόκρισης για άγνωστο δείγμα}}{\text{Παράγων απόκρισης για πρότυπο}} \times \text{Ποσότητα ατροπίνης στο πρότυπο}$$

Παράγων απόκρισης = Εμβαδόν ατροπίνης / εμβ. εσωτερικής προτύπου