

Chemia Analityczna

Chromatografia

Tłumaczyła: inż. Karolina Hierasimczyk

Korekta:

dr hab. inż. Waldemar Wardencki, prof. nadzw. PG

prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

Część V

Dozowniki.

Katedra Chemii Analitycznej

Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
2002

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie

1. Co to jest chromatografia ?

- 1.1. Proces chromatograficzny
- 1.2. Podział metod chromatograficznych
- 1.3. Co to jest chromatografia gazowa?

2. Terminy i definicje

- 2.1. Czas retencji (t_R)
- 2.2. Współczynnik retencji (k)
- 2.3. Indeks retencji (I)
- 2.4. Współczynnik rozdzielania
- 2.5. Teoretyczna liczba pól (N) lub sprawność kolumny
- 2.6. Rozdzielczość (R_S)
- 2.7. Stosunek faz (β)

3. Kolumny kapilarne do chromatografii gazowej

- 3.1. Fazy stacjonarne
 - 3.1.1. Polisiloksany
 - 3.1.2. Glikole polietylenowe

4. Gazy nośne

| | |
|---|------|
| 5. Dozowniki | V/3 |
| 5.1. Dozowniki wykorzystujące odparowanie | V/3 |
| 5.2. Dyskryminacja związków dozowanych | V/6 |
| 5.3. Opłukiwanie membrany | V/7 |
| 5.4. Dozowanie na kolumnę typu „Megabore” | V/8 |
| 5.5. Dozowniki z dzieleniem strumienia gazu (<i>split</i>)..... | V/10 |
| 5.6. Dozownik bez podziału strumienia gazu | V/13 |

6. Detektory w GC

- 6.1. Detektor ciepłno-przewodnościowy (TCD)
- 6.2. Detektor płomieniowo – jonizacyjny (FID)
- 6.3. Detektor wychwytu elektronów (ECD)
- 6.4. Detektor azotowo fosforowy (NPD)
- 6.5. Detektor płomieniowo – fotometryczny (FPD)
- 6.6. Detektor fotojonizacyjny (PID)
- 6.7. Spektrometr mas (MS)

7. Analiza ilościowa

5. Dozowniki

Podstawowym celem procesu dozowania jest wprowadzenie próbki do kolumny.

Uzyskanie na początku procesu chromatograficznego wąskiego pasma próbki (tzn. takiego, które zajmuje krótszy odcinek kolumny) jest krytyczne dla uzyskania najlepszego rozdzielania. Efektem szerszych pasm próbki są szerokie piki co w szczególności dotyczy wcześniej wymywanych związków.

Wyróżnia się cztery podstawowe typy dozowników w kapilarnej chromatografii gazowej. Należą do nich dozowniki: z dzieleniem strumienia gazu (*split*), bez dzielenia strumienia gazu (*splitless*), bezpośrednie typu „*Megabore*”, i dozujące bezpośrednio na kolumnę.

Dozowniki z dzieleniem i bez dzielenia strumienia wykonane są bardzo podobnie, prosta więc zmiana kilku parametrów wystarczy aby je wzajemnie w siebie przekształcać.

Dozowniki te powszechnie nazywane są z podziałem lub bez podziału strumienia próbki. Do każdego rodzaju próbek można dobrać odpowiedni dozownik. Dla niektórych próbek mogą być odpowiednie dwa lub więcej dozowników.

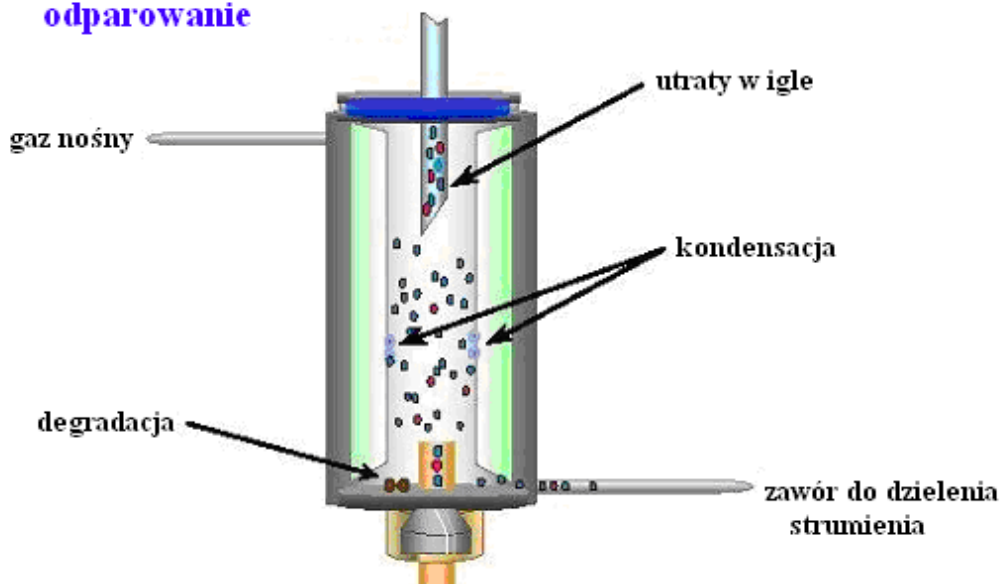
5.1. Dozowniki wykorzystujące odparowanie

Działanie dozowników z dzieleniem i bez dzielenia strumienia gazu nośnego oraz dozowników bezpośrednich typu *Megabore* polega na odparowaniu próbki. Na rysunku 1 przedstawiono typowy dozownik odparowujący. Obudowa dozownika ogrzewana jest do wysokiej temperatury, przy czym temperatura 200 – 250⁰C jest wystarczająca dla większości próbek. Górna i dolna część dozownika są zazwyczaj chłodniejsze o 50 ⁰C, a temperatura membrany wynosi około ½ zaprogramowanej temperatury. W środku dozownika umieszcza się szklaną wkładkę (*liner*), która zapewnia stosunkowo obojętne środowisko w dozowniku. Gaz nośny przepływa przez wkładkę do kolumny (i na zewnątrz inną linią lub otworem). Membranę przekłuwa się strzykawką, która umożliwia wprowadzenie próbki do kolumny (zazwyczaj do głębokości 1/3 wkładki). Ponieważ dozownik jest ogrzewany, składniki lotne próbki odparowują. Powstające pary oraz mikroskopijne kropelki cieczy mieszają się z gazem nośnym. Gaz przemieszcza się do kolumny a razem z nim przedostaje się tam odparowana próbka. Tak więc za wprowadzenia próbki do kolumny odpowiedzialny jest proces parowania i transportu.

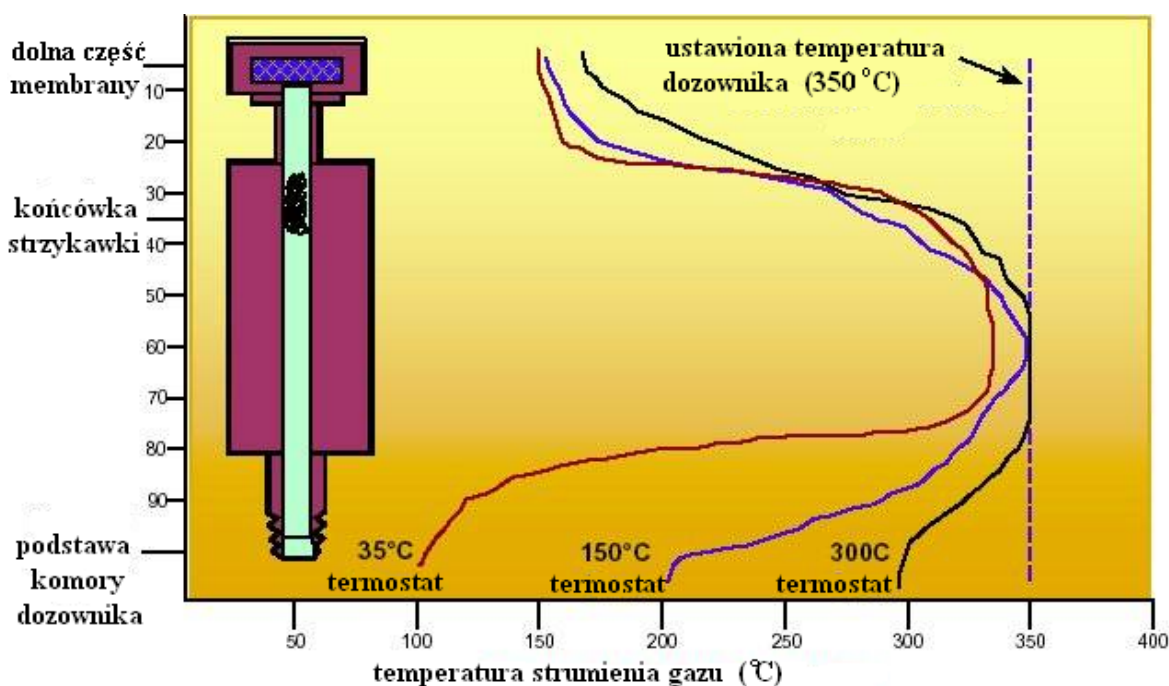
Rysunek 1. Główne elementy dozownika wykorzystującego proces odparowania

Wszystkie nie odparowane części próbki pozostają w dozowniku. Te nietlotne materiały odpowiedzialne są za przebarwienia, które można zaobserwować na wkładkach po ich dłuższej pracy.

Źródła dyskryminacji substancji w dozowniku wykorzystującym odparowanie



Profil temperatury typowego dozownika wykorzystującego odparowanie w funkcji temperatury termostatu



Próbka, podczas odparowania, ulega rozproszeniu. Większość próbek jest rozpuszczona w rozpuszczalnikach, tak więc pary próbki zawierają głównie pary rozpuszczalników. W procesie odparowania, większość rozpuszczalników zwiększa objętość 100-1000 -krotnie w stosunku do wyjściowej objętości cieczy. W tabeli 10 przedstawiono objętości po odparowaniu dla niektórych typowych rozpuszczalników. Objętość wkładki dozownika o standardowej średnicy wewnętrznej 4 mm wynosi 600 – 800 μL . Jeżeli objętość odparowanej próbki przekracza objętość wkładki, część próbki z niej wypłynie. Odparowanie próbki wytwarza impuls wysokiego ciśnienia. Ten impuls ciśnienia często przewyższa ciśnienie na czole kolumny (np. ciśnienie w dozowniku). Zwiększone chwilowo ciśnienie, pomaga usunąć próbkę z wkładki i przenieść ją do kolejnego odcinka linii gazu nośnego.

Tabela 10. Objętości par po odparowaniu 1 μL cieczy

| Rozpuszczalnik | Temperatura wrzenia ($^{\circ}\text{C}$) | Objętość po odparowaniu (μL) |
|-------------------|--|---|
| Aceton | 56 | 290 |
| Acetonitryl | 85 | 405 |
| Dwusiarczek węgla | 46 | 355 |
| Octan etylu | 77 | 215 |
| Izooktan | 99 | 130 |
| Metanol | 65 | 525 |
| Chlorek metylu | 40 | 320 |
| n- Heksan | 69 | 165 |
| Toluen | 111 | 200 |
| Woda | 100 | 1180 |

W 250 $^{\circ}\text{C}$ i przy ciśnieniu 15 psi

„Przeładowanie” wkładki ma często miejsce i zazwyczaj stanowi jeden z dwóch głównych problemów dozowania. Pierwszym problemem jest poszerzenie i ogonowanie rozpuszczalnika w przedniej części piku. Z chwilą gdy rozpuszczalnik opuści wkładkę, zajmuje większą objętość niż poprzednio we wkładce. Ponowne przeniesienie wymytej porcji próbki przez gaz nośny do wkładki i kolumny zajmuje teraz znacznie więcej czasu. Poszerzone pasmo przedniej części rozpuszczalnika staje się jeszcze szersze gdy duże ilości rozpuszczalnika są wymywane zwrotnie z wkładki. Problem pogłębia się dla rozpuszczalników o większej ekspansji oraz przy niższym natężeniu przepływu gazu nośnego przez dozownik.

Zanieczyszczenie dozownika jest drugim i zazwyczaj poważniejszym problemem spowodowanym przez „przeładowanie” wkładki. Zanieczyszczenie dozownika często odpowiedzialne jest za pojawienie się pików- duchów, problemów z linią podstawową i

powtarzalnością wielkości pików. Gdy ta część próbki zostanie wprowadzona do linii napływającego gazu nośnego, często kondensuje się w linii gazowej. Linia gazowa ma znacznie niższą temperaturę niż dozownik, dlatego związki w postaci par w temperaturze dozownika stają się cieczami lub ciałami stałymi w chłodniejszej temperaturze panującej w linii gazowej. Związki te kumulują się i zanieczyszczają linię gazu nośnego. Napływający gaz nośny bezustannie przenosi małe porcje próbki z powrotem do dozownika. Następnie są one odparowywane w dozowniku i transportowane do kolumny. W zależności od temperatury kolumny, związki te są wolno wymywane albo kumulują się w kolumnie. Przypadkowe piki lub zaburzenia linii podstawowej (np. unoszenie, niestabilność, szum) to typowe objawy problemów związanych z „przeładowaniem” wkładki.

Część próbki ponownie wprowadzona do wkładki dozownika może zawierać uprzednio skondensowane związki i niektóre z nich wprowadzać do kolumny.

Problemy z pikami „duchami”, „przeładowaniem”, lub zmianami wielkości pików mogą pojawić się okazjonalnie; jednakże, czasami związane są z ilością, częstotliwością i rodzajem próbek oraz temperaturą kolumny.

Problemy te mogą zostać wyeliminowane lub zminimalizowane różnymi metodami. Niektóre proste metody obejmują zastosowanie mniejszej objętości dozowanej próbki, mniejszej objętości ekspandującego rozpuszczalnika lub niższej temperatury dozowania. Dostępne są także wkładki posiadające restryktory (ograniczniki), które działają jak bariera dla rozprzestrzeniających się par.

5.2. Dyskryminacja związków dozowanych

Podczas odparowania próbki nie wszystkie jej składniki odparowują z tą samą szybkością. Związki o dużej lotności odparowują szybciej niż mniej lotne związki. Ponieważ czas potrzebny na odparowanie próbki jest ograniczony, mniej niż 100% niektórych związków odparuje w momencie gdy już powinny być one transportowane do kolumny. Ponieważ do kolumny wprowadzone zostają tylko związki, które odparowały, więc tylko część każdego ze związków trafi do kolumny. Przedostanie się tam większy procent związków lotnych. Takie zachowanie nazwano **dyskryminacją związków dozowanych**. Proces ten będzie zachodził w większym stopniu dla związków o wysokiej temperaturze wrzenia (mniejsza część całkowitej ilości dostosuje się do kolumny). Dyskryminacji związków dozowanych sprzyjają: niska temperatura wrzenia, związki o dużej lotności (większa ilość całkowitej frakcji jest wprowadzona do kolumny).

Rozmiar dyskryminacji dozowanych związków zależy od lotności związków, parametrów dozownika i techniki dozowania. Dyskryminacja w dozownikach wykorzystujących odparowanie nie może być wyeliminowana lub bezpośrednio kontrolowana, może jednak być tak dopracowana, że nie będzie stwarzać problemów. Jeżeli parametry dozownika i technika dozowania będą zgodne, dyskryminowana ilość każdego związku będzie taka sama przy każdym dozowaniu. Umożliwia to otrzymanie powtarzających się wyników. Zmiana parametrów dozowania lub techniki dozowania może przyczynić się do zmian względnych rozmiarów pików z powodu zmian dyskryminacji ilości związków w dozowniku.

Niektóre z głównych parametrów, które mogą wpływać na dyskryminację związków dozowanych to temperatura dozownika, rodzaj wkładki, miejsce umieszczenia kolumny we wkładce, stosunek podziału próbki, czas płukania membrany, dozowana objętość, rodzaj rozpuszczalnika próbki i technika wstrzykiwania. Jeżeli czynniki te są poprawnie dobrane, problem dyskryminacji związków dozowanych może nie wystąpić.

5.3. Opłukiwanie membrany

Niektóre dozowniki w kapilarnej GC zapewniają możliwość opłukiwania membrany. Opłukiwanie membrany polega na wolnym przepływie (0.5–5 mL/min) gazu nośnego przez górną część dozownika. Gaz przepływa poniżej membrany a nad wkładką. Celem płukania membrany jest usunięcie potencjalnych zanieczyszczeń dozownika.

Dzięki temu zanieczyszczenia pochodzące z membrany (upływ membrany) przenoszone są na zewnątrz zanim mogłyby dostać się w znacznych ilościach do dozownika lub kolumny. Ponadto, przepływ gazu płuczącego może usunąć związki pochodzące z „przeładowania” wkładki zanim uległyby kondensacji na membranie lub dostały się do strumienia gazu nośnego.

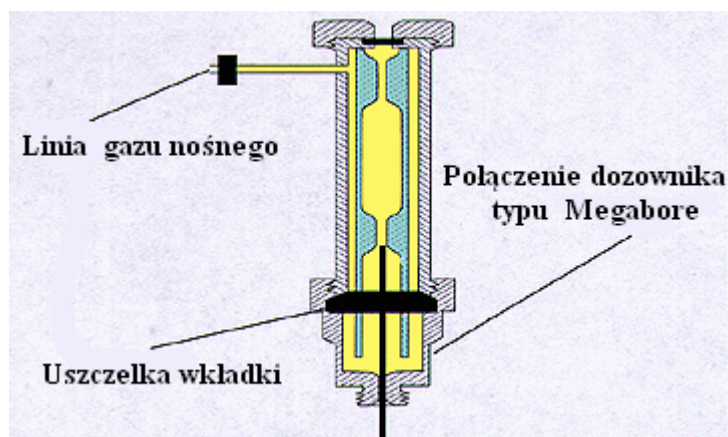
Niektóre dozowniki kapilarne nie zapewniają możliwości opłukiwania membrany. Inne z kolei mają tę funkcję nieregulowaną zapewniając stałą wartość przepływu gazu płuczącego. Nadmiernie wysokie przepływy opłukujące membranę mogą przyczynić się do częściowej utraty bardziej lotnych związków próbki. Jeżeli chcemy otrzymać piki o powtarzalnych wielkościach należy utrzymać stały przepływ strumienia opłukującego membranę dla danej metody.

5.4. Dozowanie na kolumnę typu *Megabore*

Dozowanie na kolumnę typu *Megabore* dozownikami kapilarnymi należy do najprostszych metod wprowadzania próbki. Są one albo przekształconymi dozownikami dla kolumn pakowanych lub dedykowanymi dozownikami typu *Megabore*. Oba typy dozowników *Megabore* pracują w ten sam sposób i różnią się tylko połączeniami lub rodzajem wkładki.

Typowy dozownik *Megabore* został przedstawiony na rysunku 3. Skrócone połączenie dla niektórych dozowników typu *Megabore* obejmuje wąską metalową tulejkę, w której znajduje się wkładka szklana o małej średnicy. Niektórzy producenci dozowników do chromatografii gazowej stosują opłukiwanie membrany. Dostępne są zestawy umożliwiające zmianę dozownika do kolumny pakowanej na dozownik z dozowaniem na kolumnę typu *Megabore*.

Rysunek 3. Dozowanie na kolumnę typu *Megabore*.



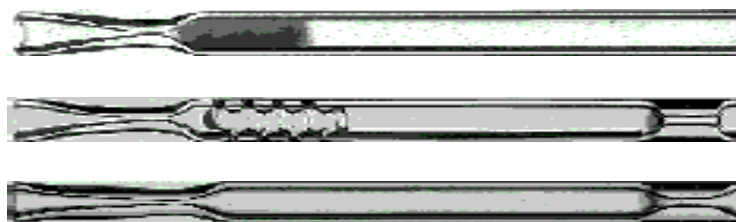
Po wprowadzeniu próbki do wkładki, gaz nośny przenosi odparowaną próbkę do kolumny. Aby przemieścić próbkę do kolumny w jak najkrótszym czasie konieczne jest natężenie przepływu gazu nośnego wynoszące około 4 mL/min lub więcej. Tylko kolumny o wewnętrznej średnicy 0.45-0.53 mm zdolne są do pracy przy tym natężeniu przepływu strumienia gazu nośnego bez straty sprawności kolumny. Stosowanie strumienia gazu o natężeniu niższym niż 4 mL/min spowoduje bardzo wolny transport próbki z dozownika do kolumny, a często także poszerzenie piku.

Nie ma istotnych ograniczeń co do typu próbek, które mogłyby być dozowane na kolumnę typu *Megabore*. Najmniejsze stężenie próbki regulowane jest czułością detektora. Najwyższe stężenie próbki ograniczone jest przez pojemność kolumny lub detektora. Ponieważ kolumny o wewnętrznej średnicy 0.45-0.53 mm odznaczają się najmniejszą sprawnością, dozowniki

typu *Megabore* wykorzystuje się gdy występują istotne korzyści płynące z zastosowania kolumny o dużej średnicy lub gdy dostępne są tylko dozowniki do kolumn pakowanych typu *Megabore*.

Wyróżnia się trzy rodzaje wkładek (rysunek 4). Wkładka w kształcie prostej rurki jest najprostsza, ale z powodu jej dużej objętości i ograniczeń związanych z jej bezwładnością (duża martwa objętość), powstają często szerokie i rozmyte przednie części pików. Wkładka do bezpośredniego odparowania zawiera zwężenie w pobliżu jej środka. Gdy wprowadzi się do wkładki kolumnę o średnicy wewnętrznej 0,45 – 0,53 mm, kolumna nie przechodzi przez ten obszar. Kolumna jest ciasno dopasowana do wkładki a część stożkowa kieruje gaz nośny bezpośrednio do kolumny. Rozwiązanie takie działa jako bariera zabezpieczająca przed „przeładowaniami” (tj. zapobiega przed opuszczeniem próbki z wkładki).

Rysunek 4. Schemat budowy wkładek do dozownika typu „*Megabore*”



Dużo mniejsze i węższe przednie części pików uzyskuje się stosując wkładkę do bezpośredniego odparowania. Takie rozwiązanie jest szczególnie pomocne gdy pojawiają się piki elujące natychmiast po rozpuszczalniku. Wkładka z dozowaniem „na ciepło” na kolumnę typu *Megabore* posiada obszar stożkowy w górnej części wkładki. Powoduje to, że koniec kolumny umieszczony jest trochę poniżej membrany. Igła strzykawki o grubości 0,47 mm pasuje do kolumny o średnicy wewnętrznej 0,53 mm, a więc po zadozowaniu próbka jest bezpośrednio wprowadzona do kolumny. Jest to korzystne dla związków o wysokich temperaturach wrzenia lub związków termicznie niestabilnych. Należy doświadczalnie ustalić początkową temperaturę kolumny i dozownika przy zastosowaniu wkładki do dozowania na ciepło na kolumnę, aby otrzymać symetryczne piki. Zazwyczaj temperatura dozownika, nieznacznie powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika i początkowa temperatura kolumny wynosząca 10 °C poniżej temperatury wrzenia próbki rozpuszczalnika to odpowiednie warunki do rozpoczęcia doświadczenia.



Igła strzykawkowej o grubości – 0,64s



Igła strzykawkowej o grubości – 0,47s

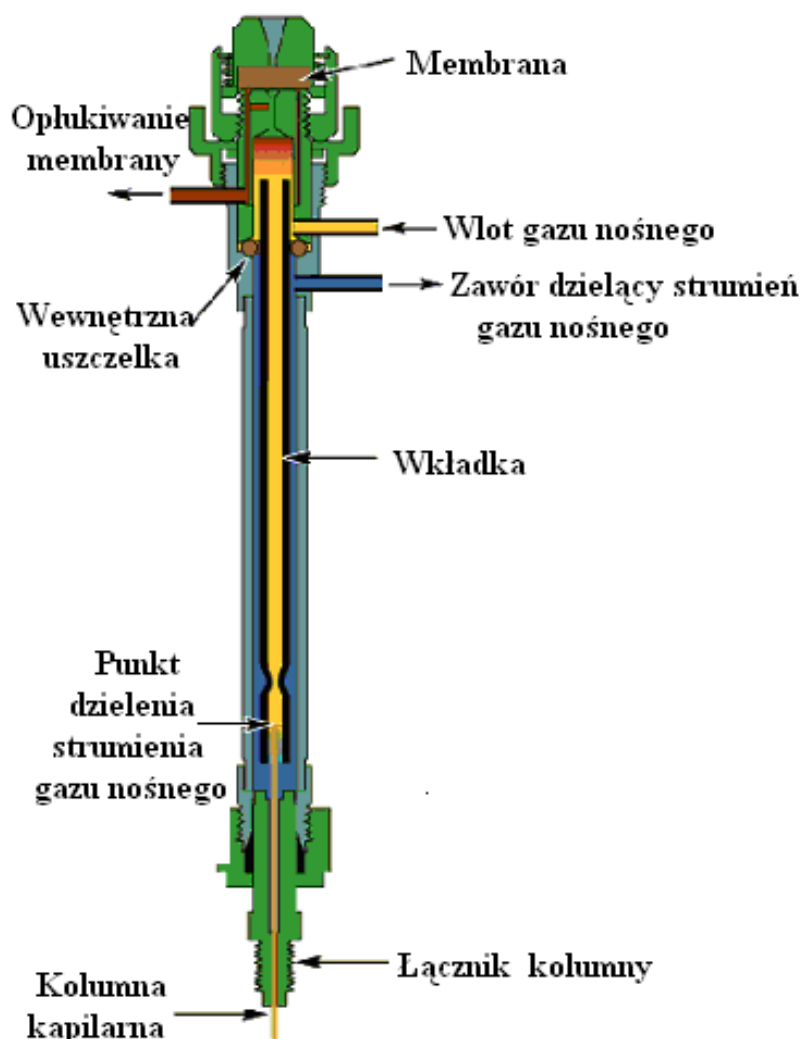
Objętości dozowników dla dozowania na kolumnę typu *Megabore* zależą od rodzaju zastosowanej wkładki. Dla wkładek do bezpośredniego odparowania: 1-3 μL , maksymalnie do 5-6 μL . Dla wkładek w kształcie prostej rurki o wewnętrznej średnicy 4 mm: 1-2 μL , maksymalnie do 3-4 μL . Dla wkładek w kształcie prostej rurki o wewnętrznej średnicy 2 mm: 0,5-1 μL , maksymalnie do 2-3 μL . Dla wkładek z dozowaniem na ciepło na kolumnę: 0,1-0,5 μL , maksymalnie do 1 μL . Aktualna maksymalna objętość jest bardzo zależna od rozpuszczalnika próbki, temperatury dozownika i kolumny, rozpuszczalnika i natężenia przepływu gazu nośnego.

5.5. Dozowniki z dzieleniem strumienia (*split*)

Dozowniki z dzieleniem strumienia stosowane są do próbek z większym stężeniem analitów, ponieważ tylko mała część zadozowanej próbki wprowadzona jest do kolumny. Dozowniki takie charakteryzują się dużą sprawnością. Połączenie wysokiej sprawności z małą ilością próbki czyni dozownik dzielący idealnym rozwiązaniem dla kolumn o małych średnicach; chociaż dozowniki z dzieleniem strumienia mogą współpracować z wszystkimi rozmiarami kolumn.

Najważniejsze elementy dozownika z dzieleniem strumienia przedstawiono na rysunku 5. Duża objętość gazu nośnego wprowadzana jest do górnej części dozownika. Mała objętość gazu opłukuje membranę, jeżeli linia taka jest obecna. Pozostały strumień gazu nośnego przepływa przez wkładkę i opuszcza dozownik w dwóch miejscach. Mała objętość gazu nośnego wpływa do kolumny (1-4 mL/min) podczas gdy dużo większa objętość (10-100 mL/min) uchodzi na zewnątrz poprzez boczny. Po odparowaniu próbki, pary mieszają się z gazem nośnym i są transportowane razem z gazem nośnym. Przyczynia się to do tego, że mała część odparowanej próbki jest wprowadzana do kolumny a większa część próbki odprowadzana jest przez boczny.

Rysunek 5. Główne elementy dozownika dzielącego



Wielkość rozdzielania opisana jest przez stosunek podziału strumienia. Podział strumienia jest stosunkiem przepływu gazu nośnego przez kolumnę i gazu wypływającego z dzielnika strumienia. Podział strumienia obliczany jest za pomocą równania 10. Typowe zakresy podziału strumienia wynoszą od 1:10 do 1:100. Znajomość strumienia umożliwia oszacowanie ilości rozdzielonej próbki. Niższe wartości podziału strumienia umożliwiają wprowadzenie do kolumny większej ilości próbki.

Równanie 10

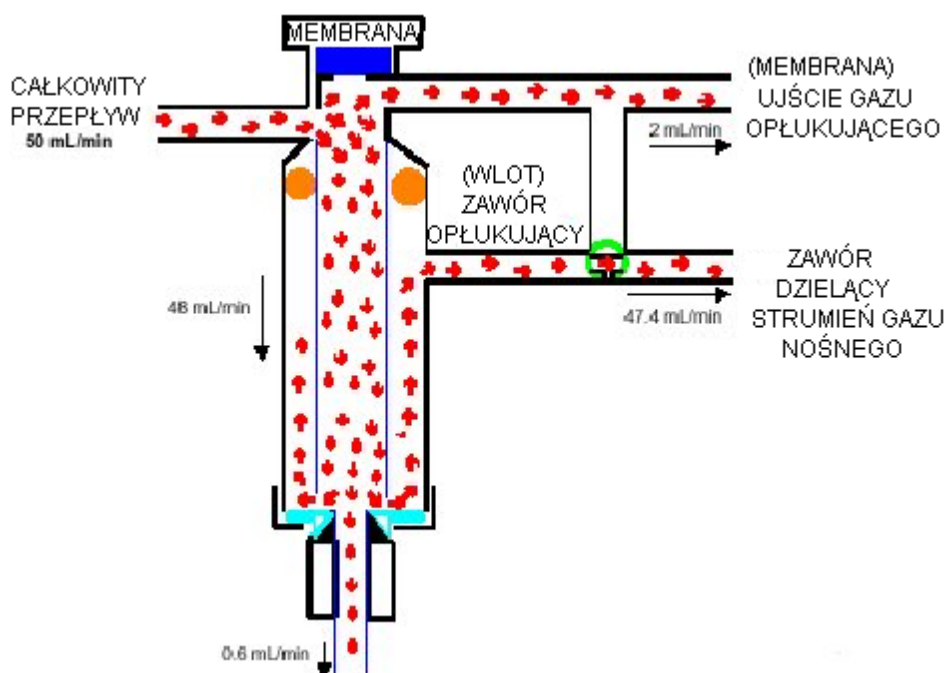
$$\text{przepływ przez dzielnik strumienia} / \text{przepływ przez kolumnę} = \text{podział strumienia}$$

Przepływ przez kolumnę = 2 mL/min

Przepływ przez dzielnik strumienia = 100 mL/min

Podział strumienia = $100/2 = 50$

A więc podział strumienia wynosi 1:50



Na przykład, podział strumienia 1:50 pozwala na wprowadzenie w przybliżeniu 1/50 (lub 2%) próbki do kolumny podczas gdy stosunek 1:100 umożliwia wprowadzenie około 1/100 (lub 1%) próbki do kolumny. Rzeczywista ilość każdego ze związków wprowadzonego do kolumny różni się i zależy od parametrów dozownika i gazu nośnego. Najważniejsza jest możliwość uzyskania stałego i powtarzalnego podziału strumienia.

Dokonyje się tego poprzez obliczenia, pomiary i ustawienie podziału strumienia w ten sam sposób dla danej analizy. Rzeczywisty podział zastosowanego strumienia, nie jest istotny do momentu gdy badane związki nie zostaną wprowadzone do kolumny (podział strumienia jest za wysoki) a kolumna nie zostanie przeładowana (zbyt niski podział strumienia). Stosowanie nadmiernie niskiego podziału strumienia często nasila problem ogonowania piku. Stosowanie nadmiernie wysokiego podziału strumienia powoduje duże straty gazu nośnego chyba, że przepływ zostanie zmniejszony podczas przerw w pracy.

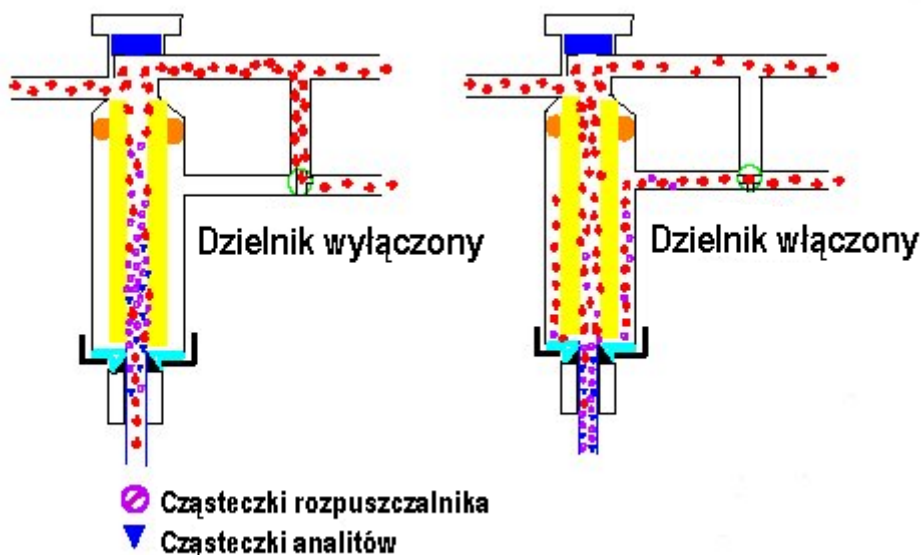
5.6. Dozownik bez podziału strumienia gazu

Dozowniki bez dzielenia strumienia są stosowane do próbek zawierających składniki na niskich i bardzo niskich poziomach stężeń lub w ilościach śladowych.

Większa część dozowanych próbek jest w tym przypadku wprowadzona do kolumny. Piki (szczególnie wcześniej elujących związków) są szersze niż dla dozowników z dzieleniem strumienia. Przy pracy z dozownikami bez dzielenia próbki, aby otrzymać akceptowalne kształty pików i szerokości dla wielu związków, należy postępować według zaleceń.

Najważniejsze elementy dozowników stosowanych do dozowania bez dzielenia próbki przedstawiono na rysunku 6. Ogólnie, dozowniki tego typu są takie same jak z dzieleniem strumienia z wyjątkiem warunków pracy. Gaz nośny wprowadzany jest w górnej części dozownika. Nieduży strumień objętościowy gazu przepływa linią opłukującą membranę, jeżeli taka jest obecna. W czasie gdy próbka jest dozowana, natężenie przepływu strumienia gazu nośnego w dozowniku jest takie samo jak natężenie przepływu gazu przez kolumnę (1 – 4 mL/min). Po odparowaniu próbki, pary mieszają się z gazem nośnym.

Rysunek 6. Najważniejsze części dozownika bez dzielenia strumienia próbki



Jedyną drogą gazu nośnego prowadzi do kolumny ponieważ linia dzieląca próbkę jest zamknięta. Z powodu niskiego przepływu strumienia gazu, natężenie przepływu próbki do kolumny jest bardzo małe. Powoduje to obniżenie sprawności dozownika bez dzielenia próbki. Po 15-60 sekundach od zadozowania próbki, automatycznie otwiera się dzielnik

strumienia (rysunek 6b) i gaz nośny o znacznie większym natężeniu przepływa przez dozownik. Jakikolwiek pozostałości próbki w dozowniku są wyniesione na zewnątrz z linii dzielącej. Innymi słowy, dozownik oczyszczony jest z pozostałości po próbkce.

Większość pozostałości pochodzących z próbki w dozowniku to rozpuszczalnik próbki. Nieoczyszczenie dozownika powoduje powstawanie bardzo szerokiego i ogonującego frontu rozpuszczalnika. Natężenie strumienia gazu opukującego membranę zazwyczaj ustawione jest na 20 – 40 mL/min. Gaz przepływa przez zawór dzielący a nie przez zawór służący do opłukiwania membrany.

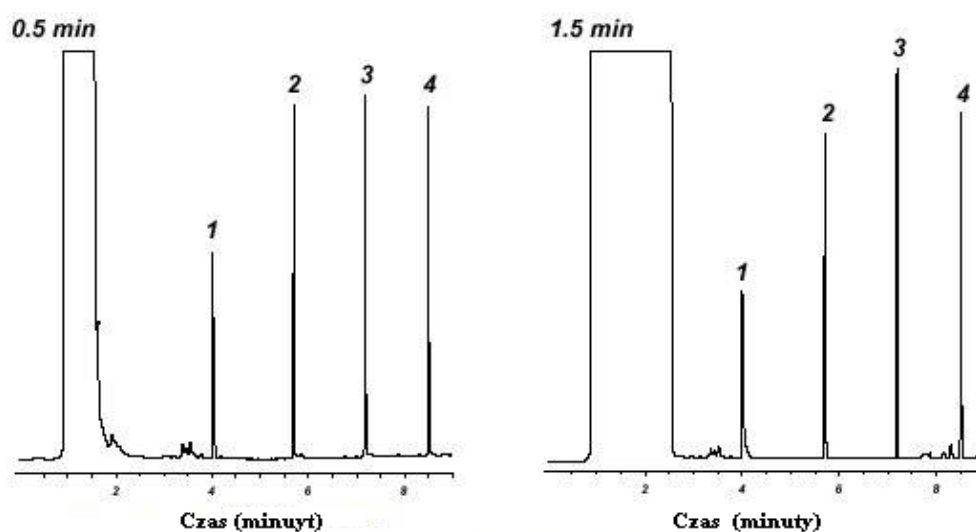
Natężenie przepływu próbki do kolumny jest bardzo małe, co powoduje powstanie szerokich pasm próbki. Formowane są także piki o znacznie rozszerzonych i nieregularnych kształtach. Poprzez zmiany temperatury można zwięzać lub skupiać pasmo próbki i doprowadzić do powstania oczekiwanych pików o odpowiedniej szerokości i kształcie. Dozowniki bez dzielenia próbki wymagają by początkowa temperatura kolumny, była przynajmniej o 10 °C niższa niż temperatura wrzenia rozpuszczalnika. Na przykład, jeżeli temperatura wrzenia rozpuszczalnika wynosi 55°C, początkowa temperatura termostatu powinna być równa lub niższa od 45 °C (należy pamiętać aby początkowa temperatura kolumny była utrzymywana tak długo, lub nawet dłużej, jak czas zamknięcia dzielnika).

Jeżeli temperatura kolumny nie przekracza temperatury wrzenia rozpuszczalnika, rozpuszczona próbka kondensuje na czole kolumny. Powstający tu film rozpuszczalnika wyłapuje cząsteczki substancji co pomaga zawęzić próbkę w wąskie pasmo. Proces ten nazwany jest „efektem rozpuszczalnika”.

Jeżeli temperatura wrzenia substancji wynosi w przybliżeniu 150 °C lub przewyższa początkową temperaturę kolumny, rozpuszczalnik ten gromadził się będzie na czole kolumny bez efektu rozpuszczalnika. Proces ten nazywany jest „wyłapywaniem na zimno”.

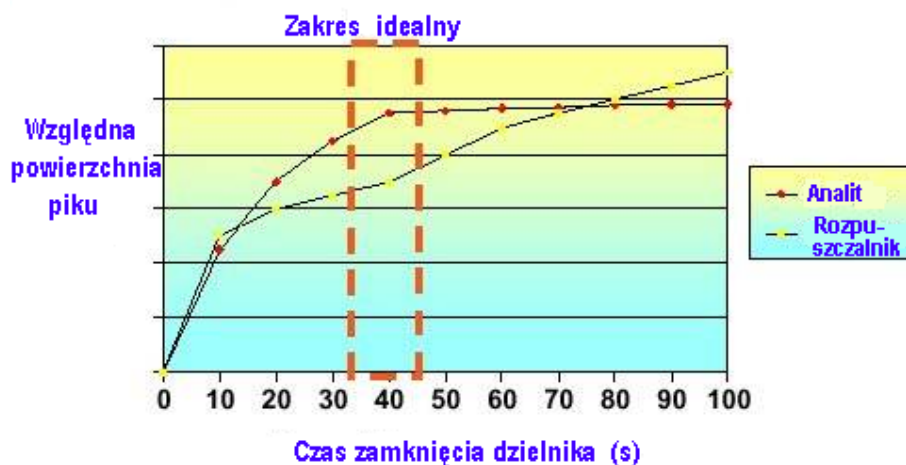
Aby uzyskać piki o prawidłowym kształcie lub szerokości przy pracy z dozowaniem bez dzielenia powinien wystąpić albo „efekt rozpuszczalnika” albo „wyłapywanie na zimno”.

DOZOWANIE BEZ DZIELENIA PRÓBK Czas zamknięcia dzielnika

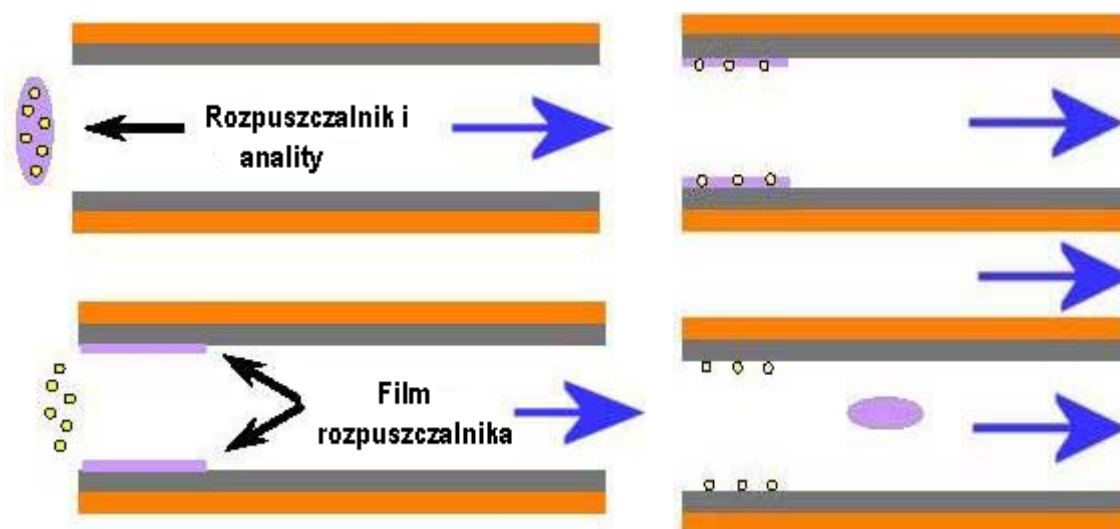


DB – 1, 15M X 0.25 mm śred. wew., 0.25 μ m
60⁰C na 1 min, 60-180⁰C przy 20⁰/ min; Hel przy 30 cm/s
1. n-dekan 2. n-dodekan 3. n-tetradekan 4. n-heksadekan

DOZOWNIK BEZ DZIELENIA PRÓBK Czas zamknięcia dzielnika



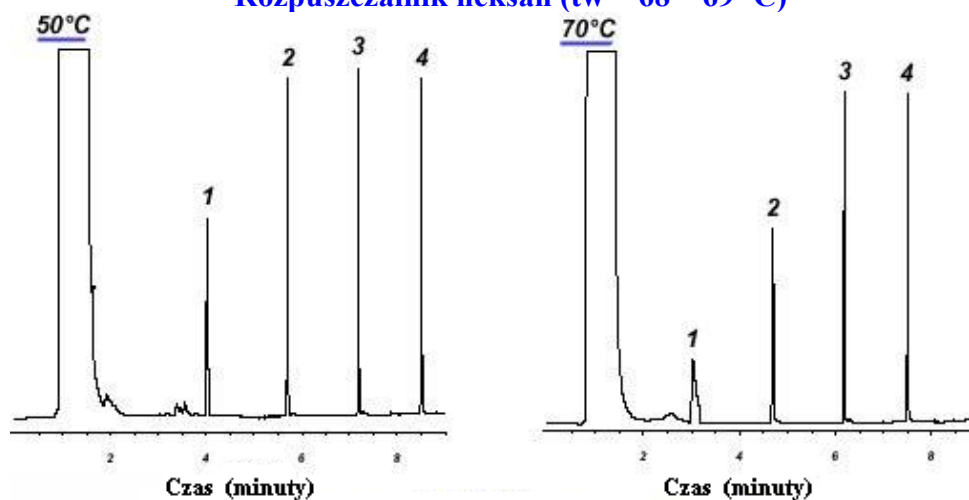
Dozowanie bez dzielenia strumienia gazu: efekt rozpuszczalnika



DOZOWNIK BEZ DZIELENIA STRUMIENIA GAZU

Początkowa temperatura kolumny

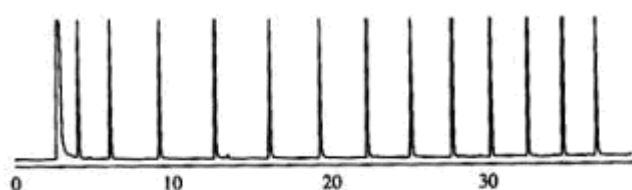
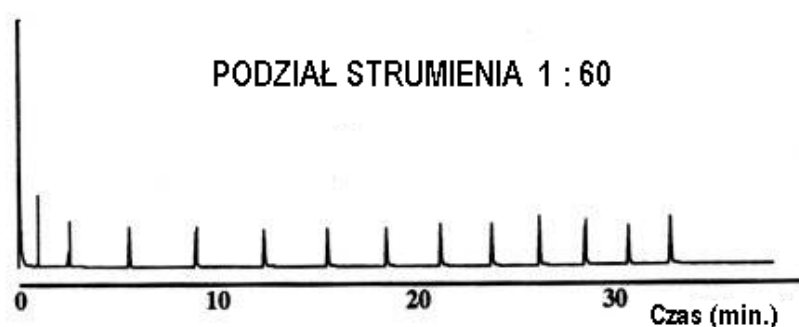
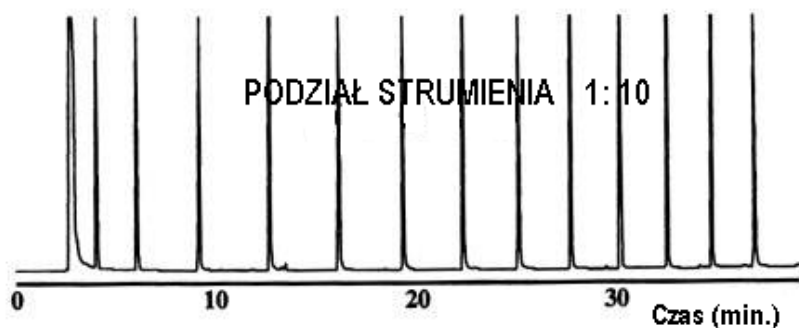
Rozpuszczalnik heksan ($t_w = 68 - 69^{\circ}\text{C}$)



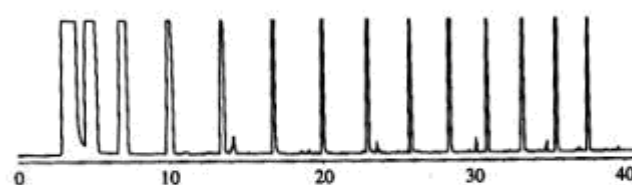
DB – 1, 15M X 0.25 mm średnica wewnętrzna, 0.25 μm
50°C (0,5 min), do 210°C przy wzroście 20°/ min; Hel - 30 cm/s
1. n-dekan 2. n-dodekan 3. n-tetradekan 4. n-heksadekan

Przy dozowaniu bez dzielenia próbki stosuje się proste wkładki. Niektóre wkładki, posiadają zwężenia na jednym lub dwóch końcach. Zwężenia te ograniczają efekt przeładowania i powodują przetrzymywanie odparowanej próbki wewnątrz wkładki. Zatem wprowadzenie wkładki ze zwężeniem w górnej części pozwala zmniejszyć efekt przeładowania. Zwężenie w dolnej części dozownika może zmniejszyć stopień zniszczenia próbki lub oddziaływanie z dozownikiem. W przypadku większości próbek nie należy stosować wkładek z silanizowaną watą szklaną. Poszerzenie pików może nastąpić szczególnie dla wcześniej wymywanych

związków. Wata szklana powinna być wykorzystywana tylko wtedy gdy dozowane są bardzo zanieczyszczone próbki, które natychmiast zanieczyszczają także kolumnę. W tym przypadku poszerzenie pików może być tolerowane.

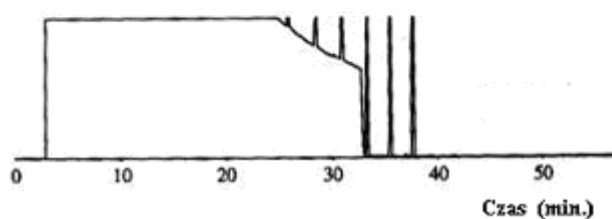


Dzielnik włączony



Dzielnik wyłączony

bez dzielenia, czas włączenia
dzielnika 45 s



Dzielnik wyłączony

bez dzielenia, bez włączenia
dzielnika