

ĐẠI CƯƠNG VỀ SẮC KÝ KHÍ

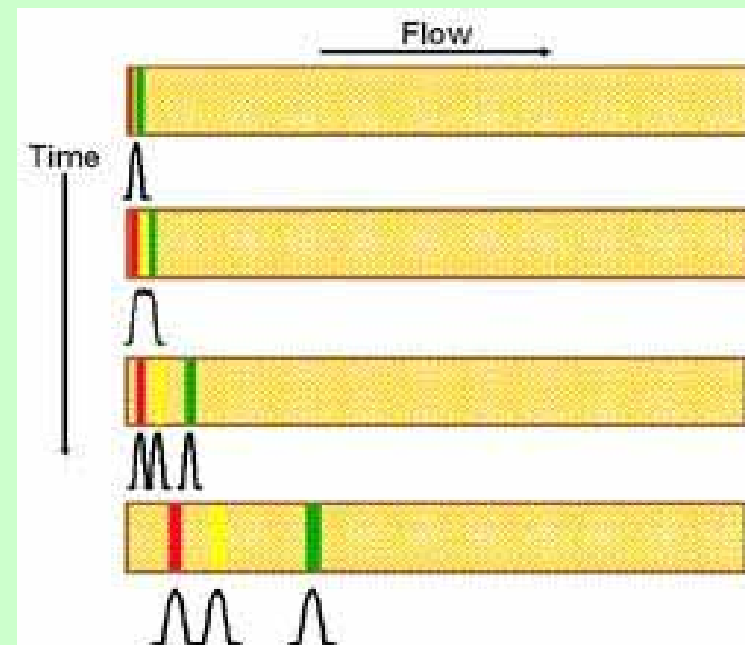
TS. NGUYỄN BÁ HOÀI ANH

SẮC KÝ KHÍ (GAS CHROMATOGRAPHY)

- ➡ LÀ PHƯƠNG PHÁP TÁCH
- ➡ DỰA TRÊN 2 QUÁ TRÌNH
 - * HẤP PHỤ
 - * GIẢI HẤP PHỤ
- ➡ XẢY RA LIÊN TỤC GIỮA 2 PHA:
 - * PHA TĨNH : THƯỜNG LÀ RẮN HOẶC LỎNG
 - * PHA ĐỘNG : LÀ KHÍ

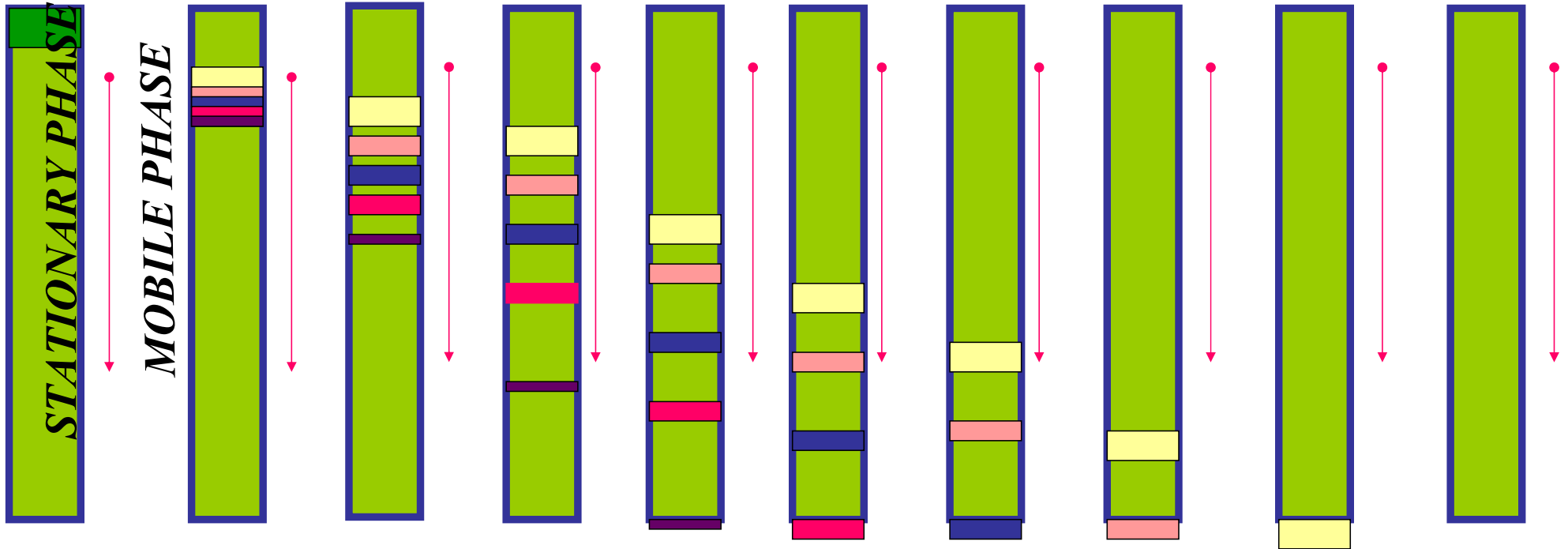
KHI NỐI VỚI CÁC ĐẦU DÒ (DETECTOR) PHƯƠNG PHÁP CHO PHÉP

- ➔ ĐỊNH TÍNH : DỰA VÀO THỜI GIAN LƯU
- ➔ ĐỊNH LƯỢNG : DỰA VÀO CHIỀU CAO HOẶC DIỆN TÍCH PEAK

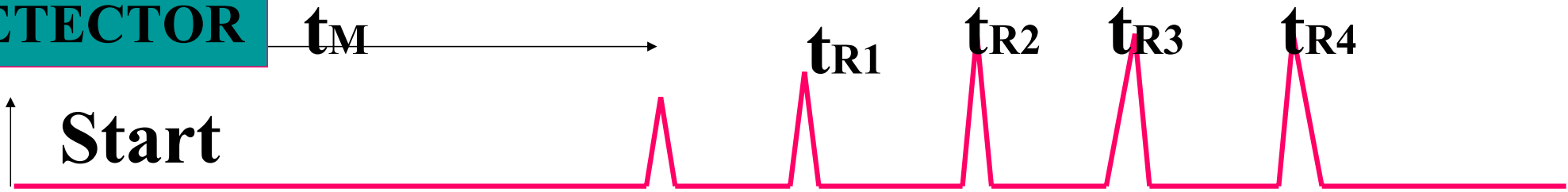


CHROMATOGRAPHY

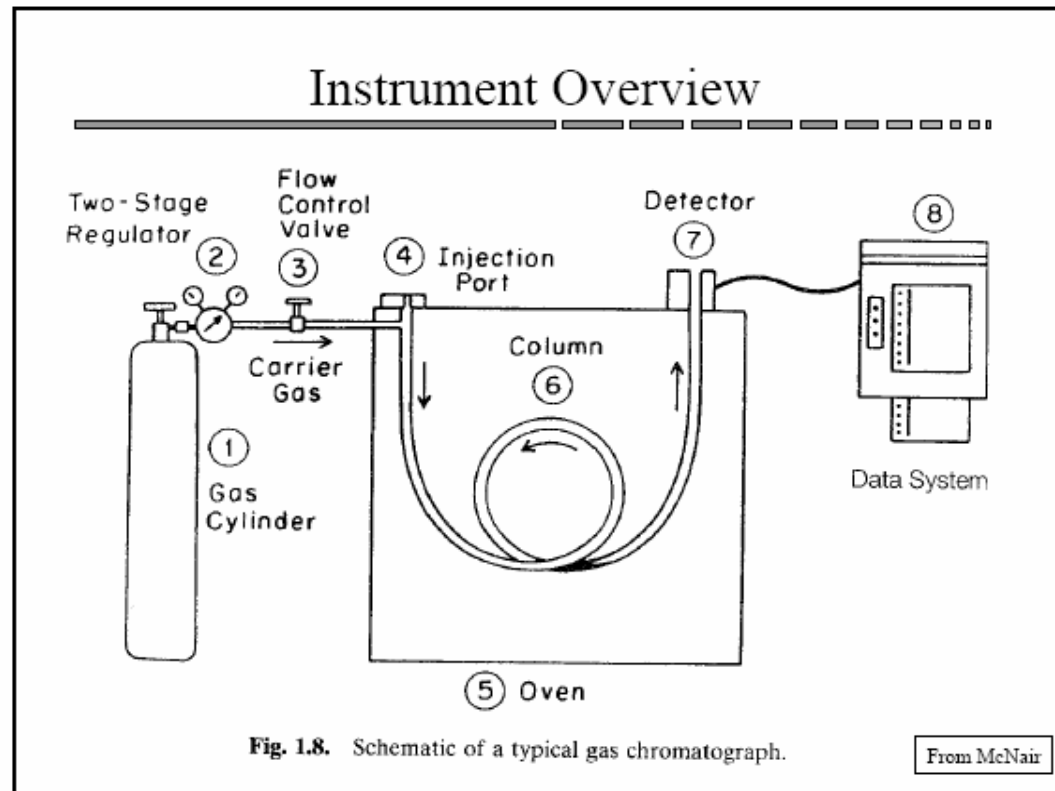
INJECTOR



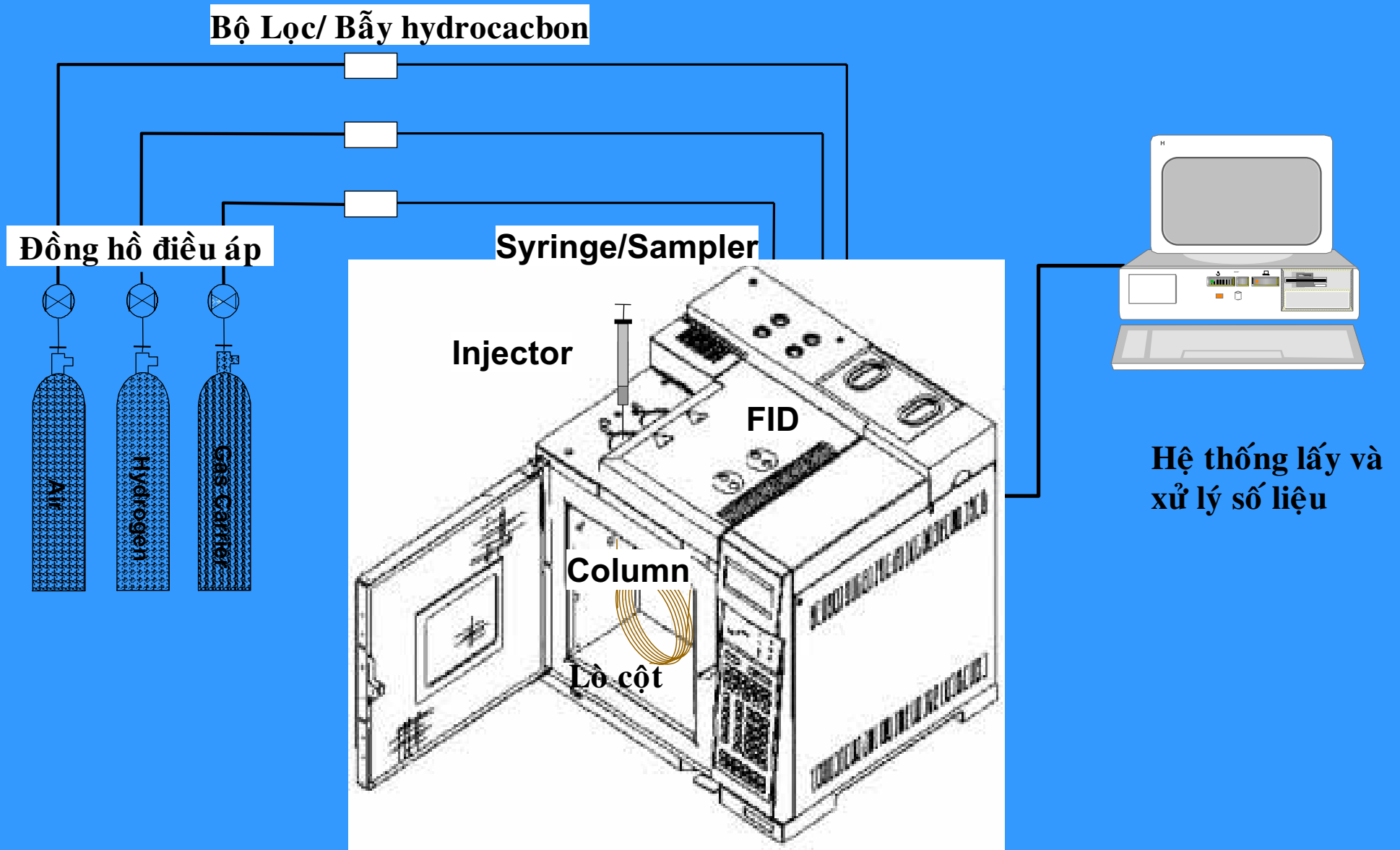
DETECTOR



SƠ ĐỒ KHỐI CỦA MỘT MÁY SẮC KÝ KHÍ



SƠ ĐỒ MỘT HỆ SẮC KÝ VỚI ĐẦU DÒ FID



SƠ ĐỒ KHỐI CỦA MỘT MÁY SẮC KÝ KHÍ (tt)

CÁC BỘ PHẬN CƠ BẢN BAO GỒM :

- ✓ NGUỒN CUNG CẤP KHÍ MANG : THƯỜNG LÀ BÌNH KHÍ HOẶC MÁY SINH KHÍ (1)
- ✓ HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN ÁP SUẤT HOẶC TỐC ĐỘ DÒNG KHÍ MANG (2+3): ĐIỀU KHIỂN CƠ HOẶC ĐIỆN TỬ
- ✓ BUỒNG BƠM MẪU (4): CÓ NHIỀU LOẠI KHÁC NHAU VỚI MỤC ĐÍCH PHÂN TÍCH KHÁC NHAU : PACKED, WBI, SPL/SPLESS/OCI-PTV, GAS INJECTOR SYSTEM ...

SƠ ĐỒ KHỐI CỦA MỘT MÁY SẮC KÝ KHÍ (tt)

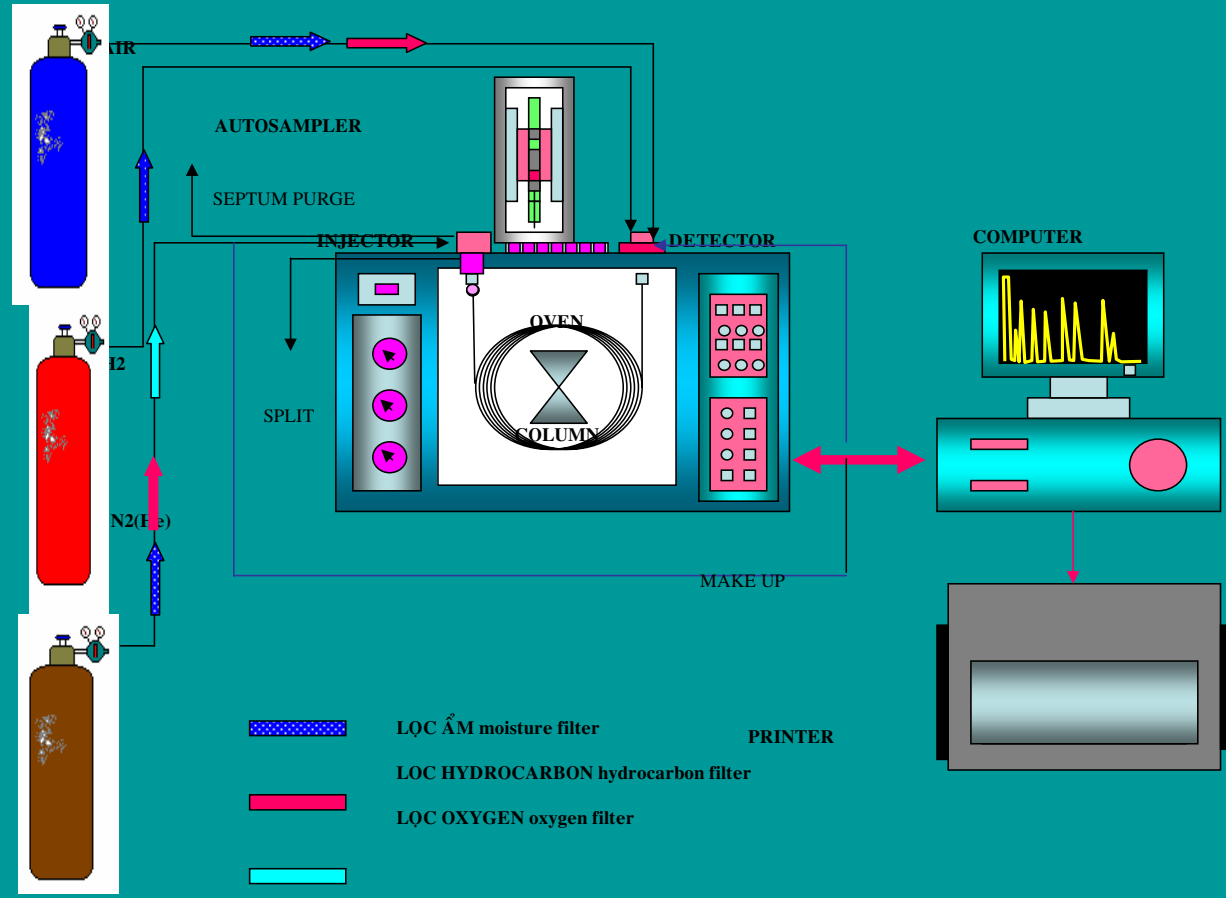
- ✓ LÒ CỘT (COLUMN OVEN) (5): DÙNG ĐỂ ĐIỀU KHIỂN NHIỆT ĐỘ CỘT TÁCH
- ✓ CỘT TÁCH (6): LÀ NƠI XẢY RA CÁC QUÁ TRÌNH TÁCH CHẤT. CÁC LOẠI CỘT GỒM CỘT NHỒI, CỘT MAO QUẢN ...
- ✓ ĐẦU DÒ (DETECTOR) (7): CÓ NHIỀU LOẠI KHÁC NHAU TÙY THEO MỤC ĐÍCH PHÂN TÍCH. DÙNG ĐỂ PHÁT HIỆN CHẤT VÀ ĐỊNH LƯỢNG : FID, ECD, NPD, TCD, MS ...
- ✓ HỆ THỐNG GHI NHẬN VÀ XỬ LÝ TÍN HIỆU : DÙNG ĐỂ THU THẬP VÀ TÍNH TOÁN CÁC KẾT QUẢ.

Injector

Column

Carrier gas

Detector



t_M

t_{R1}

t_{R2}

t_{R3}

t_{R4}

Start



MÁY SẮC KÝ VỚI BỘ TIÊM MẪU TỰ ĐỘNG

BỘ TIÊM MẪU TỰ ĐỘNG

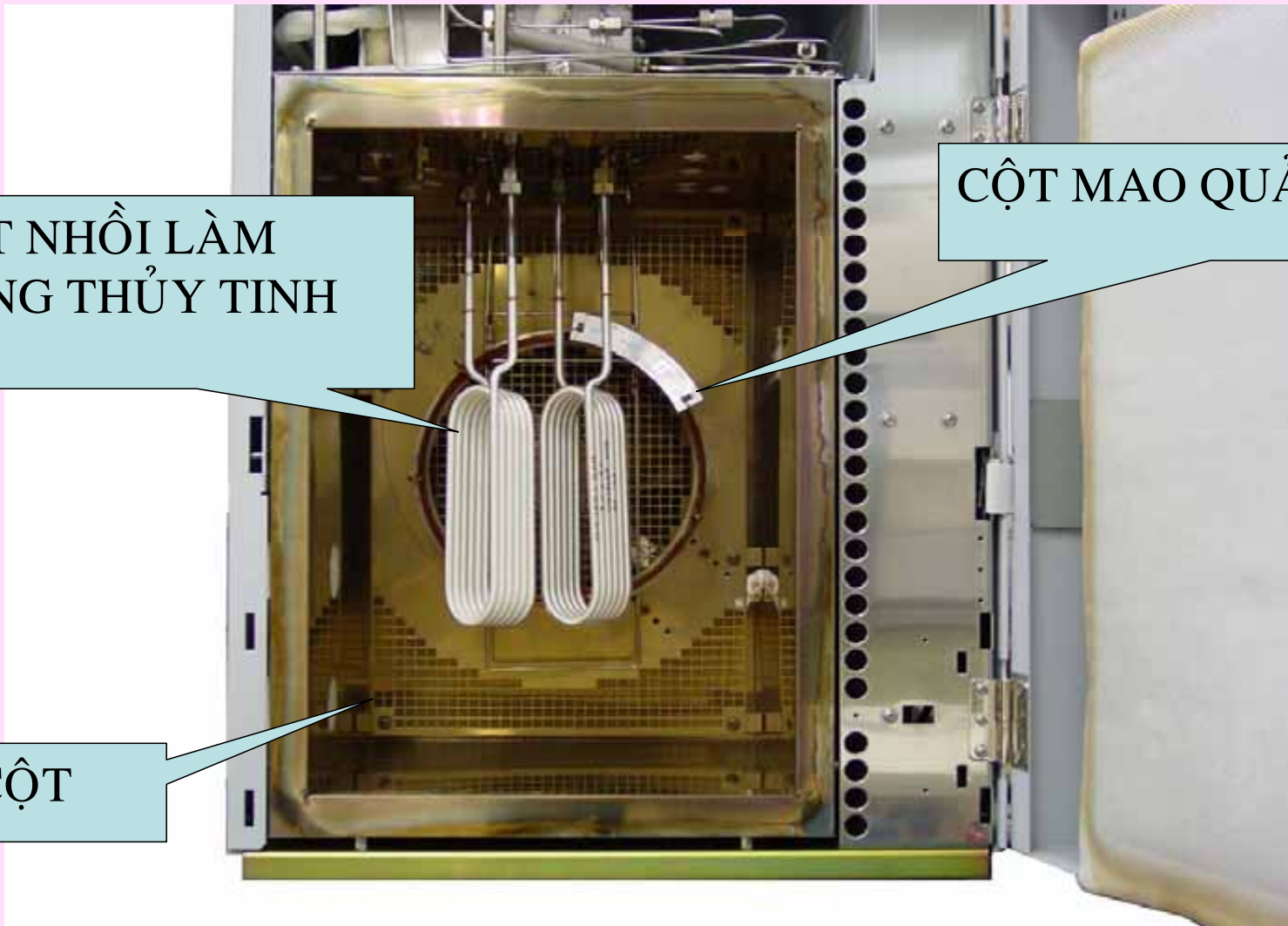


MÁY SẮC KÝ NHÌN TỪ PHÍA TRƯỚC

CỘT NHỒI LÀM
BẰNG THỦY TINH

CỘT MAO QUẢN

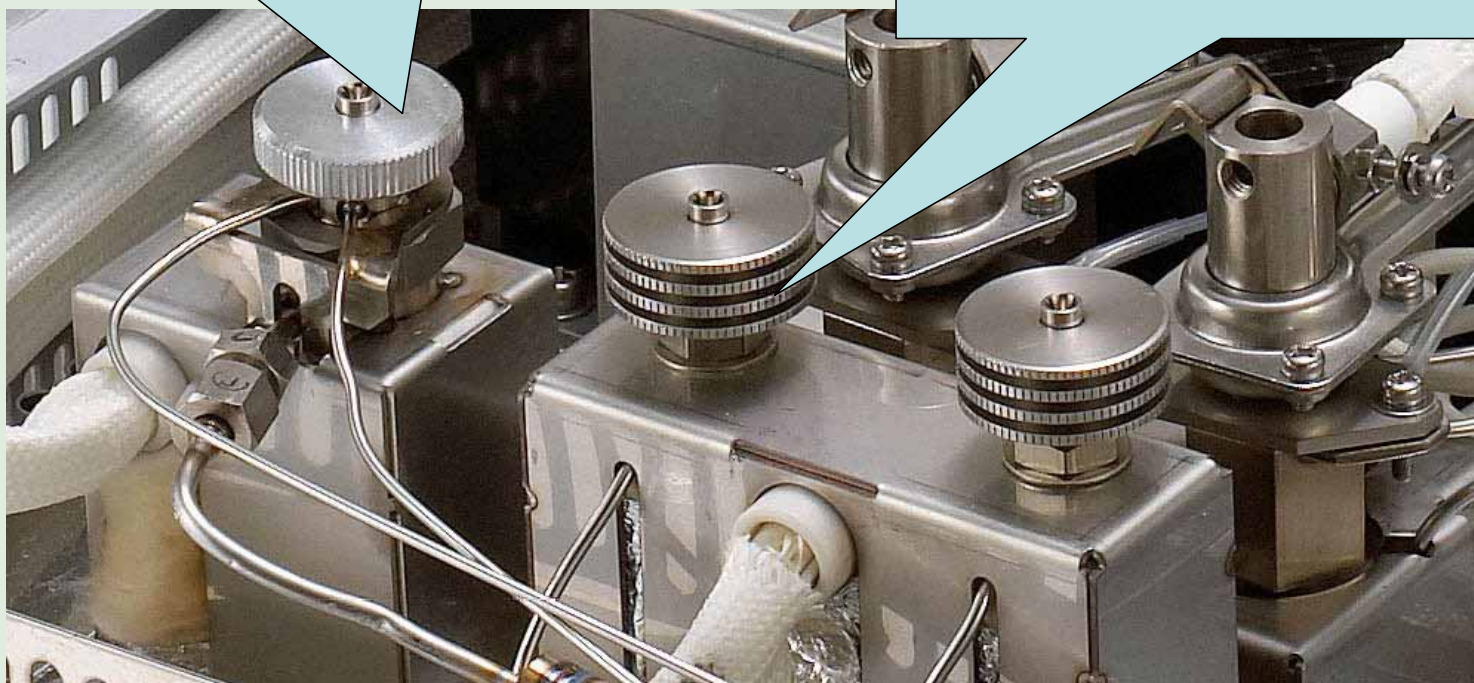
LÒ CỘT



CỔNG TIÊM MẪU CHO CỘT NHỒI VÀ MAO QUẢN

Split/Splitless INJECTOR CHO
CỘT MAO QUẢN

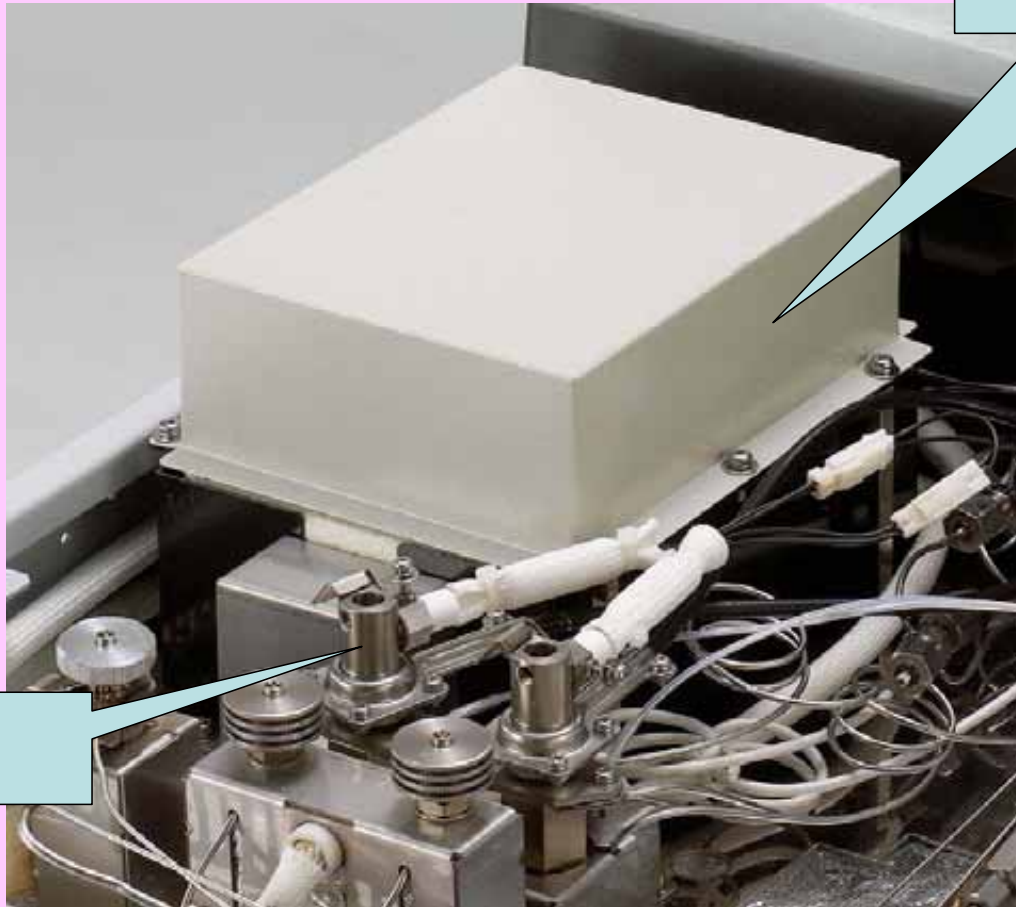
INJECTOR CHO CỘT NHỒI



ĐẦU DÒ (DETECTOR)

DETECTOR TCD

DETECTOR FID



ĐẦU DÒ (DETECTOR)

DETECTOR FPD



ĐẦU DÒ (DETECTOR)

DETECTOR ECD



ĐẦU DÒ (DETECTOR)

DETECTOR FTD CHO
CỘT CAPILLARY



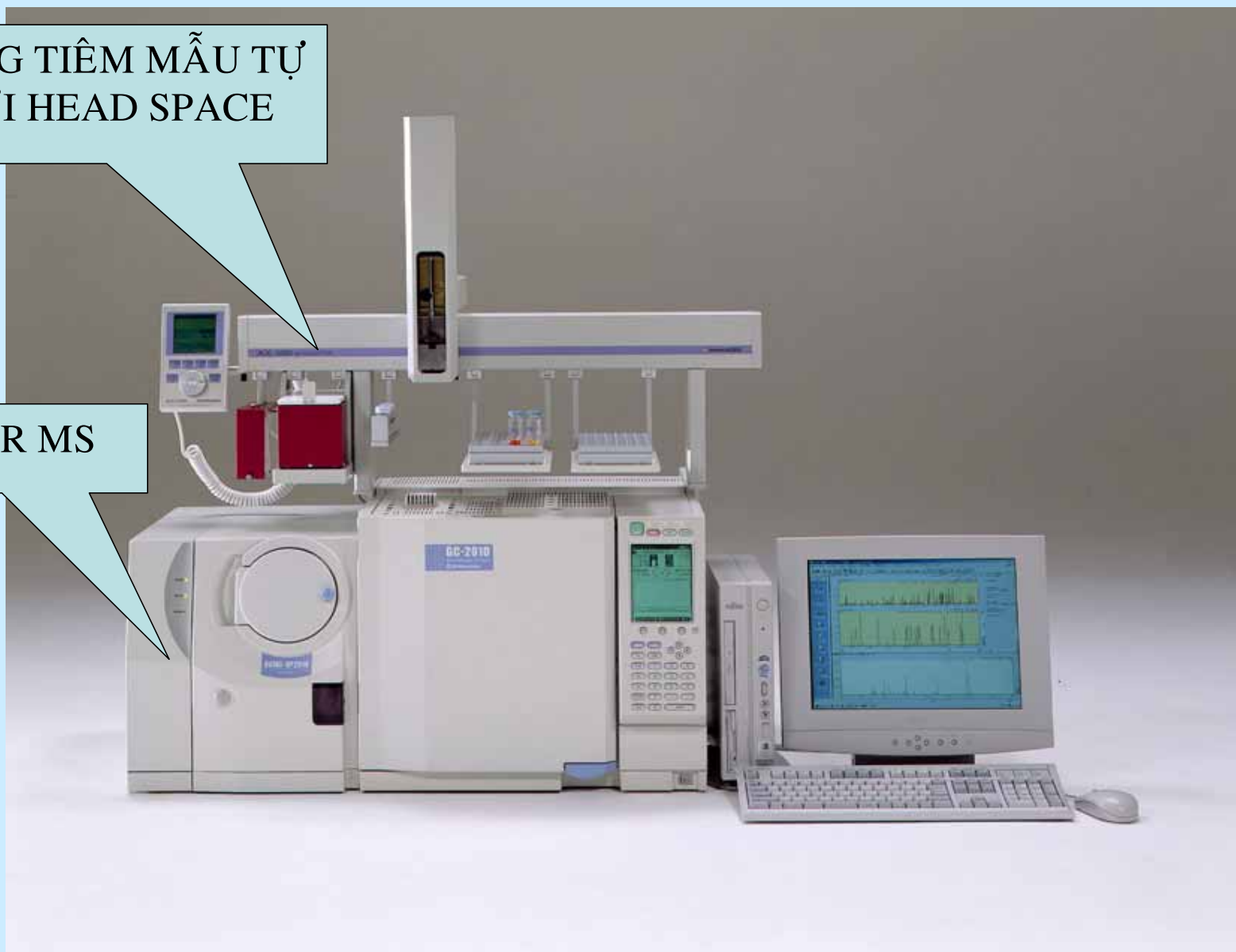
DETECTOR FTD CHO
CỘT NHỒI



MÁY GC VỚI ĐẦU DÒ MS VÀ HỆ THỐNG TIÊM MẪU TỰ ĐỘNG (BAO GỒM CẢ HEAD SPACE)

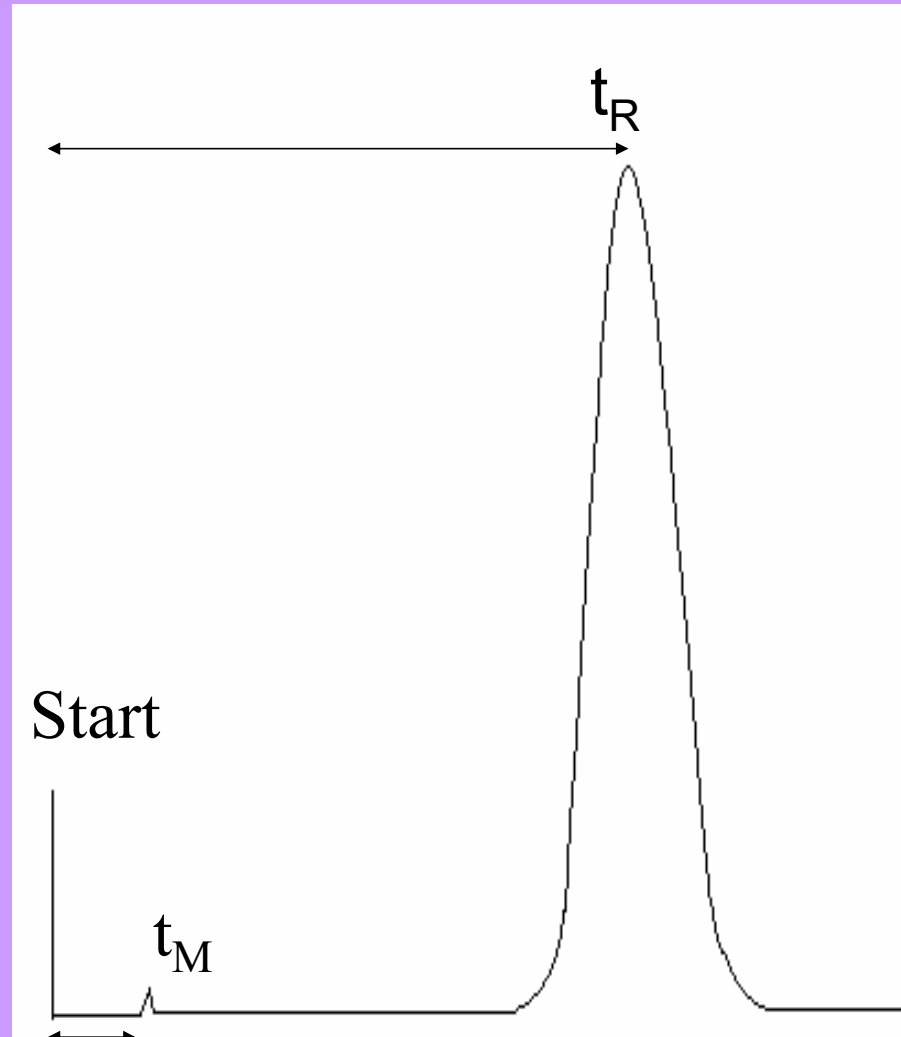
HỆ THỐNG TIÊM MẪU TỰ ĐỘNG VỚI HEAD SPACE

DETECTOR MS



CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ

THỜI GIAN LƯU :



CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

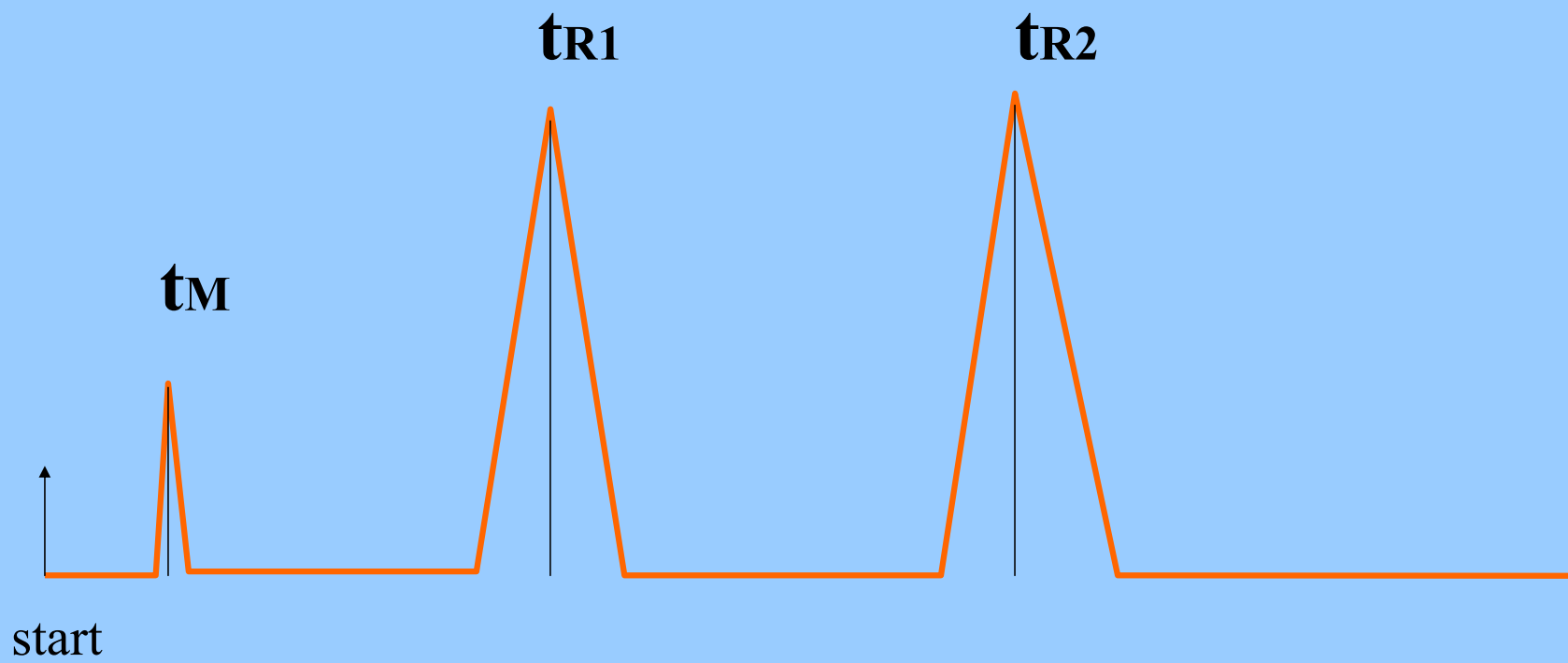
☯ THỜI GIAN LƯU

☞ THỜI GIAN LƯU (GIỮ) TUYỆT ĐỐI t_R : THỜI GIAN TÍNH TỪ LÚC BƠM MẪU ĐẾN KHI CHẤT ĐI RA NGOÀI (XUẤT HIỆN ĐỈNH PEAK CỦA CHẤT). THƯỜNG ĐƯỢC DÙNG TRONG ĐỊNH DANH.

☞ THỜI GIAN CHẾT t_M : THỜI GIAN MỘT CHẤT HOÀN TOÀN KHÔNG TƯƠNG TÁC VỚI CỘT TÁCH (KHÔNG BỊ LƯU GIỮ) ĐI QUA CỘT (CÁC CHẤT NHƯ METHAN, ARGON... THƯỜNG ĐƯỢC SỬ DỤNG TÙY ĐẦU DÒ). CÒN GỌI LÀ THỜI GIAN CHẤT ĐƯỢC LƯU GIỮ TRONG PHA ĐỘNG .

☞ THỜI GIAN LƯU THỰC t'_R : THỜI GIAN CHẤT BỊ LƯU GIỮ TRONG PHA TĨNH. ĐƯỢC TÍNH THEO CÔNG THỨC:

$$t'_R = t_R - t_M$$



CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ HỆ SỐ PHÂN BỐ: KÝ HIỆU K_d

☞ LÀ ĐẠI LƯỢNG ĐẠI DIỆN CHO CÂN BẰNG ĐỘNG CỦA CHẤT TRONG HAI PHA : PHA TĨNH VÀ PHA ĐỘNG

☞ ĐƯỢC TÍNH THEO CÔNG THỨC:

$$K_d = C_{i,s}/C_{i,m}$$

TRONG ĐÓ : $C_{i,s}$: NỒNG ĐỘ CHẤT i TRONG PHA TĨNH

$C_{i,m}$: NỒNG ĐỘ CHẤT i TRONG PHA ĐỘNG

☞ HỆ SỐ K_d CÀNG LỚN CHẤT CÀNG BỊ GIỮ LẠI LÂU TRONG CỘT

CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ TỈ SỐ PHÂN BỐ k

✓ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG LƯU GIỮ CỦA PHA TĨNH ĐỐI VỚI CHẤT PHÂN TÍCH. CẦU TỬ KHÔNG BỊ LƯU GIỮ CÓ $k = 0$

✓ ĐƯỢC TÍNH THEO CÔNG THỨC:

$$k = n_{i,s}/n_{i,m} = t'_R/t_M$$

$n_{i,s}$: số mol chất i trong pha tĩnh; $n_{i,m}$: số mol chất i trong pha động

✓ HỆ SỐ PHÂN BỐ VÀ TỈ SỐ PHÂN BỐ LIÊN HỆ QUA BIỂU THỨC

$$K_d = \beta \cdot k$$

✓ β GỌI LÀ TỶ LỆ PHA. $\beta = V_m/V_s$

V_m : thể tích cột bị chiếm bởi pha khí; V_s : thể tích cột bị chiếm bởi pha tĩnh

Với cột nhồi trong khoảng 10 – 50, với cột mao quản trong khoảng 100 - 500

CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT n

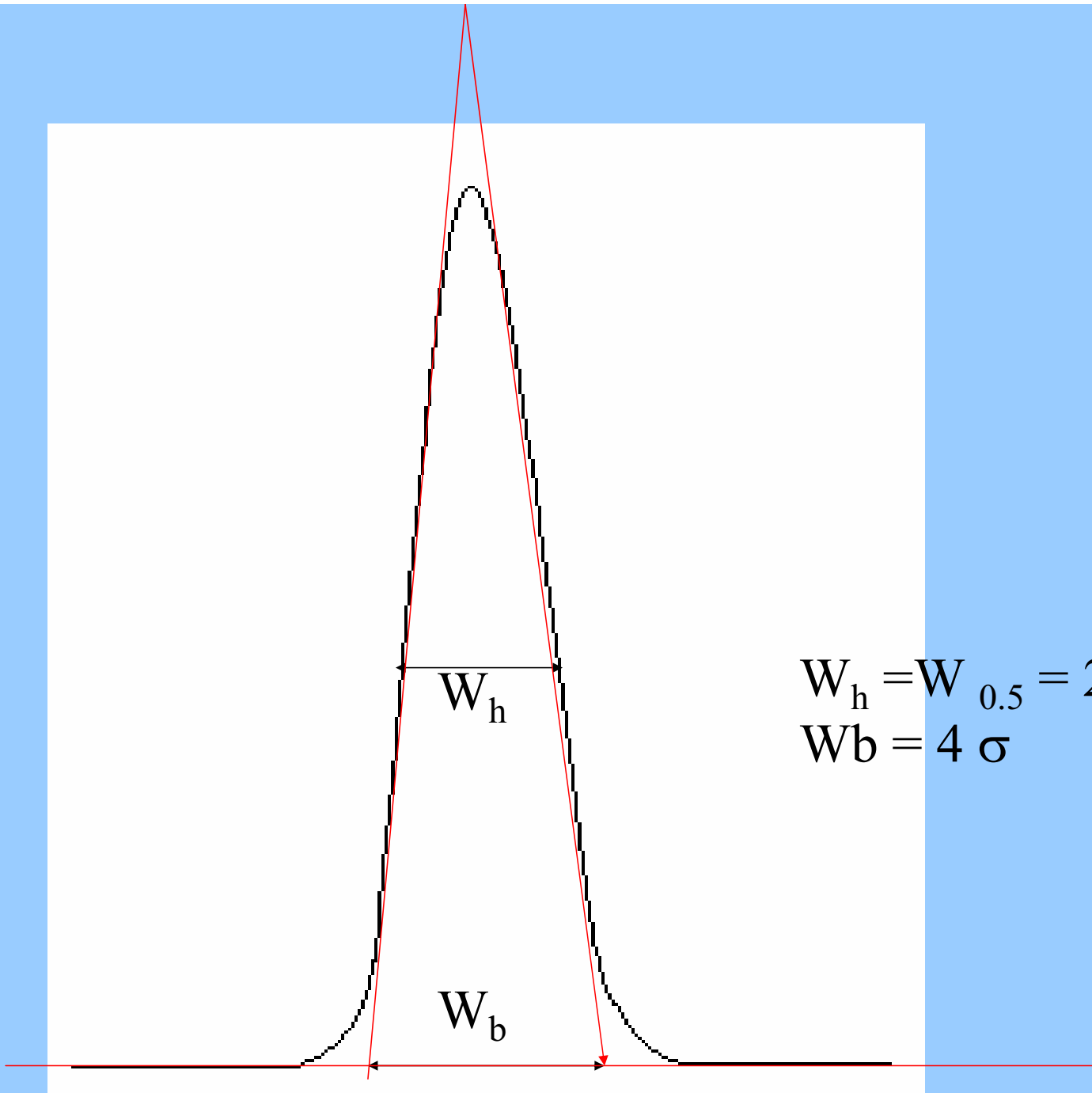
☞ ĐƯỢC TÍNH BẰNG CÔNG THỨC

$$n = 16(t_R/w_b)^2 = 5.545(t_R/w_h)^2$$

Trong đó : t_R là thời gian lưu tuyệt đối còn w_b và w_h là độ rộng peak đo tại chân đường nền và tại nửa chiều cao peak.

☞ SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT HIỆU DỤNG N ĐƯỢC TÍNH TƯƠNG TỰ

$$N = 16(t'_R/w_b)^2 = 5.545(t'_R/w_h)^2$$



$$W_h = W_{0.5} = 2.354 \sigma$$
$$W_b = 4 \sigma$$

CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ HIỆU QUẢ TÁCH :

☞ ĐƯỢC BIỂU DIỄN THEO SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT/1MÉT CHIỀU DÀI CỘT (n/L HOẶC N/L)

☞ HOẶC ĐƯỢC BIỂU DIỄN QUA CHIỀU CAO ĐĨA LÝ THUYẾT h

$$h = L/n$$

☞ HOẶC CHIỀU CAO ĐĨA LÝ THUYẾT HIỆU DỤNG H (HETP)

$$H = L/N$$

☞ ĐƠN VỊ CỦA h VÀ H LÀ milimet

CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

- ☯ CHIỀU CAO ĐĨA LÝ THUYẾT CÓ THỂ XÁC ĐỊNH THEO PHƯƠNG TRÌNH VAN-DEEMTER

$$h = A + (B/u) + Cu$$

Với u là tốc độ thẳng của khí mang (cm/s)

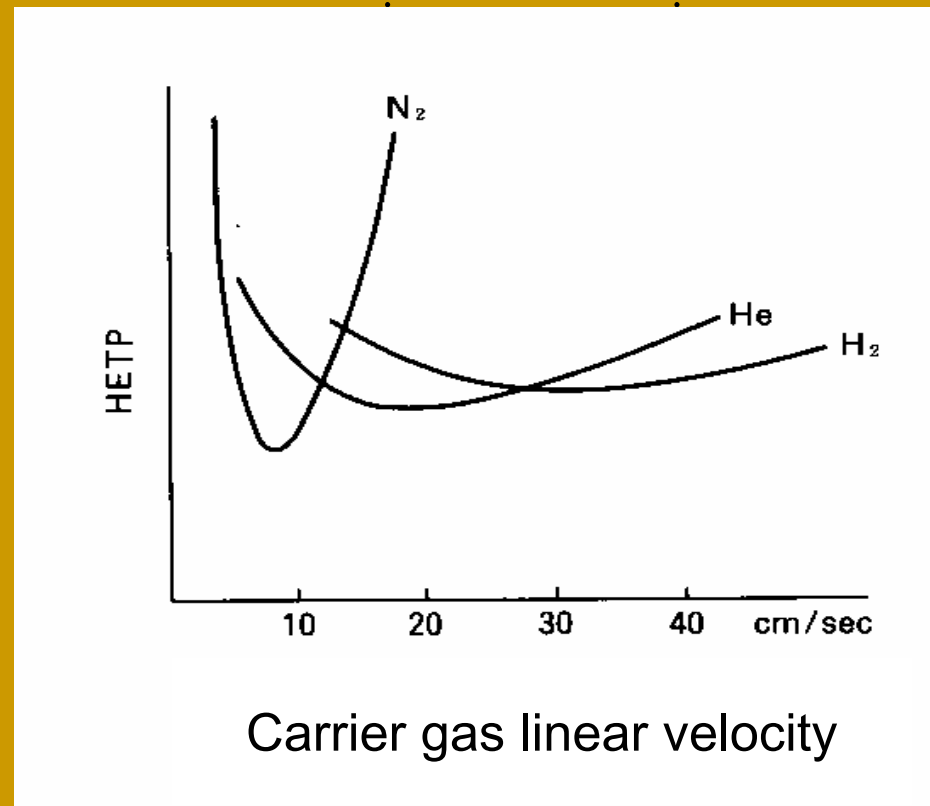
A là hệ số khuếch tán xoáy diễn tả các đường đi của khí mang do khuếch tán xoáy trong cột gây ra

B là hệ số khuếch tán dọc theo chiều dài cột

C là hệ số trở kháng chuyển khối

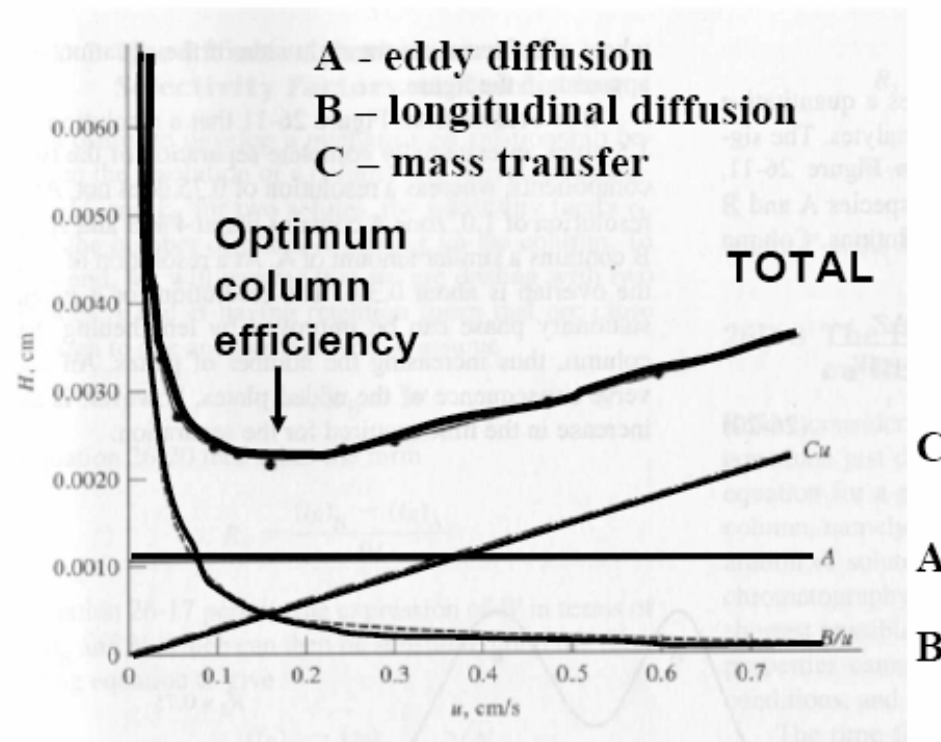
CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

- ☯ TỐC ĐỘ THẲNG u (linear velocity) THƯỜNG ĐƯỢC CHỌN SAO CHO THU ĐƯỢC H NHỎ NHẤT (SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT LỚN NHẤT)
- ☯ GIÁ TRỊ TỐI ƯU CỦA u TÙY THUỘC VÀO LOẠI KHÍ MANG



CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

van Deemter Plot



CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ ĐỘ CHỌN LỌC α : GIỮA 2 CHẤT i VÀ j ĐƯỢC TÍNH BẰNG

$$\alpha = t'_{Ri}/t'_{Rj}$$

Với $t'_{Ri} > t'_{Rj}$ hay $\alpha > 1$.

☞ NẾU α CÀNG LỚN HƠN 1 THÌ HAI CHẤT CÀNG DỄ TÁCH RA KHỎI NHAU.

☯ ĐỘ PHÂN GIẢI R : LÀ ĐẠI LƯỢNG CHO PHÉP ĐÁNH GIÁ HAI CHẤT CÓ THỂ TÁCH RA KHỎI NHAU KHÔNG.

$$R = 2(t_{Ri} - t_{Rj})/(w_{bi} + w_{bj})$$

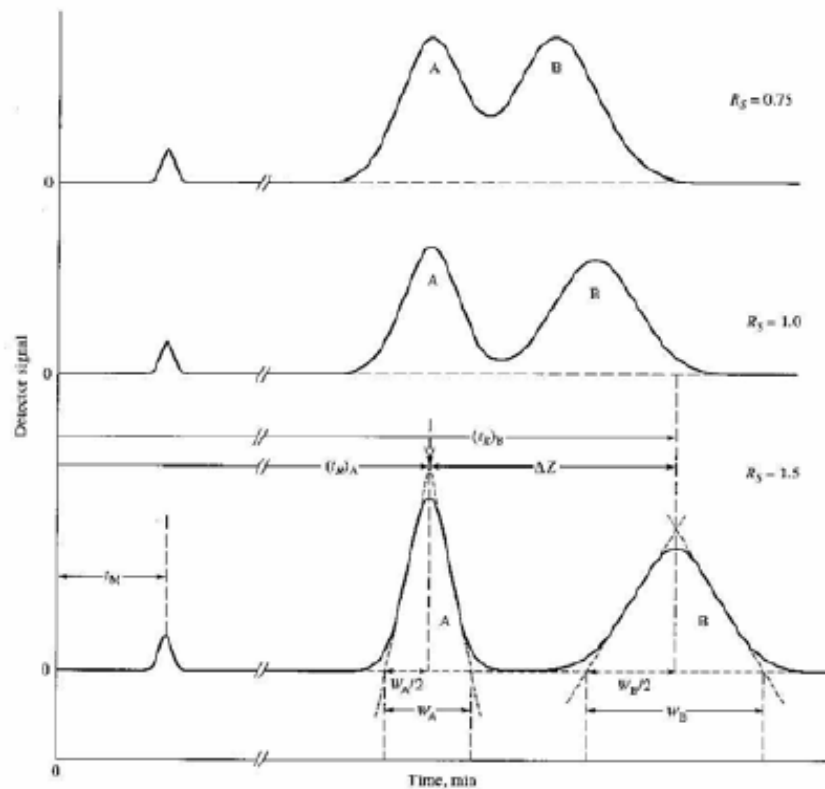
CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☞ GIÁ TRỊ R LIÊN QUAN ĐẾN KHẢ NĂNG TÁCH ĐƯỢC MÔ TẢ TRONG BẢNG DƯỚI

KHẢ NĂNG TÁCH THEO R

R	KHẢ NĂNG TÁCH	GHI CHÚ
≥ 0.5		BẮT ĐẦU NHẬN RA PEAK THỨ 2
< 1	$< 94\%$	KÉM, KHÔNG TÁCH ĐƯỢC
$\geq 1 - 1.5$	$94\% - 100\%$	THƯỜNG CHẤP NHẬN LÀ TÁCH ĐƯỢC
≥ 1.5	100%	TÁCH HOÀN TOÀN

CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)



Chromatogram C

$$t_{R,B} = 13.4 \text{ cm}$$

$$t_{R,A} = 8.1 \text{ cm}$$

$$W_A = 1.8 \text{ cm}$$

$$W_B = 3.75 \text{ cm}$$

$$R_s = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B}$$

$$= \frac{2(13.4 - 8.1)}{1.8 + 3.75}$$

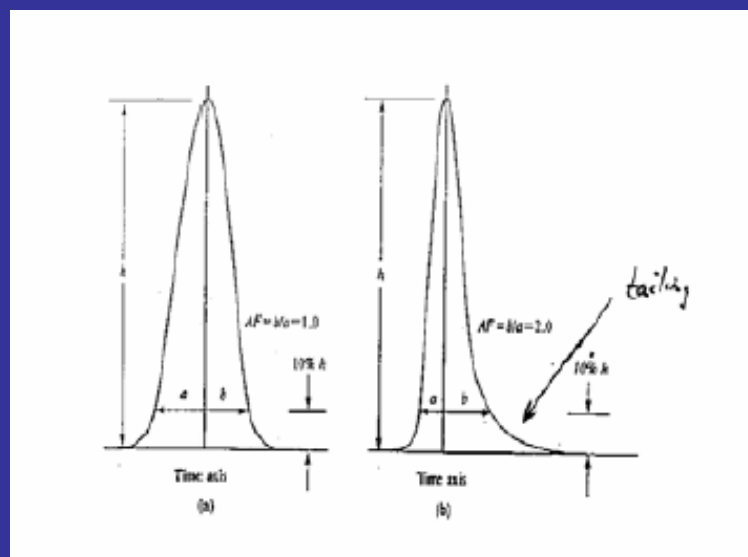
$$= 1.9$$

MỘT SỐ DẠNG PEAK TRONG SẮC KÝ KHÍ

☯ DẠNG ĐỐI XỨNG (SYMMETRICAL) :

- ☞ ĐÂY LÀ DẠNG LÝ TƯỞNG, PEAK ĐỐI XỨNG THEO HÀM PHÂN BỐ GAUS. THƯỜNG THU ĐƯỢC KHI QUÁ TRÌNH PHÂN BỐ CHẤT GIỮA HAI PHA ĐỘNG VÀ TĨNH XẢY RA NHANH, ÍT HOẶC KHÔNG PHỤ THUỘC VÀO NHIỆT ĐỘ.
- ☞ NẾU LƯỢNG MẪU TIÊM VÀO KHÔNG VƯỢT QUÁ DUNG LƯỢNG CHO PHÉP CỦA CỘT THÌ THỜI GIAN LƯU KHÔNG PHỤ THUỘC VÀO LƯỢNG MẪU TIÊM VÀO
- ☞ ĐỘ ĐỐI XỨNG THƯỜNG ĐƯỢC BIỂU DIỄN QUA HỆ SỐ ĐỐI XỨNG –ASYMMETRY FACTOR (5%, 10%...)

CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)



CÁC PHƯƠNG TRÌNH VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ DẠNG KHÔNG ĐỐI XỨNG : GỒM HAI DẠNG

☞ TAILING (KÉO ĐUÔI)

☞ LEADING (HAY FRONTING – NGƯỢC LẠI VỚI TAILING)

☞ HIỆN TƯỢNG NÀY XẢY RA KHI :

- ❖ NỒNG ĐỘ CHẤT PHÂN TÍCH QUÁ LỚN (THƯỜNG XẢY RA TAILING)
- ❖ CÓ SỰ HẤP PHỤ CHẤT PHÂN TÍCH QUÁ MẠNH CHẤT PHÂN TÍCH TRÊN PHA TĨNH (CẢ HAI DẠNG)
- ❖ THỜI GIA LƯU SẼ THAY ĐỔI TÙY LƯỢNG MẪU BƠM

CÁC LOẠI CỘT DÙNG TRONG SẮC KÝ KHÍ

☯ PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ SỬ DỤNG HAI LOẠI CỘT :

☞ CỘT NHỒI

☞ CỘT MAO QUẢN

☞ TÙY THEO LOẠI MẪU, ĐỘ PHỨC TẠP CỦA MẪU, LOẠI MÁY SẮC KÝ ... MÀ CHỌN CỘT NHỒI HAY CỘT MAO QUẢN

☞ INJECTOR (VAN TIÊM MẪU), DETECTOR (ĐẦU DÒ) CHO CỘT MAO QUẢN VÀ CỘT NHỒI CÓ CẤU TẠO KHÔNG HOÀN TOÀN GIỐNG NHAU.

CÁC LOẠI CỘT DỪNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT NHỒI :

- ☞ THƯỜNG ĐƯỢC DỪNG VỚI CÁC MÁY SẮC KÝ THỂ HỆ CŨ HOẶC CÁC MÁY DÀNH CHO MỤC ĐÍCH ĐẶC BIỆT.
- ☞ THƯỜNG LÀM BẰNG THÉP KHÔNG GỈ, THỦY TINH ...
- ☞ CHIỀU DÀI KHOẢNG TỪ 1 – 3 M
- ☞ ĐƯỜNG KÍNH CỘT KHOẢNG 1/8 – 1/4 INCH
- ☞ THƯỜNG ĐƯỢC NHỒI BỞI CÁC HẠT CÓ ĐƯỜNG KÍNH 100 – 120 mesh (150 – 125um)

CÁC LOẠI CỘT DÙNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT NHỒI :

- ☞ HIỆU QUẢ THẤP DO SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT THƯỜNG NHỎ HƠN 8000.
- ☞ NẾU CỘT QUÁ DÀI SẼ GÂY ÁP SUẤT ĐẦU CỘT QUÁ LỚN, VÌ VẬY CỘT KHÔNG THỂ DÀI QUÁ, DẪN ĐẾN SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT THẤP
- ☞ HIỆN NAY CÓ MỘT SỐ LOẠI CỘT NHỒI MỚI CÓ ĐƯỜNG KÍNH NHỎ (NHỎ HƠN 1mm) CHO PHÉP NÂNG CHIỀU DÀI CỘT LÊN VÀI CHỤC MÉT. THƯỜNG DÙNG CHO MỘT SỐ ỨNG DỤNG ĐẶC BIỆT MÀ CỘT MAO QUẢN KHÔNG ĐÁP ỨNG ĐƯỢC.

CÁC LOẠI CỘT DÙNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT NHỎ :

- ☞ CÓ HỆ SỐ LƯU GIỮ CAO GIÚP PEAK ĐỐI XỨNG NGAY CẢ Ở NỒNG ĐỘ LỚN VÀ SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT HIỆU DỤNG CAO.
- ☞ ĐƯỜNG KÍNH CỘT LỚN NÊN ÍT CHỊU ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP CHẤT.
- ☞ MẪU KHÔNG ĐÒI HỎI PHẢI TINH CHẾ KỸ .
- ☞ MẪU THƯỜNG BƠM VỚI THỂ TÍCH LỚN NÊN SAI SỐ GIỮA CÁC LẦN BƠM NHỎ (TRƯỜNG HỢP BƠM MẪU BẰNG TAY)

CÁC LOẠI CỘT DỪNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT NHỎ :

☞ CÁC CỘT NHỎ CÓ ĐƯỜNG KÍNH NHỎ ($<1\text{mm}$) ĐƯỢC DỪNG TRONG :

+ CÁC PHÉP PHÂN TÍCH CẦN ĐỘ PHÂN GIẢI CAO

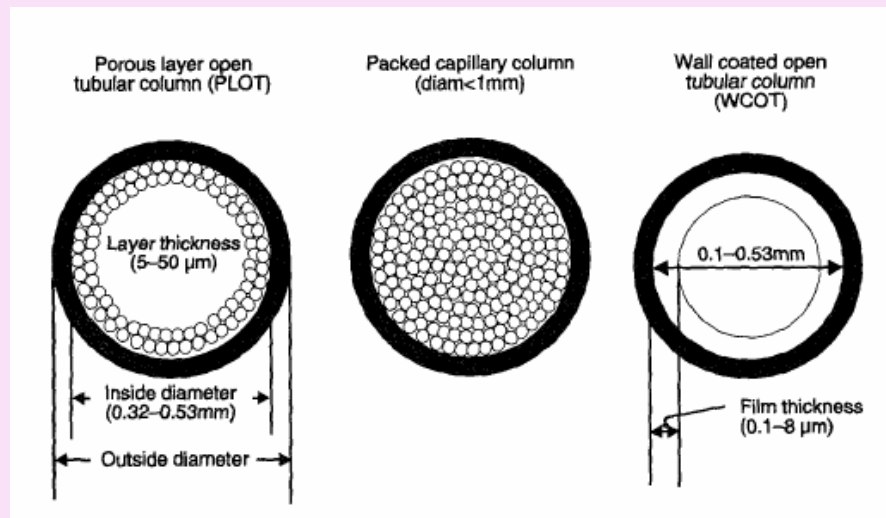
+ HOẶC CƠ CHẾ HẤP PHỤ ĐẶC BIỆT

+ HOẶC DỪNG PHÂN TÍCH VỚI NHIỆT ĐỘ RẤT CAO

+ HOẶC TỐC ĐỘ TĂNG – GIẢM NHIỆT ĐỘ RẤT NHANH

CÁC LOẠI CỘT DÙNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

CẤU TẠO CỦA MỘT SỐ LOẠI CỘT SẮC KÝ



CÁC LOẠI CỘT DỪNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT MAO QUẢN :

- ☞ THƯỜNG ĐƯỢC LÀM BẰNG VẬT LIỆU FUSED SILICA CÓ TÍNH BỀN VỮNG VÀ MẶT VẬT LÝ RẤT CAO VÀ TRỞ VỀ MẶT HÓA HỌC.
- ☞ CÓ CHIỀU DÀI THÔNG THƯỜNG TỪ 10 – 30 M. TRONG NHỮNG TRƯỜNG HỢP CẦN TĂNG HIỆU QUẢ TÁCH NGƯỜI TA CÓ THỂ CHẾ TẠO CÁC CỘT CÓ CHIỀU DÀI 100 – 150 M.
- ☞ ĐƯỜNG KÍNH CỘT THƯỜNG TRONG KHOẢNG 0.53mm – 0.1mm
- ☞ CỘT MAO QUẢN ĐƯỢC CHIA LÀM HAI LOẠI CHÍNH LÀ :
 - WCOT (WALL COATED OPEN TUBULAR)
 - PLOT (POROUS LAYER OPEN TUBULAR)

CÁC LOẠI CỘT DỪNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT PLOT :

- ☞ TẠI THÀNH ỐNG MAO QUẢN FUSED SILICA ĐƯỢC PHỦ MỘT LỚP HẠT XỐP, ĐỒNG THỜI LÀ PHA TĨNH.
- ☞ BỀ DÀY LỚP XỐP VÀ PHA TĨNH TRONG KHOẢNG 5 – 50 μm
- ☞ ĐÂY LÀ LOẠI CỘT TRUNG GIAN GIỮA CỘT MAO QUẢN VÀ CỘT NHỎ
- ☞ THƯỜNG ĐƯỢC DÙNG THAY THẾ CỘT NHỎ DO PHA TĨNH GIỐNG HẾT CỘT NHỎ.

CÁC LOẠI CỘT DỪNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT WCOT :

- ☞ TẠI THÀNH ỐNG MAO QUẢN FUSED SILICA ĐƯỢC PHỦ TRỰC TIẾP MỘT LỚP PHA TĨNH.
- ☞ LỚP PHA TĨNH THƯỜNG Ở DẠNG SỆT GẦM NHƯ ĐẶC NÊN ĐÂY CHÍNH LÀ DẠNG SẮC KÝ LỎNG – KHÍ.
- ☞ NẾU LỚP PHA TĨNH KHÔNG GẮN TRỰC TIẾP LÊN THÀNH CỘT MÀ QUA MỘT LỚP TRUNG GIAN THÌ GỌI LÀ CỘT SCOT (SUPPORT COATED OPEN TUBULAR)
- ☞ BỀ DÀY CỦA LỚP PHA TĨNH NÀY QUYẾT ĐỊNH HỆ SỐ LƯU GIỮ VÀ DUNG LƯỢNG MẪU CỦA CỘT.

CÁC LOẠI CỘT DÙNG TRONG SẮC KÝ KHÍ (TT)

☯ CỘT WCOT (TT) :

☞ THƯỜNG CHIA LÀM 3 LOẠI :

- ✓ CỘT ỐNG HẸP (narrow bore) : CÓ ĐƯỜNG KÍNH TRONG TỪ 0.05 – 0.1 mm. THƯỜNG DÙNG TRONG FAST – GC.
- ✓ CỘT THÔNG THƯỜNG (conventional) : CÓ ĐƯỜNG KÍNH TRONG TỪ 0.18 – 0.32 mm. THƯỜNG ĐƯỢC SỬ DỤNG TRONG CÁC PHÉP PHÂN TÍCH THÔNG THƯỜNG HIỆN NAY.
- ✓ CỘT ỐNG RỘNG (mega bore hoặc wide bore) : THƯỜNG ĐƯỢC DÙNG VỚI CÁC MÁY GC ĐANG SỬ DỤNG CỘT NHỎ, DO LƯỢNG MẪU VÀ TỐC ĐỘ DÒNG KHÍ MANG KHÁ LỚN

PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ

☯ YÊU CẦU CHUNG CHO PHA TĨNH :

☞ ÍT BAY HƠI

☞ BỀN NHIỆT

☞ TRỞ VỀ MẶT HÓA HỌC

☞ THƯỜNG PHA TĨNH ĐƯỢC CHỌN TRONG PHÂN TÍCH DỰA TRÊN ĐỘ PHÂN CỰC

☞ PHA TĨNH CỦA CỘT VÀ CÁC CHẤT PHÂN TÍCH CẦN CÓ ĐỘ PHÂN CỰC TƯƠNG TỰ THÌ MỚI TÁCH TỐT (CÁC CHẤT GIỐNG NHAU HÒA TAN TỐT VÀO NHAU)

PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

☯ PHA TĨNH RẮN CHO CỘT NHỎ :

☞ CÁC PHA TĨNH RẮN CÓ ƯU ĐIỂM HƠN PHA TĨNH LỎNG NHƯ :

- ✓ CHẤT HẤP PHỤ RẮN BỀN VÀ ỔN ĐỊNH TRONG MỘT KHOẢNG NHIỆT ĐỘ LỚN
- ✓ HIỆN TƯỢNG CHẢY MÁU CỘT (BLEEDING) HẦU NHƯ KHÔNG XẢY RA (ĐẶC BIỆT VỚI CÁC CHẤT HẤP PHỤ VÔ CƠ VÀ RÂY PHÂN TỬ – MOLECULAR SIEVE)
- ✓ DÙNG TÁCH RẤT TỐT CÁC HYDROCACBON NHẹ, KHÍ HIẾM, KHÍ TRỞ, CÁC ALCOL ...
- ✓ MỘT SỐ PHA TĨNH THƯỜNG DÙNG LÀ DIATOMIC, MOLECULAR SIEVE, PRORAPAK, CHROMOSORB, TENAX ...

PHA TÍNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

☯ PHA TÍNH RẮN CHO CỘT PLOT:

- ☞ CÁC PHA TÍNH VỀ CĂN BẢN GIỐNG NHƯ TRONG CỘT NHỎ
- ☞ TUY NHIÊN KÍCH THƯỚC HẠT NHỎ HƠN (THƯỜNG $1\mu\text{m}$ HOẶC NHỎ HƠN) VÀ CÓ ĐỘ ĐỒNG NHẤT CAO HƠN ĐỂ DỄ PHỦ LÊN BỀ MẶT CỘT MAO QUẢN FUSED SILICA
- ☞ CÓ DIỆN TÍCH BỀ MẶT VÀ HỆ SỐ TẢI LỚN NHƯ CỘT NHỎ NHƯNG CỘT DÀI HƠN NÊN HIỆU QUẢ TÁCH, ĐỘ ỔN ĐỊNH VÀ ĐỘ LẶP LẠI CAO HƠN CỘT NHỎ.
- ☞ CHO PHÉP PHÂN TÍCH NHỮNG HỢP CHẤT RẤT PHÂN CỰC MÀ CỘT WCOT KHÔNG PHÂN TÍCH ĐƯỢC HOẶC RẤT KHÓ PHÂN TÍCH.

PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

☯ CÁC PHA TĨNH LỎNG :

☞ CHỦ YẾU SỬ DỤNG CHO CỘT WCOT

☞ CÁC PHA TĨNH THƯỜNG ĐƯỢC PHÂN LOẠI THEO ĐỘ PHÂN CỰC

☞ TRONG NHÓM CÁC PHA TĨNH CƠ BẢN NHÓM METHYLSILICONE (hay Polydimethyl siloxane) LÀ QUAN TRỌNG NHẤT VÀ HAY ĐƯỢC SỬ DỤNG NHẤT.

☞ QUÁ TRÌNH TÁCH DỰA CHỦ YẾU TRÊN NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA CHẤT VÀ TƯƠNG TÁC GIỮA CHẤT VỚI PHA TĨNH.

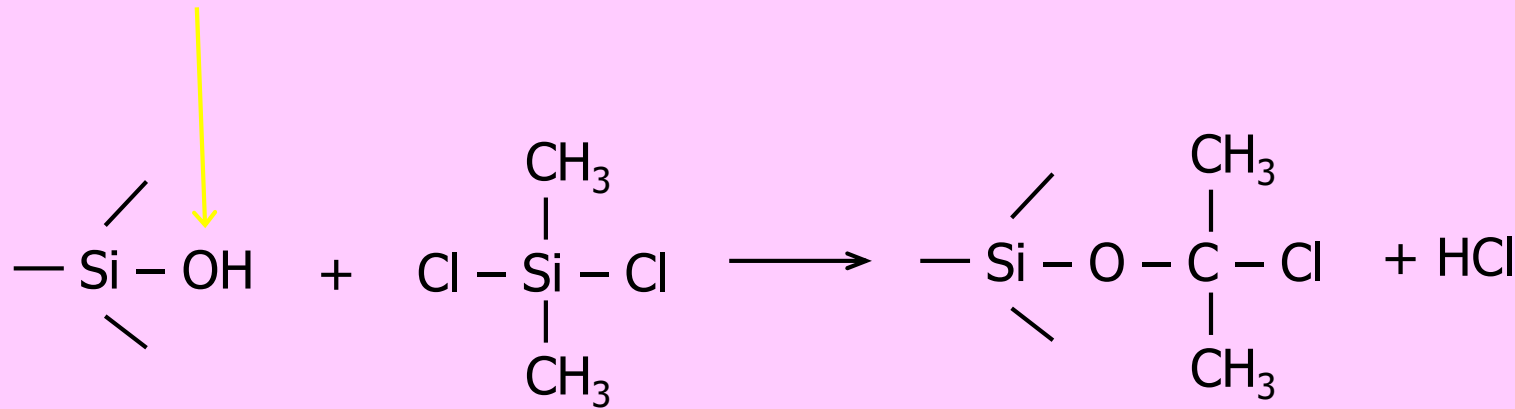
PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

☯ MỘT SỐ PHA TĨNH THƯỜNG SỬ DỤNG (ĐỘ PHÂN CỰC TĂNG DẦN)

METHYLSILICONE
METHYLPHENYL(5%)SILICONE
METHYLPHENYL(50%) SILICONE
METHYLTRIFLUOROPROPYL(50%) SILICONE
METHYLPHENYL(25%)CYANOPROPYL(25%) SILICONE
POLY(ETHYLENE GLYCOL), $m > 40000$
CYANOPROPYL(50%)PHENYL SILICONE
POLY(ETHYLENE GLYCOL) ESTER HÓA VỚI AXIT 2-NITROTEREPHTHALIC
DIETHYLENE GLYCOL SUCCINATE
CYANOPROPYL(100%) SILICONE
ETHYLENE GLYCOL SUCCINATE
1,2,3-TRIS(2-CYANOETHOXY)PROPANE

QUÁ TRÌNH SILAN HÓA CỦA CHẤT MANG PHA TĨNH

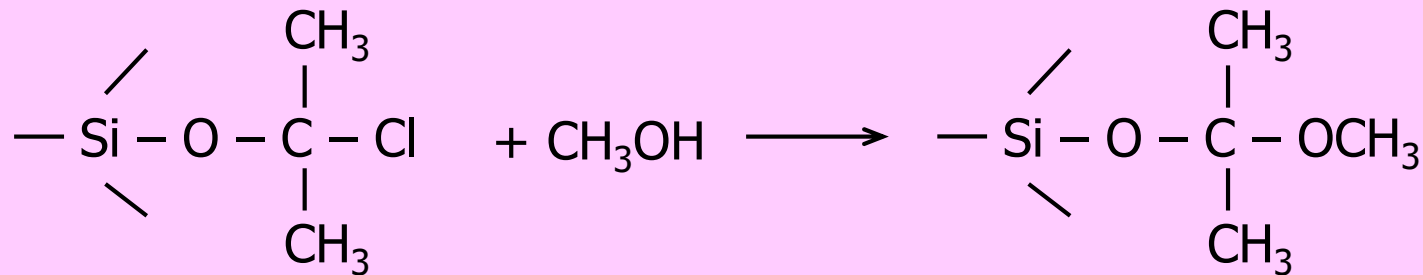
Vị trí hoạt hóa



Chất mang
(thành cột)

Dimethylchlorosilane (DMCS)

**Phản ứng
Silan hóa**



Chất mang đã được
silan hóa

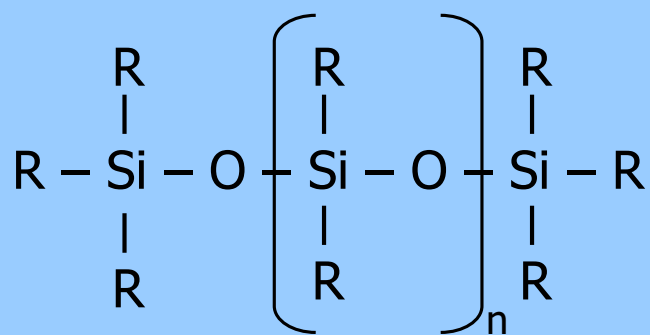
**Rửa với
Methanol**

MỘT SỐ PHA TĨNH – TÊN THƯƠNG MẠI VÀ ỨNG DỤNG

Pha Tĩnh	Tên thương dùng	Tính phân cực	Ứng dụng
Cycloparaffin	Squalane	Không phân cực	Các Hydrocarbon
Polydimethyl siloxane	OV-1, SE-30	Không phân cực	Các ứng dụng thông thường của cột không phân cực; hydrocarbon; nhân thơm; dược phẩm ; steroid; PCB's ...
Poly(phenylmethyl dimethyl) siloxane (10% phenyl)	OV-3, SE-52	Hơi phân cực	Axit béo đã ester hóa ; alkaloid; dược phẩm; các hợp chất halogen hóa
Polyethylene glycol	Carbowax	Phân cực	Axit tự do; alcol; ether; tinh dầu; glycol
Poly(phenylmethyl dimethyl) siloxane (50% phenyl)	OV-17	Phân cực trung bình	Dược phẩm ; steroid; thuốc bảo vệ thực vật; glycol
Poly(dicyanoalkyldi methyl) siloxane	OV-275	Phân cực cao	Axit béo chưa no nhiều nối đôi; axit tự do; alcol

PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

CẤU TRÚC CỦA PHA TĨNH

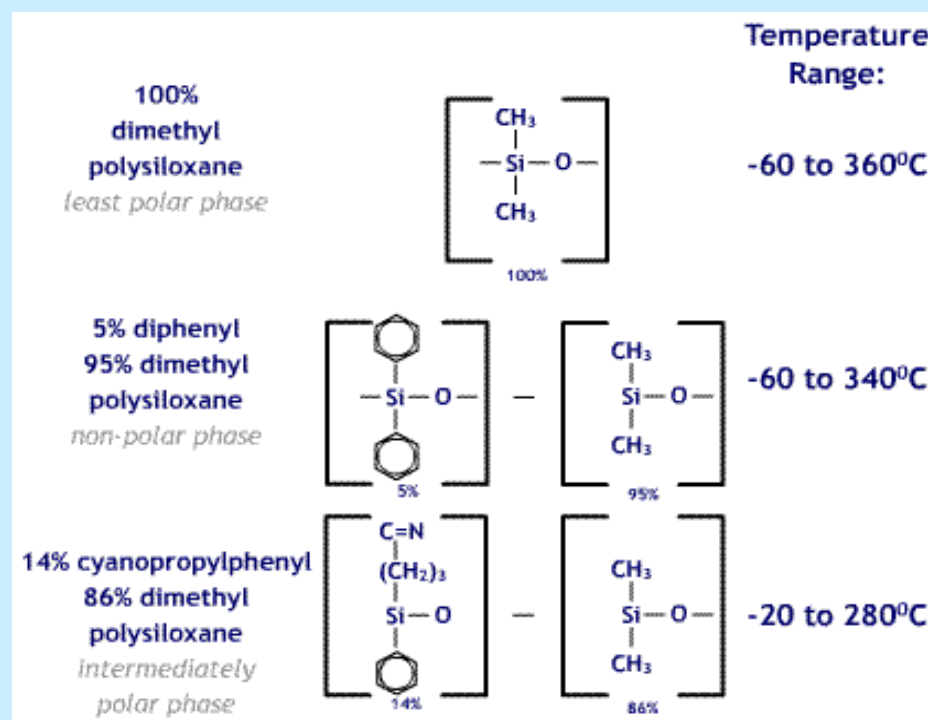


Polydimethyl siloxane

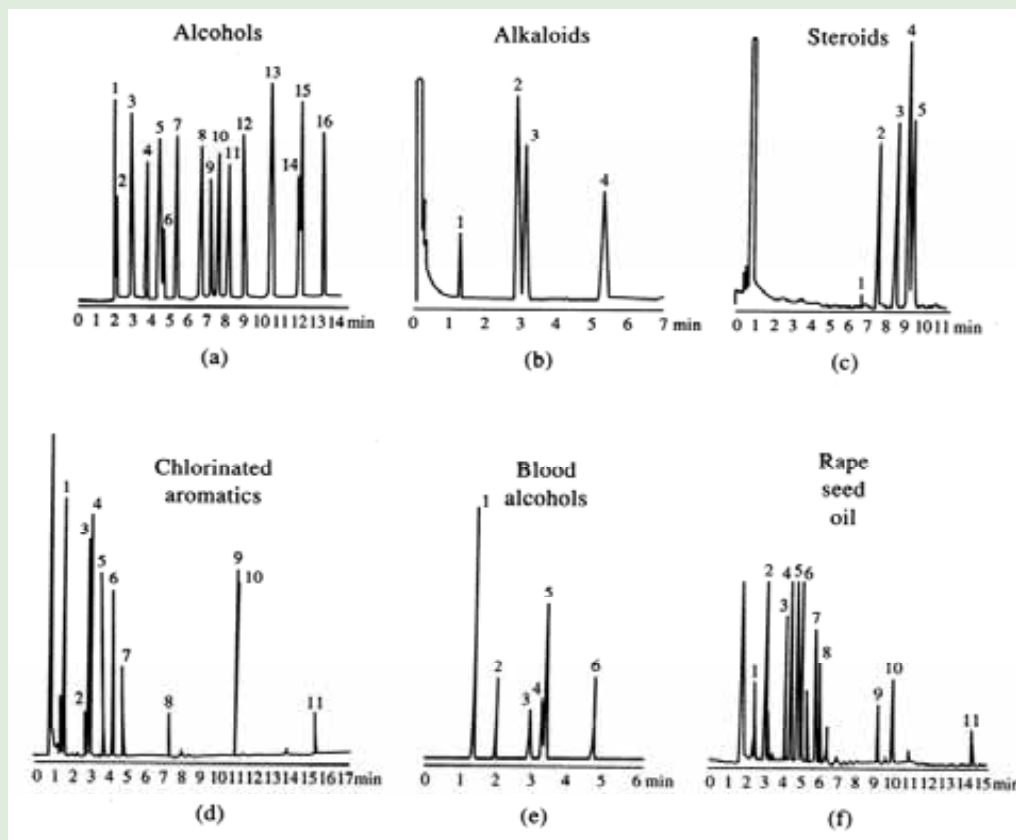
- ☯ Polydimethyl siloxane (R = CH₃) là khung cơ bản cho việc tạo thành các pha tĩnh khác
- ☯ Khi thay thế nhóm methyl bằng các nhóm khác sẽ dẫn đến sự thay đổi độ phân cực và khả năng tách
 - Phenyl – C₆H₅
 - Cyanopropyl – C₃H₃CN
 - Trifluoropropyl - C₃H₆CF₃

PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

CẤU TRÚC VÀ KHOẢNG NHIỆT ĐỘ LÀM VIỆC CỦA MỘT SỐ PHA TĨNH TRONG CỘT MAO QUẢN

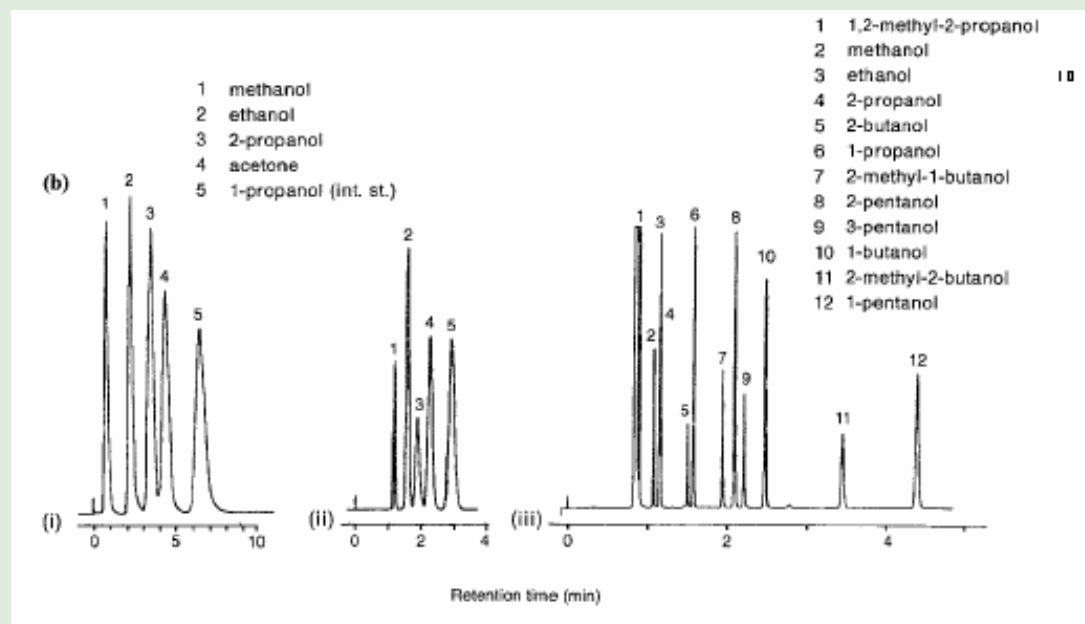


PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)



Sắc ký đồ của một số cột mao quản với các pha tĩnh : (a) Polydimethyl siloxane ; (b) 5(phenylmethyldimethyl) siloxane ; (c) 50(phenylmethyldimethyl) siloxane ; (d) 50%poly(trifluoropropyl-dimethyl) siloxane ; (e) polyethylene glycol ; (f) 50%poly(cyanopropyl-dimethyl) siloxane

PHA TĨNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)



Khả năng tách trên 3 cột : (i) cột nhồi – 2m x 1/4 inch; (ii) cột wide bore 10m x 0.53mm x 2.5um HP 50; (iii) cột narrow bore 25m x 0.25mm x 0.25um Cabowax -20M

PHA TÍNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

SO SÁNH GIỮA CỘT NHỒI VÀ CỘT WCOT

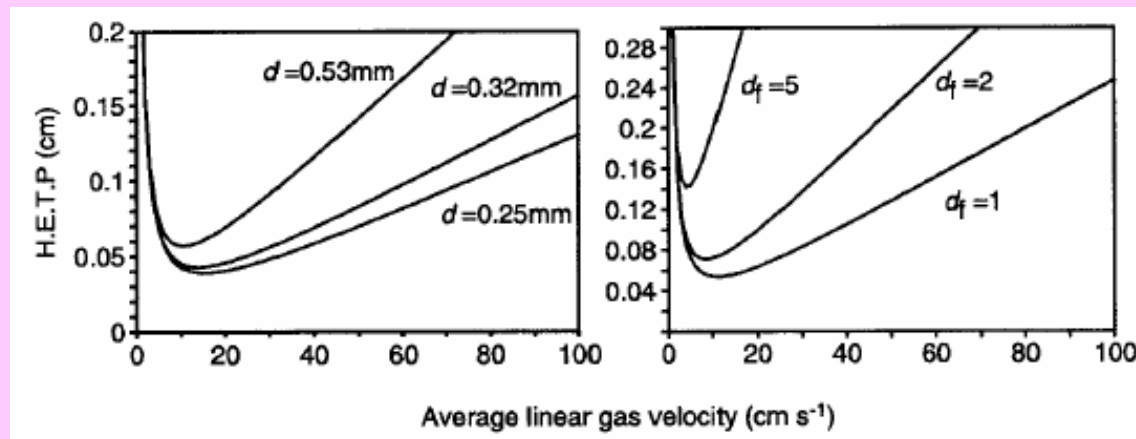
	$\frac{1}{8}$ " Packed	WCOT
Outside diameter	3.2 mm	0.40 mm
Inside diameter	2.2 mm	0.25 mm
d_f	5 μm	0.25 μm
β	15–30	250
Column length	1–2 m	15–60 m
Flow	20 mL/min	1 mL/min
N_{tot}	4,000	180,000
H_{min}	0.5 mm	0.3 mm
Advantages	Lower cost Easier to make Easier to use Larger samples Better for fixed gases	Higher efficiency Faster More inert Fewer columns needed Better for complex mixtures

PHA TÍNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐƯỜNG KÍNH CỘT VÀ BỀ DÀY LỚP PHIM

Ảnh hưởng của đường kính

Ảnh hưởng của bề dày lớp phim



PHA TÍNH DÙNG CHO CỘT SẮC KÝ (TT)

Properties	Column ID (mm)			
	0.18	0.25	0.53	2-4
Capacity (ng)	10-20	50-100	1000-2000	10,000
He Flow (ml/min)	0.3	0.7	2.6	10-60
Plates/m	5,300	3,300	1,600	2,500
Total Plates	159,000	99,000	48,000	5000

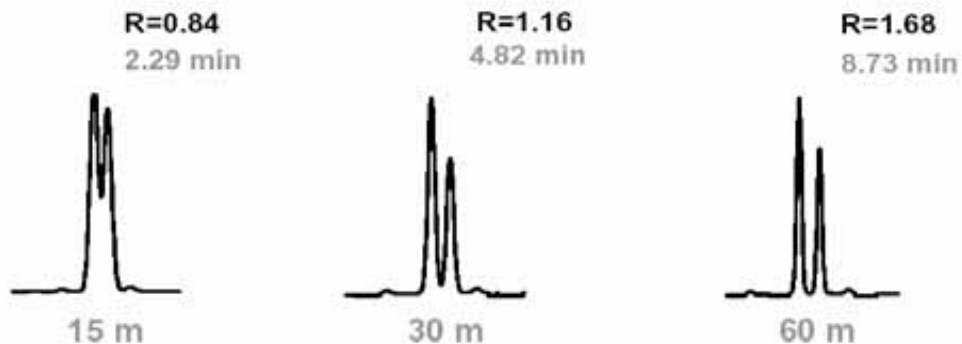
SO SÁNH SỐ ĐĨA LÝ THUYẾT TRÊN ĐƯỜNG KÍNH CỘT. CHIỀU DÀI CỘT NHỒI LÀ 2 m, CỘT MAO QUẢN LÀ 30 m

☯ ĐỂ NÂNG CAO HIỆU SUẤT TÁCH CÓ THỂ:

- ☞ LỰA CHỌN PHA TĨNH, CHIỀU DÀI CỘT, ĐƯỜNG KÍNH CỘT... PHÙ HỢP VỚI LƯỢNG MẪU, LOẠI MẪU. LỰA CHỌN CHƯƠNG TRÌNH NHIỆT ĐỘ PHÙ HỢP
- ☞ GHÉP NỐI HAI HAY NHIỀU CỘT CÓ PHA TĨNH KHÁC NHAU
- ☞ VỚI NHỮNG MẪU CÓ THÀNH PHẦN PHỨC TẠP VIỆC GHÉP NỐI CỘT THƯỜNG ĐƯỢC SỬ DỤNG.
- ☞ NHỮNG CỘT CÓ ĐƯỜNG KÍNH KHÔNG KHÁC NHAU NHIỀU CÓ THỂ GHÉP NỐI VỚI NHAU.
- ☞ NẾU KẾT HỢP VỚI VAN CHUYỂN CỘT TỰ ĐỘNG CHO PHÉP TỰ ĐỘNG CHUYỂN CỘT TRONG QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH.

COLUMN LENGTH

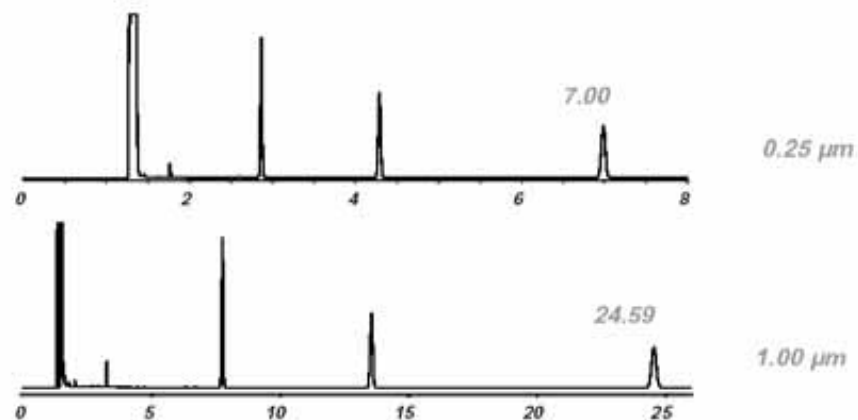
Resolution and Retention
210°C isothermal



Square root of resolution is inversely proportional to length
Isothermal: Retention is proportional to length
Temperature program: 1/3-1/2 of isothermal values

FILM THICKNESS

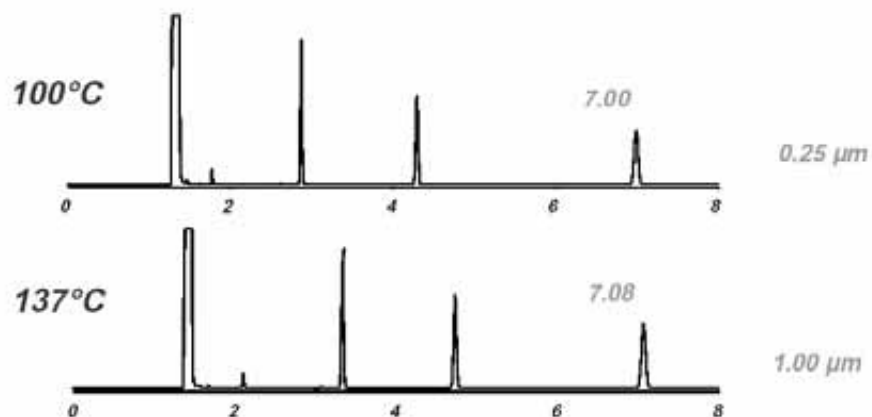
Retention
100°C Isothermal



Isothermal: Retention is proportional to film thickness
Temperature program: 1/3-1/2 of isothermal values

FILM THICKNESS

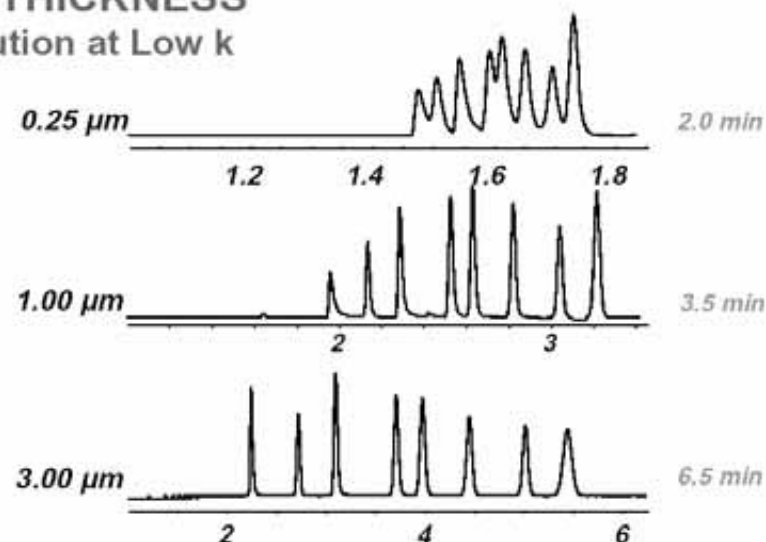
Equal Retention: Isothermal



DB-1, 30 m x 0.32 mm ID
He at 37 cm/sec
C10, C11, C12

FILM THICKNESS

Resolution at Low k



DB-1, 30 m x 0.32 mm ID
40°C isothermal, He at 35 cm/sec
Solvent mixture