



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Е.С. Махоткина
Н.Ю. Свечникова
М.В. Шубина
В.И. Сысоев

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2017

Рецензенты:

кандидат технических наук,
доцент кафедры математики и естествознания,
Новотроицкий филиал ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС»
А.В. Саблин

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры технологий металлургии и литейных процессов,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»
В.А. Бигеев

Махоткина Е.С., Свечникова Н.Ю., Шубина М.В., Сысоев В.И.

Хроматографический анализ [Электронный ресурс] : учебное пособие / Елена Станиславовна Махоткина, Наталья Юрьевна Свечникова, Марианна Вячеславовна Шубина, Виктор Иванович Сысоев ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,84 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9967-0967-0

Учебное пособие составлено в соответствии с программами обучения в высших учебных заведениях по дисциплинам «Физическая химия», «Методы контроля и анализа веществ», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Химмотология», «Современные физико-химические методы исследования и анализа», «Химическая технология топлива и углеродных материалов», «Методы и средства измерений и контроля», «Контрольно-измерительные процессы в отрасли». Пособие также может быть использовано в учебных лабораториях и учебно-научных центрах университета, так как хроматографический анализ широко распространен и применяется в различных областях науки и техники.

Пособие содержит краткое изложение теоретических основ хроматографического анализа: история открытия, виды хроматографии, их особенности, основные принципы хроматографических методов. Кроме того, в нем представлены лабораторные работы по определению содержания чистых углеводородов и технических продуктов химической промышленности, а также приводятся задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы для оценки полученных знаний.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по образовательным программам (ОП) ФГОС ВО по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология», 22.03.02 «Металлургия», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 44.03.01 «Педагогическое образование» (направленность «Химия»), 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 21.05.04 «Горное дело».

УДК 543.544

ISBN 978-5-9967-0967-0

© Махоткина Е.С., Свечникова Н.Ю.,
Шубина М.В., Сысоев В.И., 2017

© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2017

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ХРОМАТОГРАФИЯ.....	5
1.1. Общие сведения о хроматографии	5
1.2. Классификация хроматографических методов	6
1.3. Теоретические основы хроматографии	10
2. ОСНОВНЫЕ УЗЛЫ ПРИБОРОВ И ГАЗ-НОСИТЕЛЬ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	11
2.1. Дозаторы	11
2.2. Газ-носитель	11
2.3. Хроматографические колонки	13
2.4. Детекторы и регистраторы	15
3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	16
3.1. Примеры решения типовых задач	16
3.2. Задачи для самостоятельного решения	17
3.3. Контрольные вопросы	20
4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	20
Лабораторная работа № 1. Определение содержания легких углеводов хроматографическим методом	20
Лабораторная работа № 2. Хроматографический анализ газовой фазы продуктов пиролиза углеродсодержащих материалов	36
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	53

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый технический прогресс и возрастающее внимание общества к проблемам окружающей среды дают прочную уверенность в том, что число аналитических задач и их сложность будут постоянно увеличиваться. В таких условиях, совершенно очевидно, современными методами анализа должны владеть не только химики-аналитики, химики-технологи, но и специалисты самых разных областей науки и техники. Контроль качества и анализ различных объектов проводится при производстве металлов и сплавов, при выпуске пищевых продуктов, при мониторинге степени чистоты воздуха, воды и почв, при изучении геологических объектов, при проверке марки бензина.

По современным оценкам приблизительно 60% всех анализов в мире выполняется хроматографическим методом. Изучение теоретических основ хроматографического анализа, работа на современном хроматографическом комплексе «Хроматэк Кристалл 5000» позволят студентам не только глубже понять физико-химические законы, но и научиться применять их для решения конкретных задач.

Материал данного пособия расположен в логической последовательности: краткие теоретические основы хроматографии, устройство хроматографов, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельного решения, вопросы для проверки полученных знаний и лабораторный практикум. Выполнение лабораторных работ на современном оборудовании стимулирует студентов к его освоению, прививает им навыки осмысления результатов эксперимента, вооружает студентов разнообразными методиками анализа и тем самым помогает им приобретать опыт экспериментальной работы.

Учебное пособие составлено в соответствии с образовательными программами (ОП) ФГОС ВО по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология», 22.03.02 «Металлургия», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 44.03.01 «Педагогическое образование» (направленность «Химия»), 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 21.05.04 «Горное дело», а также может быть полезно при проведении исследований в учебно-научных центрах университета.

1. ХРОМАТОГРАФИЯ

1.1. Общие сведения о хроматографии

Перед качественным и количественным определением компонентов очень часто приходится проводить их разделение, так как селективных аналитических реакций немного. Если содержание компонентов незначительно, то перед определением необходимо провести их концентрирование. Операции разделения и концентрирования веществ часто совмещаются. Многие методы проведения таких операций основаны на различии распределения веществ между двумя фазами. При любом разделении компонентов необходимо проведение следующих стадий процесса: контакт фаз и установление равновесия между ними; разделение фаз.

Разделение можно проводить одноступенчатым способом. При этом контакт между двумя несмешивающимися фазами обычно осуществляется путем перемешивания или встряхивания в замкнутом объёме. Движение одной фазы относительно другой в этом случае беспорядочное. Компоненты смеси можно разделить таким способом, если различие между коэффициентами распределения веществ в двух фазах очень велико. В тех случаях, когда коэффициенты распределения компонентов смеси между фазами незначительно отличаются, разделить их одноступенчатым способом не удастся. Более эффективными являются динамические, *хроматографические* методы.

Хроматография [гр. chromatós – цвет + grapho - пишу] – это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении компонентов смеси между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых должна быть подвижной (ПФ), а другая – неподвижной (НФ).

Создателем хроматографического метода анализа является русский ученый Михаил Семенович Цвет. В 1903 году в трудах Варшавского университета появилась программная статья М.С. Цвета «О новой категории адсорбционных явлений и их применению к биохимическому анализу». Как оказалось впоследствии, именно в этой работе впервые были изложены основы хроматографического метода.

Михаил Семенович Цвет был ботаником-биохимиком с широкими чисто химическими интересами. Одним из основных научных вопросов, которым он занимался, был вопрос выяснения состава хлорофилла. М.С. Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений – хлорофилл – на самом деле состоит из нескольких веществ, т.е. М.С. Цвету удалось открыть явление разделения сложной по составу смеси на индивидуальные компоненты.

М.С. Цвет не только открыл само явление разделения, правильно понял физический смысл происходящих процессов, но даже предложил и терминологию, которая сохранилась до настоящего времени. Более того, М.С. Цвет прекрасно понимал, что открытый им метод успешно применим не только для разделения смесей окрашенных соединений, но и для разделения смесей бесцветных веществ, т.е. понимал универсальность этого метода. Он писал: «Конечно, описанные адсорбционные явления наблюдаются не только в случае окрашенных пигментов хлорофилла. Можно предполагать, что все виды окрашенных и бесцветных веществ подчиняются тем же законам».

Хроматографию сначала использовали очень редко, она появилась слишком рано и в то время еще не могла быть понята и принята по достоинству. Заметное развитие хроматографических методов началось в 30-е годы XX в. после того, как Э. Ледерер, прочитав сделанный Г. Вильштетером рукописный перевод книги М.С. Цвета на немецкий язык, провел хроматографическое разделение каротинов. К этому времени возникла острая потребность в новом методе разделения сложных смесей и очистке веществ, разлагающихся при нагревании. Своего расцвета хроматография достигла после того, как А.Дж.П. Мартин и А.Т. Джеймс в 1952 году предложили новый метод хроматографии – газожидкостную распределительную хроматографию.

В настоящее время заслуги М.С. Цвета признаны во всем мире. По оценке ЮНЕСКО открытие хроматографии Цветом М.С. на рубеже XIX – XX вв. вошло в десятку величайших открытий XX века. Хроматография продолжает бурно развиваться и в настоящее время и является одним из перспективных методов анализа.

Каждый вид хроматографии основан на отдельном, особом физическом процессе, но при этом все методы разделения объединяются в одну науку – хроматографию, т.к. они обладают общими принципами, типичными для всех хроматографических методов. Этими общими принципами являются следующие:

- хроматография – это процесс динамический, всегда обязательно имеем одну подвижную фазу относительно другой неподвижной фазы;
- разделение смеси веществ достигается в результате многократного повторения по высоте колонки одного и того же элементарного акта: для адсорбционной хроматографии – повторение акта адсорбции-десорбции, для ионообменной хроматографии – повторение реакции ионного обмена.

Таким образом, можно сформулировать следующие определения хроматографии, в дополнение к приведенному ранее:

1. Хроматография – это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет различия в параметрах распределения их между фазами при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы.

2. Хроматография – это процесс разделения молекул за счет дифференциальной миграции, т.е. разделения за счет различных скоростей перемещения различных молекул.

Вещество, сильнее взаимодействующее с НФ, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с НФ. Для разделения разных молекул НФ должна обладать хотя бы одним из основных свойств:

- физически сорбировать¹ вещества, находящиеся в ПФ;
- химически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ;
- растворять разделяемые вещества;
- удерживать одни вещества и не задерживать другие, в зависимости от их размеров или формы.

1.2. Классификация хроматографических методов

Хроматографический метод видоизменялся в зависимости от конкретных задач, вследствие чего возникло много вариантов метода (табл.1.1). В настоящее время хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

- агрегатному состоянию ПФ и НФ;
- механизму взаимодействия веществ анализируемой смеси и сорбента;
- природе явлений, лежащих в процессе разделения;
- способу оформления метода;
- методу проведения анализа.

По агрегатному состоянию подвижная фаза (ПФ) может быть жидкой (*жидкостная хроматография*) или газообразной (*газовая хроматография*). Неподвижная фаза (НФ) может быть твердым телом или жидкостью, нанесенной на материал-носитель.

¹ Сорбция – это поглощение вещества (сорбата) твердыми или жидкими поглотителями.

В соответствии с этим, в жидкостной хроматографии различают *жидкость-жидкостную хроматографию* (НФ и ПФ – жидкости) и *жидкотвердофазную* (ПФ-жидкая, а НФ – твердая), а в газовой хроматографии – *газотвердофазную* (ПФ – газ, НФ – твердая) и *газожидкостную* (ПФ – газ, НФ – жидкость).

Таблица 1.1

Виды хроматографических методов

Вид	Агрегатное состояние		Способ оформления	Механизм разделения
	ПФ	НФ		
Газовая: •газоадсорбционная •газожидкостная	Газ Газ	Твердая Жидкая	Колонна Колонна	Адсорбционный Распределительный
Жидкостная: •жидко-твердофазная •жидко-жидкостная	Жидкость Жидкость	Твердая Жидкость	Колонна Колонна	Адсорбционный Распределительный
Ионнообменная	Жидкость	Твердая	Колонна	Ионный обмен
Тонкослойная	Жидкость Жидкость	Жидкость Твердая	Тонкий слой Тонкий слой	Распределительный Адсорбционный
Бумажная	Жидкость	Жидкость	Лист бумаги	Распределительный
Ситовая (гельпроникающая)	Жидкость	Жидкость	Колонна	По размерам молекул

В зависимости от природы сорбента и веществ анализируемой смеси разделение веществ протекает по разным механизмам.

Сорбционные методы основаны на законах распределения, гельфильтрационные (гельпроникающие) – на различии размеров молекул разделяемых веществ. Сорбционные методы наиболее многочисленны: адсорбционные, распределительные, ионообменные и осадочные.

По механизму взаимодействия веществ анализируемой смеси и сорбента выделяют **адсорбционную, распределительную, осадочную и ситовую хроматографию**.

Адсорбционной хроматография называется в том случае, если НФ – твердое вещество, способное адсорбировать определяемый компонент.

В том случае, когда НФ является жидкостью и анализируемое вещество способно в ней растворяться, то оно распределяется между подвижной и неподвижной фазами. Такая хроматографическая система является **распределительной**. Распределительная хроматография основана на различной растворимости разделяемых веществ в заданном растворителе.

Явление образования нерастворимых соединений в результате химических реакций разделяемых веществ с реактивом – осадителем лежит в основе **осадочной хроматографии**. Разделение веществ происходит благодаря тому, что вещество с более растворимым осадком в большей степени находится в подвижной фазе, чем вещество с менее растворимым осадком.

Ситовая (гельпроникающая) хроматография основана на разделении веществ путем фильтрации через пористые материалы (например, гели) с определенным размером пор. При этом частицы с размерами меньше размера пор сита отделяются от частиц с большими размерами.

По признаку оформления метода различают **колончатую и плоскостную** хроматографии. В колончатой хроматографии НФ помещена внутрь хроматографической колонки, а в плоскостном варианте НФ наносят на плоскую поверхность инертного носителя (тонкослойная хроматография) или поверхность сама является НФ (бумажная хроматография). Плос-

костной вариант применим только для жидкостной хроматографии, колончатая хроматография применима для большего количества вариантов метода.

Классификация по способам проведения анализа подразделяет хроматографию на три вида: **фронтальный, проявительный, вытеснительный.**

Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т.е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Если пропускать жидкость или газ, выходящие из колонки, через детектор концентраций и наносить показания его в течение всего опыта на график, то полученная выходная кривая будет иметь форму ступенчатой кривой (рис.1.1).

Фронтальный метод не дает полного разделения компонентов анализируемой смеси, поэтому не нашел широкого применения в анализе. Однако этот метод весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического образца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

Типичные примеры применения фронтального анализа: очистка и умягчение воды ионообменными материалами; очистка воздуха активированными углями от отравляющих веществ в противогазах и вентиляционных фильтрах химических предприятий; концентрирование ценных веществ из сточных промышленных вод металлургических предприятий; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т.д.

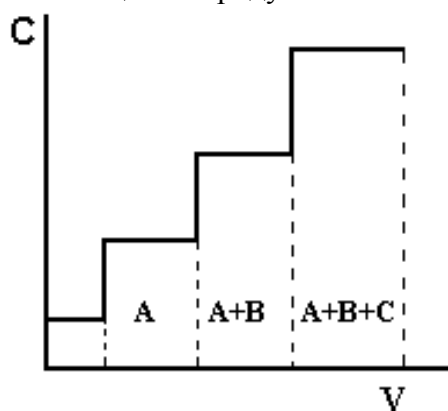


Рис.1.1. Выходная кривая фронтального анализа:

A, B, C – разделяемые вещества

Проявительный (элюентный) метод выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов (рис.1.2).

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде, и их можно выделить для исследования другими методами анализа. Кроме того, качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить простым измерением объемов удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

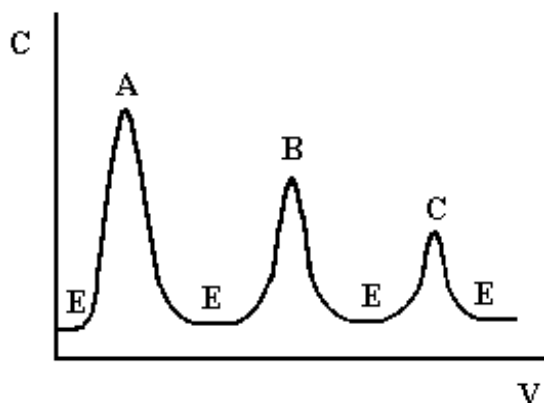


Рис. 1.2. Выходная кривая проявительного анализа
A, B, C – разделяемые вещества, E – растворитель (элюент)

Вытеснительный метод отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество C, которое в свою очередь вытесняет вещество B и т.д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, а также длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Однако для препаративных целей метод не потерял значения, так как возможность применения таких высокоактивных и доступных адсорбентов, как активированные угли, позволяет достигнуть высокой производительности. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются в отличие от проявительного анализа.

В зависимости от цели проведения хроматографического анализа различают аналитическую, неаналитическую, препаративную и промышленную хроматографии.

Аналитическая хроматография предназначена для определения качественного и количественного состава исследуемых смесей. Хроматографическое определение состава смесей содержит два основных метода:

- метод выходной кривой, основанный на непрерывном определении свойства выходящего из колонки потока как функции времени или объема пропущенного вещества;
- метод слоя, в котором определяют изменение свойств смеси по длине сорбционного слоя.

Неаналитическая хроматография – метод исследования физико-химических характеристик веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основании параметров хроматографических зон.

Препаративная хроматография применяется для выделения небольших количеств чистых компонентов в лабораторных условиях.

Промышленная хроматография используется для получения чистых веществ в значительных количествах.

Приведённая классификация не является исчерпывающей. Например, в газовой хроматографии широко используются комплексные (гибридные) методы. Наиболее важными являются **реакционная (реакторная) газовая хроматография** (сочетание химических превращений и хроматографического процесса) и **хромато-масс-спектрометрия** (с получением полных или частичных масс-спектров для каждого из компонентов исследуемой смеси).

Настоящее пособие посвящено газовой хроматографии, поэтому кратко отметим особенности этого метода. Достоинствами газовой хроматографии являются:

- 1) возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;
- 2) возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твёрдых тел;
- 3) высокую чёткость разделения и быстроту процесса, обусловленную низкой вязкостью подвижной фазы;
- 4) возможность использования микропроб и автоматической записи полученных результатов, обусловленную наличием высокочувствительных и малоинерционных приборов для определения свойств элюата;
- 5) возможность анализа широкого круга объектов – от лёгких газов до высокомолекулярных органических соединений и некоторых металлов;
- 6) возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе.

1.3. Теоретические основы хроматографии

Известно несколько теорий для объяснения происходящих при хроматографии явлений. Существенное значение для расчёта длины колонок, положения и формы пиков, для выбора оптимальных условий процесса имеют два подхода – **теория теоретических тарелок (ТТТ) и кинетическая теория**.

В методе **теоретических тарелок** Мартина и Синджа хроматографическая колонка мысленно представляется в виде ряда узких соприкасающихся слоёв – элементарных участков – «тарелок». Предполагается, что в каждой тарелке очень быстро устанавливается равновесие между подвижной фазой (ПФ) и неподвижной фазой (НФ). Каждая новая партия газаносителя вызывает смещение этого равновесия, часть вещества переносится на новую тарелку, на которой снова устанавливается равновесное распределение и происходит перенос вещества на последующую тарелку. Чем больше таких равновесий, тем эффективнее разделение. Для оценки эффективности колонки используют такие понятия как «высота, эквивалентная теоретической тарелке» (ВЭТТ) и количество теоретических тарелок n : эффективность колонки тем выше, чем меньше высота, эквивалентная теоретической тарелке, и больше число теоретических тарелок. Теория теоретических тарелок (ТТТ), хотя и содержит ряд расчётных уравнений, по существу формальна, так как основана на допущении ступенчатого характера хроматографического процесса. Реальный процесс протекает непрерывно. Эти факторы привели к появлению **кинетической теории**, учитывающей скорость миграции вещества, диффузию и т. п.

Кинетическая теория основана на скорости миграции вещества в колонке, которая определяется соотношением времени, проводимого молекулой в подвижной (ПФ) и неподвижной (НФ) фазах. Эффективность колонки в кинетической теории связывают с кинетиче-

ским параметром – временем удерживания: чем больше время удерживания, тем эффективнее колонка.

Совпадение формы хроматографического максимума с гауссовой кривой становится объяснимым с позиций кинетической теории. Гауссовой кривой в статистике описывают частоту (вероятность) появления отклонений случайного характера измеряемой величины от её среднего значения при большом числе повторных измерений. Величина скорости молекул, движущихся по хроматографической колонке, тоже носит статистический характер. Двигаясь хаотически, молекулы на своём пути претерпевают множество случайных столкновений, поэтому одни молекулы будут продвигаться быстрее, чем другие. Границы хроматографической зоны при этом расширяются. Отклонения от среднего значения скорости движения молекул в положительные и отрицательные значения приводят к распределению молекул в хроматографической зоне, описываемому гауссовой кривой.

На продвижение частиц влияет ряд факторов, которые искажают форму пиков и снижают эффективность колонки (структура неподвижной фазы, массообмен (скорость установления равновесия, диффузия молекул). Решая уравнения кинетической теории, учитывающие влияние различных факторов, можно определить оптимальную высоту, эквивалентную теоретической тарелке. Таким образом, кинетическая теория даёт основу для оптимизации хроматографического процесса.

2. ОСНОВНЫЕ УЗЛЫ ПРИБОРОВ И ГАЗ-НОСИТЕЛЬ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Хроматографы могут быть разной степени сложности, но всегда основными узлами хроматографической установки являются дозатор (система ввода пробы), хроматографическая колонка и детектор. Установка также содержит устройства для подачи газа – носителя или растворителя, для преобразования импульса детектора в соответствующий сигнал и некоторые другие.

2.1. Дозаторы

Основная функция **дозатора** – точный количественный отбор пробы и её введение в хроматографическую колонку, поэтому одно из основных требований, предъявляемых к дозатору – воспроизводимость размера пробы и постоянство условий её введения. Внутренняя поверхность дозатора не должна обладать каталитической или адсорбционной активностью по отношению к пробе. В качестве дозаторов в газовой хроматографии используют шприцы и микрошприцы.

2.2. Газ-носитель

Анализируемую пробу в виде смеси газов или жидкой смеси в паровом состоянии вводят в поток подвижной фазы (ПФ). Неподвижной фазой может быть или твёрдое вещество (газотвердофазная или газоадсорбционная хроматография – ГАХ), или жидкость, нанесённая на твёрдый инертный носитель или на внутреннюю поверхность капилляра (газожидкостная – ГЖХ или распределительная хроматография).

При выборе газа-носителя следует учитывать, что природа газа-носителя оказывает влияние как на характеристики разделения компонентов анализируемой смеси в хроматографической колонке, так и на параметры работы детектора. В этой связи не всегда оптимальный для данного детектора газ-носитель является наилучшим с точки зрения обеспе-

чения высокоэффективного разделения веществ анализируемой смеси, и наоборот. Исходя из этого определены следующие основные требования, предъявляемые к газу-носителю:

- газ-носитель должен способствовать обеспечению оптимального разделения компонентов смеси;
- газ-носитель должен обеспечить максимально высокую чувствительность детектора;
- газ-носитель должен характеризоваться химической инертностью по отношению к компонентам разделяемой смеси, наполнителю хроматографической колонки, материалу, из которого изготовлена колонка и подводящие газ магистрали;
- газ-носитель должен иметь достаточно высокую степень чистоты (99,9 -99,99 % основного компонента);
- газ-носитель должен существенно хуже удерживаться неподвижной фазой по сравнению с любым из разделяемых компонентов, поскольку только в этом случае выполняются условия элюентного анализа;
- газ-носитель должен иметь небольшую вязкость для поддержания минимального перепада давления в колонке, минимального значения разности давлений газа-носителя на входе в колонку и на выходе из нее;
- газ-носитель должен обеспечивать оптимальное значение коэффициентов диффузии разделяемых компонентов, способствующее минимальному размыванию полос;
- газ-носитель должен быть взрывобезопасен;
- газ-носитель должен быть достаточно дешев.

В практике газовой хроматографии в качестве газа-носителя чаще всего используются индивидуальные газы, газообразные соединения и смеси газообразных соединений: азот, водород, гелий, аргон, углекислый газ, воздух. Их основные характеристики приведены в табл.1.2.

Очистка газа-носителя.

Требования к степени чистоты газа-носителя определяют следующие факторы:

- требования применяемой системы детектирования;
- природа разделяемых компонентов;
- природа используемой неподвижной фазы;
- температурный режим процесса разделения;
- необходимая точность получения воспроизводимых величин параметров удерживания.

Основными примесями, мешающими выполнению газохроматографических разделений, являются вода, кислород, органические соединения. Обычным способом очистки газа-носителя от названных примесей является пропускание его через осушительную колонку, заполненную силикагелем, и колонки, заполненные молекулярными ситами и активированным углем. Для очистки гелия используют молекулярные сепараторы, мембраны или низкотемпературную очистку. Для удаления кислорода из газа-носителя чаще всего используют катализаторы, содержащие, например, медно-магнийсодержащий силикат.

Некоторые газы-носители используются в качестве вспомогательных газов в целях обеспечения функционирования некоторых типов детекторов. Например, водород и воздух – для работы детектора пламенно-ионизационного, кислород – для пламенно-фотометрического детектора, добавки кислорода к газу-носителю – для детектора электронного захвата, получение озона из кислорода – при использовании хемилюминесцентного детектора.

Иногда для подавления повышенной адсорбционной активности носителя используют добавки паров воды к газу-носителю.

Основные характеристики различных газов-носителей

Газ - носитель	Характеристика свойств
Азот	<i>преимущества</i> - высокая вязкость, обуславливающая низкие коэффициенты диффузии веществ в газовой фазе и, как следствие, малое размывание пиков; простота очистки; низкая стоимость; безопасность в работе
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность, близкая к легким углеводородам, обуславливающая низкую чувствительность детектора по теплопроводности и необходимость использования более дорогостоящих детекторов (пламенно-ионизационного и электронозахватного)
Водород	<i>преимущества</i> - высокая теплопроводность (обеспечивает высокую чувствительность детектора по теплопроводности); легко получается в чистом виде электролизом
	<i>недостатки</i> - низкая вязкость, и как следствие значительная диффузия, и размывание зон разделяемых веществ; взрывоопасность при утечке
Гелий	<i>преимущества</i> - теплопроводность близкая к водороду; безопасность в работе
	<i>недостатки</i> - высокая стоимость, обусловленная трудностями получения и очистки
Аргон	<i>преимущества</i> - доступный, не очень дорогой; используется для обеспечения работы ионизационных детекторов
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность
Углекислый газ	<i>преимущества</i> - доступный, дешевый; обеспечивает функционирование интегральных детекторов
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность
Воздух	<i>преимущества</i> - доступный, дешевый
	<i>недостатки</i> - низкая теплопроводность; наличие кислорода может приводить к изменению свойств неподвижной фазы и выходу из строя чувствительных элементов детектора по теплопроводности

2.3. Хроматографические колонки

Хроматографические колонки выполняют основную задачу – делят многокомпонентную анализируемую смесь на серию последовательно выходящих из колонки бинарных смесей и индивидуальный компонент - газ-носитель. По назначению хроматографические колонки подразделяются на *аналитические, препаративные и предколонки*.

Главная задача *аналитической* хроматографической колонки - разделить многокомпонентную смесь на серию бинарных смесей компонент-газ-носитель, для которых уже может быть применен прибор, регистрирующий состав этой смеси и позволяющий установить качественный состав анализируемой смеси и количественное содержание каждого из компонентов.

Препаративные хроматографические колонки предназначены для получения в чистом виде необходимых количеств тех или иных компонентов вводимой пробы. *Предколонки* позволяют решить задачу предварительного концентрирования компонентов пробы из доста-

точно больших объемов для последующего их разделения или решить задачу извлечения из объема анализируемой пробы мешающих разделению компонентов.

Аналитические колонки в зависимости от величины внутреннего диаметра, способа размещения неподвижной фазы и соответственно организации внутреннего пространства подразделяются следующим образом:

- насадочные колонки, характеризующиеся величиной внутреннего диаметра 2 – 5 мм;
- микронасадочные колонки с величиной внутреннего диаметра 1.0 – 2.0 мм;
- макрокапиллярные колонки с величиной внутреннего диаметра 0.3 – 0.5 мм;
- микрокапиллярные колонки с величиной внутреннего диаметра 0.10 – 0.25 мм.

Для капиллярных колонок существует дополнительная классификация. Материал колонки должен соответствовать следующим требованиям:

- материал колонки не должен быть химически активным или действовать каталитически по отношению к неподвижной фазе и разделяемым компонентам;
- должен обеспечивать возможность изготовления колонок необходимой формы;
- должен выдерживать нагревание до нужной температуры.

Из *насадочных* колонок наиболее удобны в изготовлении и эксплуатации металлические колонки из нержавеющей стали, меди, алюминия. При этом необходимо учитывать, что медь реагирует с ацетиленовыми углеводородами, катализирует разложение спиртов. Алюминиевые колонки, в свою очередь, непригодны для заполнения молекулярными ситами. Разделение хелатов металлов следует производить в основном на колонках из боросиликатного стекла. Длина насадочных колонок обычно от 1 до 3 м, реже до 10 м. Форма колонок – прямая, U-образная, W-образная, спиральная. Длина и форма насадочных колонок определяется, как правило, размерами термостата колонок.

При изготовлении спиральных колонок следует учитывать, что диаметр витка спирали не должен быть чрезмерно маленьким, так как длина пути газа по внешней и внутренней поверхности трубки будет существенно различаться, и это вызывает дополнительное размывание зоны. Обычно отношение радиуса спирали к радиусу колонки составляет величину порядка 80. Промежуточное положение между насадочными и капиллярными колонками занимают микронасадочные колонки. Они появились в 1962 году в результате попытки сочетать достоинства насадочных и капиллярных колонок.

Капиллярные колонки изготавливают преимущественно из стекла, так как стекло обладает наименьшей адсорбционной и каталитической активностью. Колонки, изготовленные из меди, нержавеющей стали, применяют в основном для анализа углеводородов. С 1977 года широко применяются капиллярные колонки из кварца. Их преимущество заключается в низком содержании оксидов металлов: щелочных, алюминия, железа, бора. Оксиды способны легко взаимодействовать с молекулами – донорами электронов, сильные основания (например, амины) могут хемосорбироваться и вообще не выходить из колонки. Для придания капиллярным колонкам дополнительной прочности их внешняя поверхность покрывается лаком специального состава.

Второй класс хроматографических колонок составляют *препаративные* колонки. Вследствие своего назначения – получения достаточно больших количеств особо чистых веществ – хроматографические колонки этого класса характеризуются величиной внутреннего диаметра от 10 мм и более, длиной от одного до нескольких десятков метров. Основным материалом для их изготовления – нержавеющей сталь.

Хроматографические колонки третьей группы (*предколонки*) изготавливаются из материалов и имеют характеристики, отвечающие их назначению в каждом конкретном случае.

2.4. Детекторы и регистраторы

Для получения выходной хроматографической кривой применяют **детекторы и регистраторы**. Детектор (определитель, анализатор) реагирует на какое-либо свойство газа - носителя и анализируемых веществ. Детекторы подразделяют на дифференциальные (передают мгновенное значение некоторой характеристики) и интегральные (суммируют количество вещества за определенный промежуток времени). Наиболее распространенными дифференциальными детекторами являются **детекторы по теплопроводности (ДТП) - катарометры и пламенно - ионизационные детекторы (ПИД)**.

Принцип действия **ДТП** или **катарометра** основан на регистрации изменений температуры нагретых термочувствительных элементов в зависимости от теплопроводности окружающего газа, которая зависит от его состава. ДТП измеряет различие в теплопроводности чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с веществом, выходящим из хроматографической колонки. ДТП обладает чувствительностью ко всем соединениям, теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя. Наибольшая чувствительность может быть получена в случае, когда теплопроводность анализируемого вещества сильно отличается от теплопроводности газа-носителя. В качестве газа-носителя обычно применяется гелий, аргон, азот.

При работе катарометра измеряется сопротивление нагретой платиновой или вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Сопротивление меняется так же, как распределено вещество в хроматографической зоне, т.е. по закону Гаусса, графическим изображением которого является симметричная колоколообразная кривая (пик). Зависимость $R = f(c)$ преобразуется электрической схемой катарометра в электрический аналитический сигнал, который выводится на **регистратор**, выписывающий зависимость в виде хроматограммы. В качестве регистратора используют самопишущий потенциометр, а в современных приборах – персональный компьютер.

Принцип действия **пламенно-ионизационного детектора (ПИД)** основан на изменении температуры, а следовательно, и фонового тока водородного пламени горелки при попадании в него органических веществ. Фоновый ток самого водородного пламени чрезвычайно мал. Органические вещества, сгорая в водородном пламени, вызывают протекание тока между коллекторным электродом и горелкой детектора, к которой приложено напряжение. Протекающий ток пропорционален количеству органического вещества, сгоревшего в пламени детектора. Детектор обладает малой инерционностью и малым рабочим объемом.

Такие детекторы позволяют обнаруживать до 10^{-12} г вещества. Высокая чувствительность этого типа детекторов обусловила их широкое применение при обнаружении органических соединений. Чувствительность этих приборов резко падает при работе с аммиаком, сероводородом, оксидами серы, кислородом, азотом и т.д.

Применяют и **другие типы детекторов**:

- детектор термохимический (ДТХ) предназначен для детектирования горючих газов и кислорода, в частности водорода в гелии и кислорода в аргоне; его принцип действия основан на измерении теплового эффекта каталитического сжигания пробы на поверхности платиновой нити;

- термоионный детектор (ТИД) предназначен для селективного определения фосфор- и азотсодержащих органических соединений; его работа основана на том, что при внесении в водородное пламя пламенно-ионизационного детектора паров соли щелочного металла степень ионизации фосфор- и азотсодержащих соединений повышается; по сравнению с ПИД, чувствительность ТИД для азотсодержащих соединений выше в 50-100 раз, для фосфорсодержащих соединений – в 500-1000 раз и более;

- пламенно-фотометрический детектор (ПФД) является селективным к серосодержащим соединениям (394 нм) и фосфорсодержащим соединениям (526 нм); его принцип действия основан на возбуждении молекул анализируемых соединений в обогащенном водоро-

дом пламени и регистрации фотонов определенной длины волны при переходе молекул в основное состояние;

- фотоионизационный детектор (ФИД) относится к неразрушающим концентрационным детекторам ионизационного типа; его действие основано на эффекте фотоионизации молекул вещества пробы потоком ультрафиолетового излучения и последующей регистрацией тока; источником ультрафиолетового излучения служит газоразрядная лампа с криптоновым наполнением; регистрация ионного тока происходит в ионизационной камере.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

3.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1

Определить массовую долю компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент смеси	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S, \text{мм}^2$	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение:

расчёты проводим по методу внутренней нормализации, согласно которому

$$\omega_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i^n S_i k_i} \cdot 100\%$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %;

$S, \text{мм}^2$ – площадь пика i -ого компонента;

k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к i -му компоненту.

Найдём приведённую суммарную площадь пиков

$$\sum_i^n S_i k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна

$$\omega(\text{пропана}) = \frac{175 \cdot 0,68}{412,4} \cdot 100\% = 28,6\%.$$

Аналогично находим массовые доли $\omega(\%)$ остальных компонентов смеси:

$\omega(\text{бутана}) = 33,46\%$, $\omega(\text{пентана}) = 30,46\%$, $\omega(\text{циклогексана}) = 7,22\%$.

При выполнении анализа по методу внутреннего стандарта расчёт проводят по формуле

$$\omega = \frac{S_i k_i}{S_{\text{ст}} k_{\text{ст}}} R \cdot 100\%,$$

где $S_{\text{ст}}$ – площадь пика вещества, введённого в качестве внутреннего стандарта;

$k_{\text{ст}}$ – его поправочный коэффициент;

R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Пример 2

Ширина основания хроматографического пика (μ) метанола составляет 16 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика метанола (l) составляет 8 см. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки.

Решение:

число теоретических тарелок вычисляем по формуле

$$n = 16 \left(\frac{l}{\mu} \right)^2$$

Подставляем числовые значения и получаем:

$$n = 16 \left(\frac{80}{16} \right)^2 = 400.$$

Пример 3

Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050М ZnSO_4 . Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,0 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентрации (моль/л): 1 - 0,008; 2 - 0,029; 3 - 0,038; 4 - 0,050; 5 - 0,050.

Определить полную динамическую ёмкость (моль/г) катионита.

Решение:

вычисляем количество эквивалента Zn^{2+} , поглощённое катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной $M(1/2 \text{Zn}^{2+})$:

$$1. \frac{(0,050 - 0,0080) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль } \left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} \right)$$

$$2. \frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,10 \text{ ммоль } \left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} \right)$$

$$3. \frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль } \left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} \right)$$

$$4, 5. \quad 0 \text{ ммоль } \left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} \right)$$

Всего в пяти порциях раствора поглощено:

$$4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50 \text{ ммоль } (1/2 \text{Zn}^{2+})$$

Отсюда динамическая ёмкость катионита для ионов цинка равна:

$$k = \frac{7,50}{5} = 1,50 \text{ ммоль } \left(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} \right) \text{ г.}$$

3.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную m (г) катионита, пропустили V (мл) раствора CoSO_4 с концентрацией $C_{\text{нач}}$. Полная динамическая ёмкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль/г (молярная масса эквивалента равна $M(1/2 \text{Co}^{2+})$). Получили следующие данные:

Вариант	1	2	3
V, мл	200	250	500
m, г	5,0	5,0	10,0
C _{нач.} , моль/л	0,050	0,050	0,100

2. К V (мл) 0,05Н Me(NO₃)₂ (f = 1/2) прибавили m, г катионита в H⁺ форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до C'. Определить статическую обменную ёмкость (моль/г) катиона, принимая молярную массу эквивалента M (1/2 Me²⁺):

Вариант	V, мл	Me ²⁺	m, г	C', моль/л
1	50	Cd	3	0,003
2	75	Ni	5	0,008
3	100	Zn	10	0,006

3. При распределительной хроматографии отбирались фракции по 10 мл. Распределение вещества было следующим:

№ фракции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C, (мг/мл)	0,1	0,2	3,0	0,2	0,18	0,2	0,3	1,7	5,0	1,7	0,3	0,2

Рассчитать содержание (%) каждого компонента в веществе.

4. Рассчитать число теоретических тарелок (ЧТТ) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) для колонки 30 см, если при хроматографировании вещества расстояние от старта до максимума пика равняется 5 см, а ширина пика 0,5 см.

5. Цис-1,2-дихлорэтилен в винилиденхлориде определили методом газовой хроматографии, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

S _x /S _т	0,72	0,90	1,08	1,28
ω, %	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитать массовую долю (%) цис-1,2-дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного вещества (принять k = 1):

Вариант	Пик цис-1,2-дихлорэтилен		Пик толуола	
	основание	высота	основание	высота
1	18	35	15	52
2	14	42	18	45
3	12	60	15	50

6. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этиленбензола в качестве внутреннего стандарта.

Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Взято		$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	k	$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	k
	$m_{\text{толуола}}, \text{г}$	$m_{\text{этилбензола}}, \text{г}$				
1	12,75	1.25	307	1,01	352	1,02
2	15,26	1.09	108	0,79	158	0,82
3	25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

7. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
Газ	$S, \text{мм}^2$	k	Газ	$S, \text{мм}^2$	k	Газ	$S, \text{мм}^2$	k
Бензол	20,6	0,78	<i>О</i> -Ксилол	16,7	0,84	Бензол	85	1,0
Толуол	22,9	0,79	<i>м</i> - Ксилол	20,3	0,81	Гексан	27	1,1
Этилбензол	30,5	0,82	<i>п</i> - Ксилол	8.5	0,81	Пропилен	34	1,1
Кумол	16,7	0,84	Этилбензол	30,4	0,82	Этанол	11	1,8

8. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурфурола}}$ сравнивали с площадью пика *о*-ксилола $S_{\text{ксилола}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25 % фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

Вариант	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$
1	11	25	18,5	22
2	15	28	19,5	24
3	21	35	25	32

9. Для определения углеродсодержащих примесей в сере навеску серы массой m (г) обработали кислородом при 800°C , полученный углекислый газ CO_2 пропустили через хроматографическую колонку и определили площадь пика S_x на хроматограмме.

На основе результатов анализа стандартных растворов рассчитали градуировочный коэффициент $K_{\text{CO}_2} = 1,01 \cdot 10^{-6}$ моль/ мм^2 . Определить массовую долю углерода в сере по следующим данным:

Вариант	1	2	3
$m, \text{г}$	10,0	5,0	1,0
$S_x, \text{мм}^2$	866	4660	82,5

10. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m, мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h, мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислите массовую долю (%) этилового спирта.

3.3. Контрольные вопросы

1. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
2. Какие способы применяют для определения эффективности хроматографических разделений?
3. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов газовой хроматографии?
4. Какие устройства используют в качестве дозаторов?
5. Что представляют собой: а) дифференциальные детекторы; б) интегральные детекторы?
6. Каков принцип работы дифференциальных детекторов: а) катарометра; б) термохимического; в) ионизационного (или пламенно-ионизационного); г) селективного (термоионного).
7. Дать определения следующих понятий: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) приведённый удерживаемый объём; г) общий удерживаемый объём.
8. Что такое коэффициент селективности работы колонки? Какова условие количественного разделения двух компонентов смеси?
9. Коэффициент распределения K для вещества А в данной хроматографической колонке больше, чем для вещества В. Какое вещество выйдет из колонки первым?
10. В чём сущность количественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объёма?

4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа № 1.

Определение содержания легких углеводов хроматографическим методом

1. Цели работы

- 1) Ознакомиться с устройством и принципом действия хроматографического комплекса «Хроматэк Кристалл 5000».
- 2) Определить содержание легких углеводов в смеси газохроматографическим методом.

2. Теоретическая часть

Хроматография – это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (часто его называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением. Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стацио-

нарной фазы. Ее обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени, взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки. Таким образом, происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов.

Существуют различные классификации хроматографических методов. Одной из самых распространенных является классификация по физической природе неподвижной и подвижной фаз: *жидкостная хроматография* (ЖХ) (если подвижная фаза жидкая) и *газовая хроматография* (ГХ) (если подвижная фаза газообразная).

В ГХ подвижной фазой служит инертный газ (*газ-носитель*), протекающий через неподвижную фазу, имеющую большую поверхность. В качестве подвижной фазы можно использовать водород, гелий, азот, аргон и углекислый газ. Наиболее часто используют азот, как более доступный и дешевый. Газ-носитель обеспечивает перенос разделяемых компонентов по хроматографической колонке и не взаимодействует ни с разделяемыми веществами, ни с неподвижной фазой.

Разделение в ГХ системах достигается за счет многократно повторяющегося процесса распределения компонентов смеси между движущейся газовой фазой и неподвижной твердой или жидкой фазой, нанесенной на инертный носитель. Процесс разделения основан на различии в растворимости и летучести анализируемых компонентов. Быстрее через хроматографическую колонку движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть при данной температуре больше. Данным методом могут быть проанализированы не только газообразные, но и жидкие и твердые вещества. Их анализ возможен при нагревании, что необходимо для преведения веществ в газообразное состояние.

Достоинствами ГХ являются:

- сравнительная простота аппаратного оформления;
- широкие границы применимости (можно определять соединения, для которых достигается давление насыщенного пара 0,001-1 мм рт.ст.);
- возможность определения с высокой точностью малых количеств газов органических соединений с высокой точностью;
- быстрота анализа;
- широкий выбор сорбентов и неподвижных фаз;
- высокая гибкость изменения условий разделения;
- возможность осуществления химических реакций в хроматографической колонке или детекторе, что расширяет круг анализируемых соединений (реакционная газовая хроматография).

3. Устройство газового хроматографа

Основными системами любого газового хроматографа являются колонка и детектор. Хроматографическая колонка разделяет, а детектор количественно определяет компоненты проходящей через неё газовой смеси. На рис. 1 представлена общая схема газового хроматографа.

Источник газа-носителя — баллон со сжатым или сжиженным газом, который обычно находится под большим давлением (до 150 атмосфер). Чаще всего при хроматографии используют гелий, азот, водород, аргон.

Регулятор расхода газа предназначен для контроля расхода газа в системе, а также поддержки необходимого давления газа на входе в систему. Обычно в качестве регулятора расхода газа используются редуктор или дроссель.

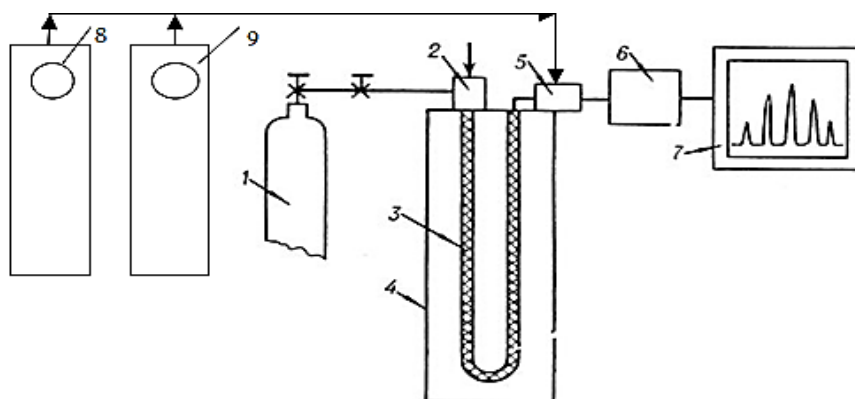


Рис. 1. Схема газового хроматографа: 1 — источник газа-носителя; 2 — устройство для ввода пробы в хроматографическую колонку; 3 — хроматографическая колонка; 4 — термостат; 5 — детектор; 6 — преобразователь сигналов; 7 — регистратор; 8- генератор водорода; 9- компрессор.

Устройство ввода пробы предназначено для подачи пробы анализируемой смеси в хроматографическую колонку. В том случае, если хроматограф предназначен для анализа жидких проб, устройство ввода проб совмещается с испарителем.

Проба вводится в испаритель при помощи микрошприца, путём прокалывания эластичной прокладки. Испаритель обычно нагрет до температуры, превышающей температуру самой колонки на 50 °С. Объём вводимой пробы — несколько микролитров.

Колонка представляет собой сосуд, длина которого, значительно больше диаметра. Для газовой хроматографии используют 2 типа колонок — капиллярные и насадочные. Насадочные колонки имеют внешний диаметр от 2 до 4 мм и длину от 1 до 5 метров.

Термостат служит для поддержания заданной температуры в колонке.

Детектор предназначен для непрерывного измерения концентрации веществ на выходе из хроматографической колонки. В лабораторной работе используется пламенно-ионизационный детектор (ПИД). ПИД реагирует практически на все углеводородные соединения, поэтому он является одним из самых распространённых детекторов. Схема ПИД представлена на рис. 2.

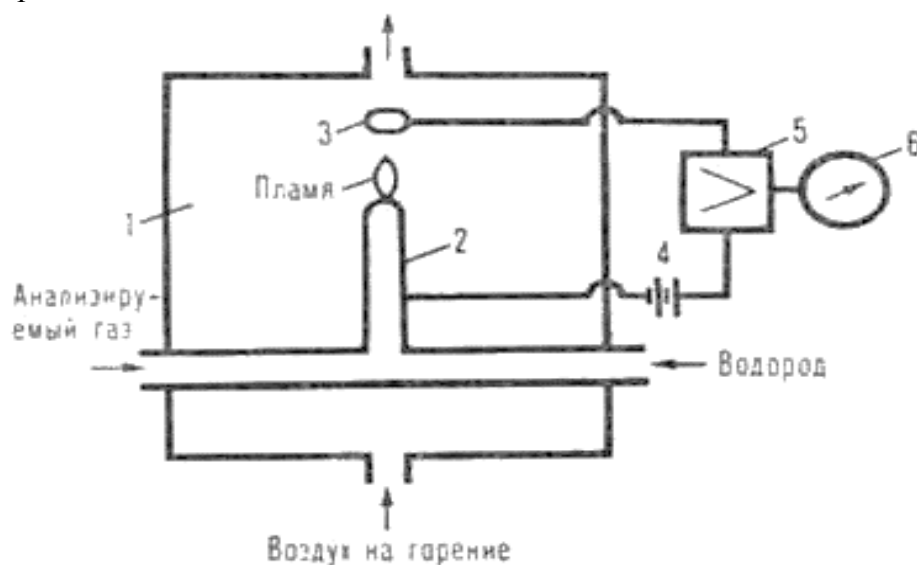


Рис. 2. Схема ПИД: 1-ионизационная камера; 2-горелка; 3-коллекторный электрод; 4-источник напряжения; 5-усилитель; 6-вторичный прибор.

Принцип его действия основан на ионизации молекул анализируемых органических соединений в водородном пламени с последующим измерением ионного тока. Сигнал детектора прямо пропорционален количеству анализируемого вещества, поступающего в него в единицу времени.

Для работы пламенно-ионизационного детектора необходимы следующие газы: водород, который смешивается с элюатом и сгорающий при выходе из горелки, и воздух, обеспечивающий горение водорода.

Генератор водорода и компрессор служат для питания ПИД хроматографа вспомогательными газами: водородом и воздухом.

В хроматографической колонке осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты за счет процессов сорбции и десорбции веществ на неподвижной фазе. При этом слабо сорбируемые вещества будут переноситься подвижной фазой по колонке с большей скоростью и наоборот.

Из колонки разделенные компоненты смеси попадают в детектор. Детектор регистрирует присутствие веществ, отличающихся по физическим или физико-химическим свойствам от газа-носителя, и преобразует возникающие изменения в электрический сигнал. Далее происходит усиление и аналого-цифровое преобразование полученного сигнала. Регистрирующий прибор (компьютер или самописец) строит график зависимости сигнала детектора, называемый хроматограммой (рис. 3).

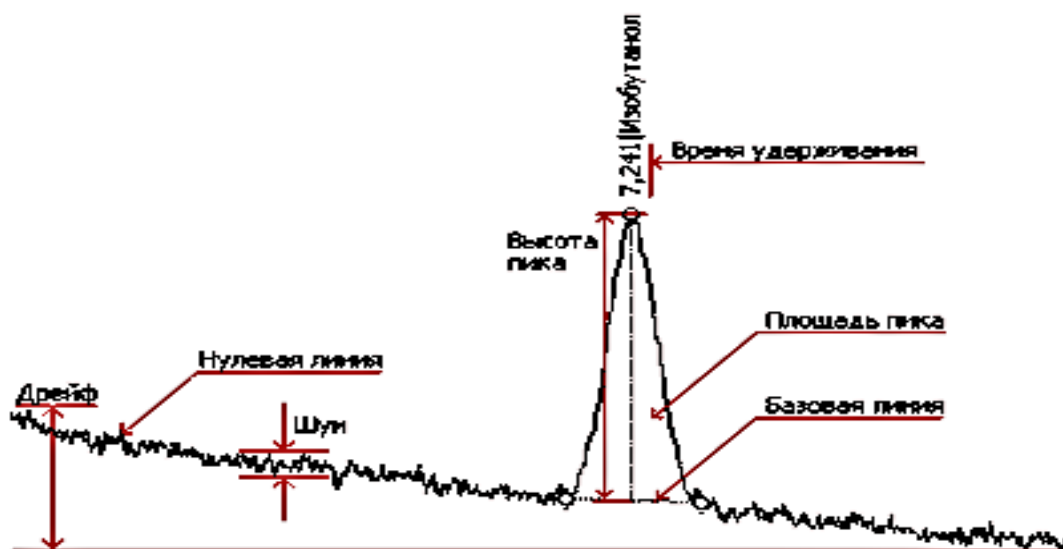


Рис. 3. Структура хроматограммы

Прохождение в детекторе газа-носителя без пробы на хроматограмме отражается фоновым сигналом детектора, который называется нулевой линией. Нулевая линия имеет высокочастотные колебания – шум. Изменение сигнала нулевой линии детектора во времени называется дрейфом.

При прохождении через детектор анализируемого компонента происходит отклонение уровня сигнала детектора от нулевой линии. Это отклонение отображается на хроматограмме в виде пика. Пик на хроматограмме имеет следующие характеристики:

Время удерживания. Время от начала анализа до выхода максимума пика. Время удерживания – качественная характеристика анализируемого компонента, площадь и высота – количественные характеристики.

Площадь. Область, ограниченная профилем пика и базовой линией.

Высота. Расстояние от вершины пика до базовой линии.

На основании полученных фигур оцениваются: время удерживания, площадь и высота (рис. 4).

В некоторых случаях необходимо знать ширину пика, которая измеряется у его основания и совпадает с длиной базовой линии. Используется также понятие ширина пика на половине его высоты (например, для расчета эффективности колонки).

Корректность разметки пиков оказывает большое влияние на правильность результатов количественного анализа.

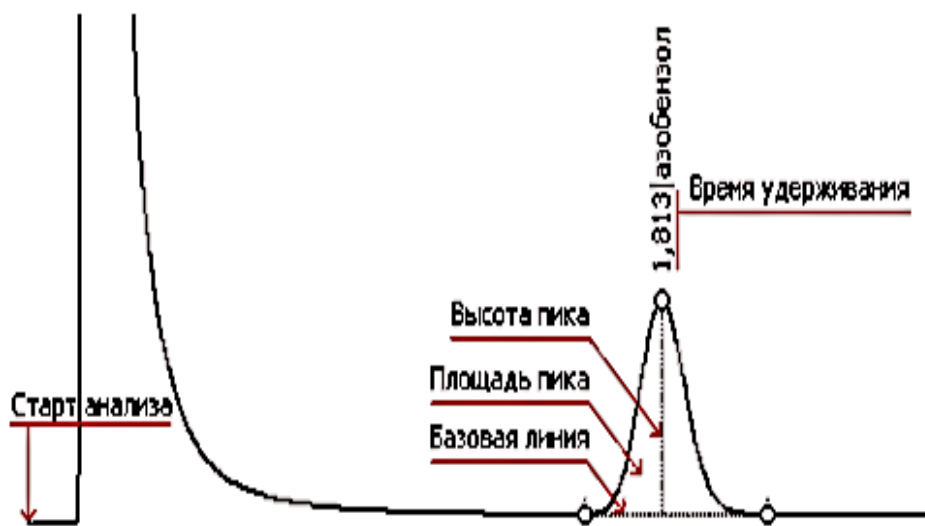


Рис.4. Разметка пика

Для капиллярной колонки характерны узкие пики, для насадочной – широкие. Поэтому для разметки пиков компонентов, разделенных на капиллярных и насадочных колонках обычно применяются различные наборы значений параметров интегрирования (рис. 5).

Для достижения желаемого результата необходимо варьировать параметры интегрирования.

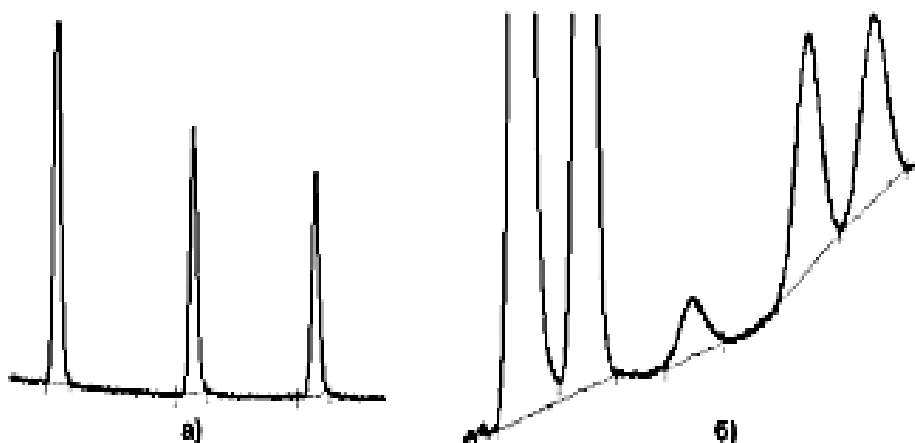


Рис. 5. Пики, полученные при работе с колонкой: а) капиллярной, б) насадочной

Идентификация пиков на хроматограмме

Идентификация – отнесение пиков на хроматограмме к тому или иному компоненту из списка. При этом производится сравнение рассчитанных параметров удерживания всех обнаруженных на хроматограмме пиков с информацией, хранящейся в таблице компонентов.

Составляется список всех возможных пар (пик – компонент), для пиков попадающих в окно поиска компонентов. Таким образом, в построенном списке один пик может претендовать на несколько компонентов и наоборот.

Составленный список сортируется по удовлетворению критерия выбора пика в окне компонента. Критерии сортировки: близость по шкале времени или индекса. Этот критерий, а так же приоритетность идентификации опорных и обычных пиков задается в диалоге **Идентификация** последовательности операций **Расчет хроматограммы**.

Из отсортированного списка пар идентифицируются **опорные** пики. Компонент считается идентифицированным, если в списке пар присутствуют одноименные подтверждающие для него компоненты. При отсутствии пиков-претендентов для подтверждающих компонентов, идентификация пика не производится. После идентификации опорных пиков пересчитываются ожидаемые параметры удерживания (время, индекс) для обычных и всех прочих пиков.

Наиболее простой способ идентификации – сравнение времени удерживания анализируемого компонента с временем удерживания известного соединения при строго заданных условиях анализа. Для проведения идентификации пика по времени удерживания в таблице компонентов используются следующие поля:

- название компонента;
- время удерживания;
- окно поиска по времени, %.

Окно поиска – границы области, в которой будет осуществляться поиск пика, как в положительную, так и в отрицательную сторону от заданного в таблице параметра удерживания.

На хроматограмме пик присваивается тому компоненту, заданное время удерживания которого наиболее близко к реальному времени пика.

4. Экспериментальная часть

4.1. Основное оборудование

В работе используется хроматографический комплекс «Хроматэк кристалл 5000» (рис. 6), включающий:

- пламенно-ионизационный детектор;
- колонку хроматографическую насадочную из нержавеющей стали длиной 5 м, внутренним диаметром 3 мм, внутренняя составляющая колонки 10% ПЭГ 1000 Сфорохром;
- программное обеспечение (ПО) «Хроматэк Аналитик» для сбора и обработки хроматографической информации, поступающей с хроматографа.

ПО «Хроматэк Аналитик» позволяет:

- осуществлять автоматизированный сбор и хранение хроматографической информации;
- выполнять обработку хроматографической информации с выдачей результатов анализов;
- оформлять отчеты по выполненным анализам в соответствии с требованиями пользователя;

- преобразовывать хроматографические данные в различные файловые форматы для использования этих данных в программах других производителей;
- выполнять различные узкоспециализированные расчеты по конкретным аналитическим задачам.

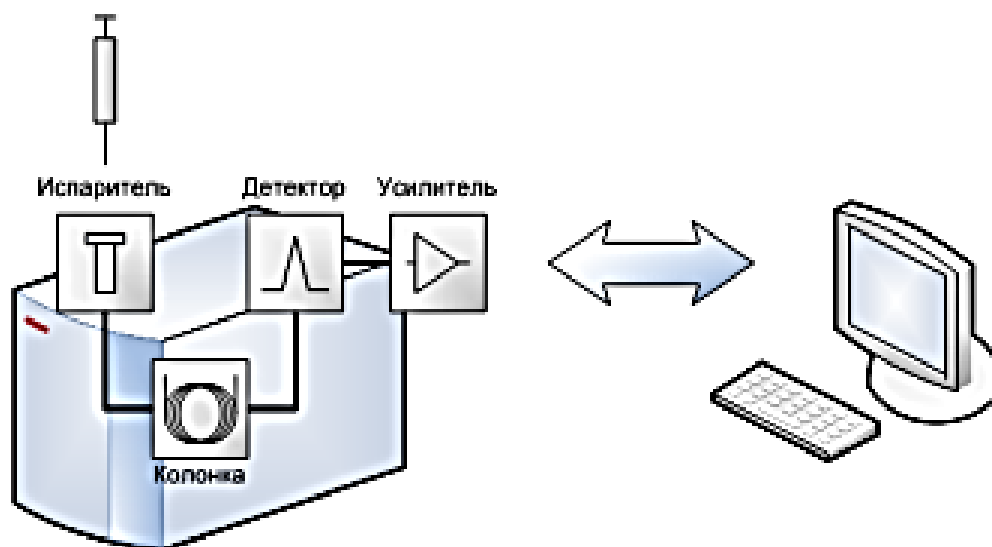


Рис. 6. Принципиальная схема «Хроматэк кристалл 5000»

4.2. Материалы

В работе для проведения хроматографического анализа используются легкие углеводороды – октан, толуол, бензол и ундекан. Для идентификации пиков используют:

- стандартные смеси:
 - 40% октан+60% толуол;
 - 20% бензол + 80% ундекан;
- исследуемый образец, содержащий октан, толуол, бензол и ундекан произвольного состава (задаётся преподавателем);
- шприц вместимостью 10 мкл с ценой деления 0,1 мкл;
- ацетон для промывки микрошприца.

4.3. Подготовка к анализу

4.3.1. Включить и подготовить к работе хроматограф, генератор водорода, компрессор, баллон для подачи газа-носителя (азот) в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

4.3.2. Для запуска соединения выполнить двойной щелчок мышью на ярлыке соединения, расположенном на рабочем столе. Программа *Панель управления* подключится к хроматографу, после чего будет запущена программа *Хроматэк Аналитик 2.6*. (рис.7.)

После загрузки программы *Хроматэк Аналитик 2.6* в меню **Метод** выберите команду – **Запустить метод** или на боковой панели инструментов нажмите соответствующую кнопку (рис. 8, 9, 10).

«Запустить метод»

Настроить параметры режима хроматографа в соответствии с табл. 1. Прибор будет готов к работе после того, как на хроматографе загорится зеленый сигнал «ГОТОВНОСТЬ».

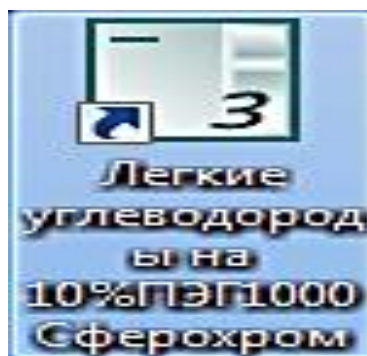


Рис. 7. Запуск соединения с хроматографом

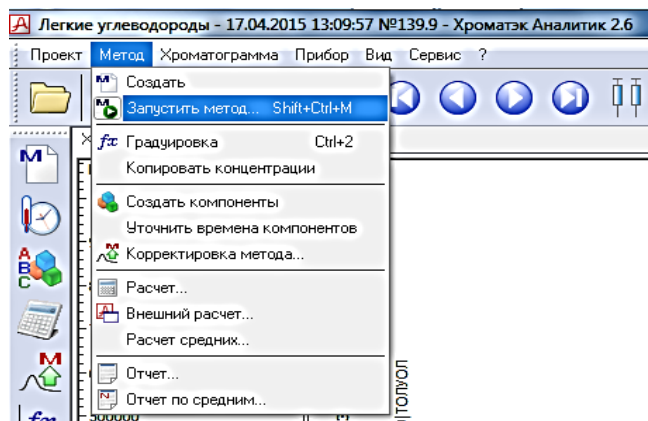


Рис.8. Выбор команды

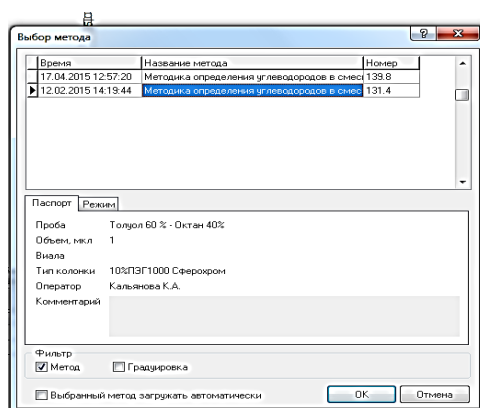


Рис.9. Запуск метода

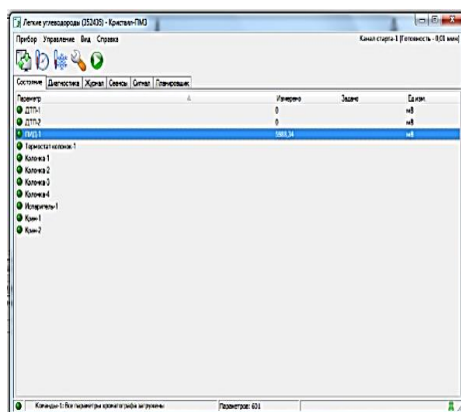


Рис.10. Хроматограф в состоянии готовности

Режим работы хроматографа

Параметр	Значение параметра
Канал старта	15 минут
ПИД	Температура [150°C] Расход водорода [25 мл/мин] Расход воздуха [250 мл/мин]
Термостат колонок	Температура [85°C]
Колонка «10% ПЭГ 100 Сфорохром»	Расход [30 мл/мин] Газ-носитель Азот
Испаритель	Температура [120°C]

4.3.3. Подготовить микрошприц для набора пробы. Для этого необходимо его промыть ацетоном и исследуемой жидкостью (не менее двух раз каждым). Затем «продуть» шприц воздухом подсоединив его к специальной трубке для «продувания», которая прикреплена к компрессору (продолжительность операции 2 минуты).

4.3.4. Отобрать пробу испытуемого образца объемом 0,5 мкл в микрошприц.

Примечание: При образовании пузырьков воздуха в микрошприце при отборе пробы необходимо их удалить. Для этого шприц держать вертикально иглой вверх, на кончик шприца аккуратно надеть резиновую прокладку и слегка надавить на поршень шприца до полного удаления воздуха из пробы.

4.4. Проведение испытания

Последовательно провести хроматографический анализ стандартных проб для идентификации пиков, а затем два параллельных испытания (для расчета погрешности испытания) исследуемой смеси неизвестного состава (задается преподавателем).

4.4.1. Подготовленную пробу испытуемого образца объемом 0,5 мкл ввести в испаритель.

4.4.2. Включить «Старт» и провести анализ в течение 20 минут. По мере проведения анализа на экране будет строиться хроматограмма. При старте анализа на экране появляется паспорт хроматограммы. Поля паспорта помимо обязательной информации могут содержать и дополнительную, такую как фамилия оператора, описание колонки, различные комментарии (рис. 11).

По номеру группы происходит объединение хроматограмм для расчета средних значений и сходимости. Поэтому хроматограммы являющиеся параллельными измерениями одной пробы, должны иметь одинаковый номер группы. При необходимости номер хроматограммы и группы можно скорректировать вручную (рис. 12).

По окончании анализа хроматограф автоматически перейдет в режим **Подготовка** и на экране монитора будет видна вся хроматограмма. Далее необходимо провести идентификацию пиков методом сравнения времени удерживания анализируемого компонента с временем удерживания известного соединения при строго заданных условиях анализа.

Для этого рекомендуется оценить разметки пиков, величину и характер шумов нулевой линии.

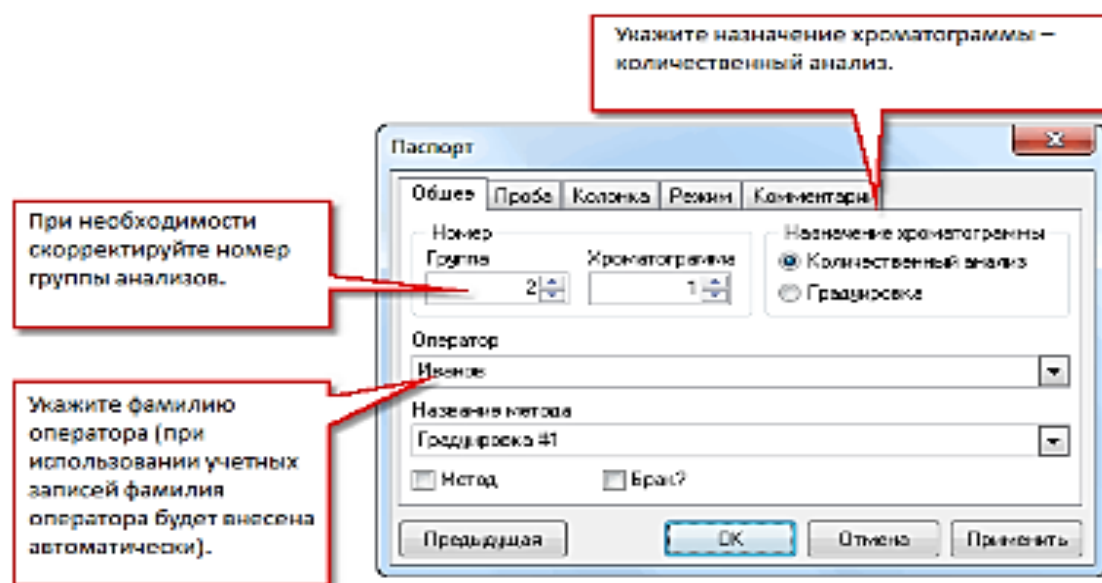


Рис.11. Паспорт хроматограммы

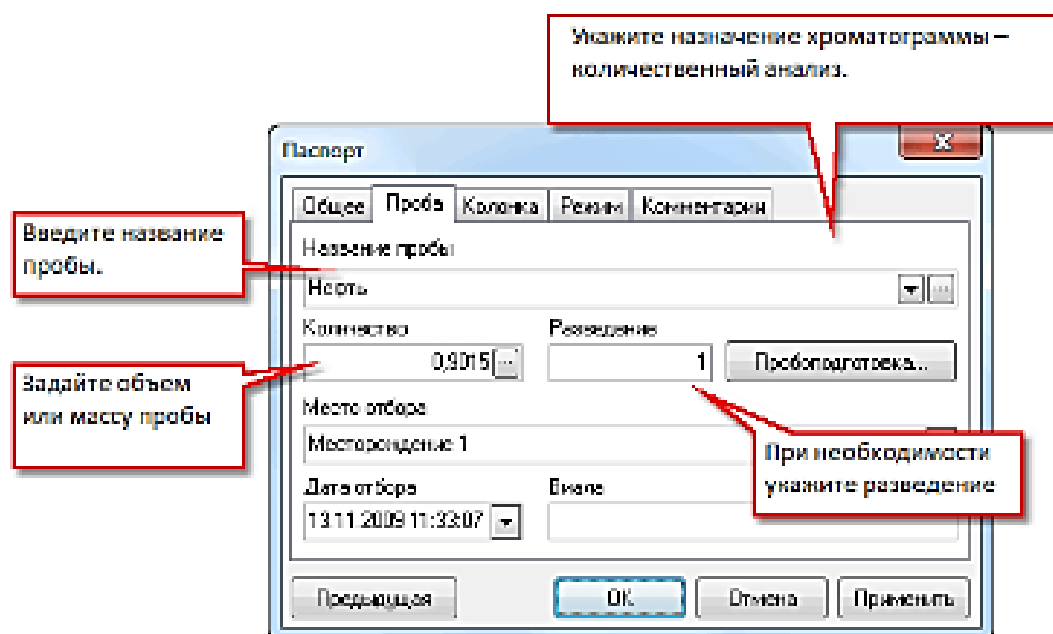


Рис. 12. Корректировка паспорта хроматограммы вручную

По умолчанию автоматически устанавливается масштаб, при котором видна вся хроматограмма. Для того чтобы оценить характер хроматограммы у подножия пиков, необходимо воспользоваться операциями масштабирования, которые выполняются с помощью мыши и клавиатуры.

Для того чтобы увеличить участок хроматограммы, нажмите левую кнопку мыши в одном из углов интересующей области и, не отпуская, переместите указатель мыши в противоположный угол. После отпускания выбранная область будет увеличена (рис. 13).

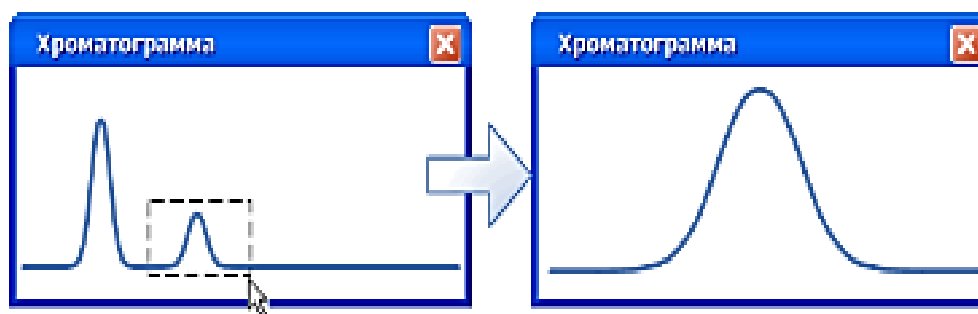


Рис. 13. Выделение рамкой области хроматограммы

Масштабирование хроматограммы с помощью мыши удобно сочетать с использованием курсорных кнопок клавиатуры (рис. 14).



Рис.14. Использование курсорных кнопок клавиатуры

Для того чтобы вернуться к отображению на экране всей хроматограммы:

- или выполните на любом месте хроматограммы двойной щелчок мыши;
- или нажмите клавишу **ENTER** (страница **Хроматограмма** должна быть активна).

В случае многоканальной хроматограммы графики каналов располагаются один под другим. При этом один из каналов рисуется поверх остальных и является активным. Оси с надписями, отображаемые слева и снизу, относятся только к активному каналу, так как в общем случае масштабы каналов могут не совпадать и вообще иметь разные единицы измерения. Координаты указателя мыши, отображаемые в строке состояния программы, также относятся к активному каналу. Переместить канал наверх и, следовательно, сделать его активным можно щелкнув мышью на его графике.

С помощью настройки параметров операции Интегрирование не всегда удастся добиться автоматической корректной разметки пиков на хроматограмме. Для устранения этой проблемы прямо на графике можно визуально откорректировать положение характерных точек пика (рис. 15).

Для того чтобы изменения в разметке вступили в силу, нажмите на кнопку **выполнить расчет** .

Если в канале хроматограммы присутствуют пики, созданные или измененные вручную, то автоматического обнаружения новых пиков в данном канале не производится.

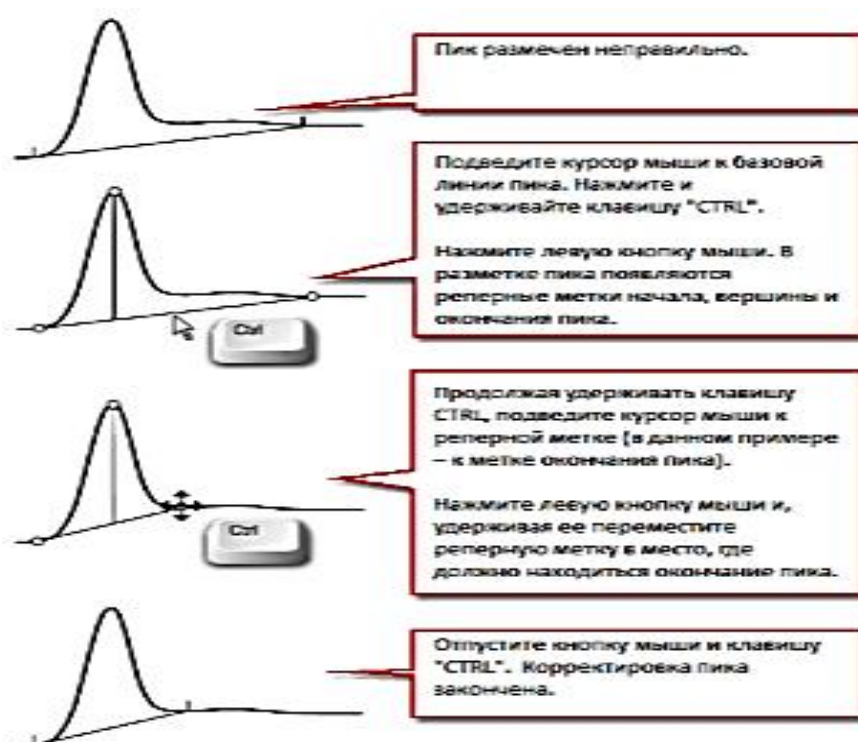


Рис. 15. Ручная корректировка разметки пиков

После проведения ручной корректировки пиков на хроматограмме, при выполнении **Расчета** хроматограммы, операция **Интегрирование** не производит поиск новых пиков, а только пересчитывает площади и высоты существующих. Это сделано для того чтобы вся работа по ручной корректировке пиков, выполненная во время текущего анализа, не была сведена «на нет» автоматической разметкой по его окончании.

Для того чтобы производилось автоматическое обнаружение новых пиков на хроматограмме не должно быть пиков, скорректированных вручную. Если возникла необходимость провести автоматическую разметку после процедуры ручной корректировки, все пики нужно удалить.

Для **удаления пиков** в меню **Хроматограмма | Операции** выберите одноименную команду или на панели инструментов нажмите соответствующую кнопку  (рис. 16).

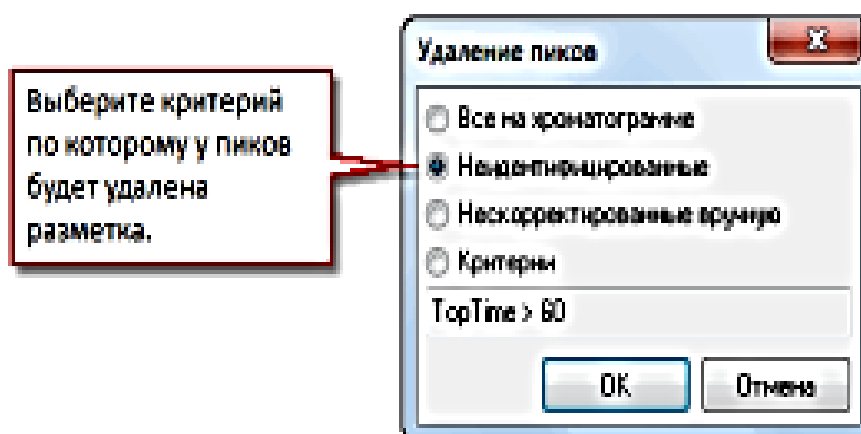


Рис.16. Удаление разметки пиков

Операцию **Удаление пиков** с критерием **Неидентифицированные** удобно включать в последовательность Расчет хроматограммы после операции Идентификация.

Разметка пика может быть удалена вручную (рис. 17).

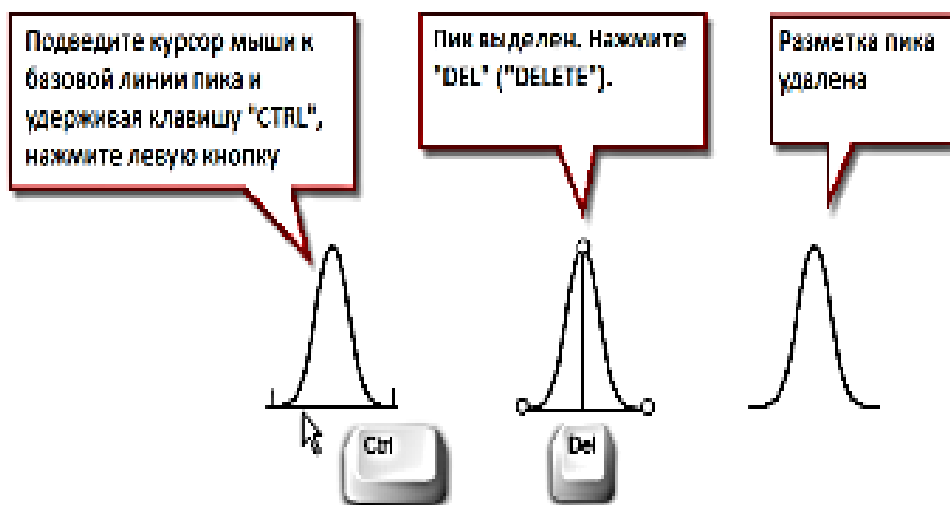


Рис. 17. Удаление разметки пиков вручную

Расчет хроматограммы выполняется автоматически при завершении записи хроматограммы.

Оператор может выполнить его вручную в любой момент записи, нажав на панели инструментов кнопку  - **Выполнить расчет** или на клавиатуре компьютера **F9**.

Выполнять расчет необходимо каждый раз при каких-либо изменениях в хроматограмме.

Результат расчета хроматограммы и результат расчета средних выводятся на соответствующих закладках главного окна (рис. 18).

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Количество
2.282	БЕНЗОЛ	3169531.876	446122.463				7
2.876	ТОЛУОЛ	3374995.944	394713.994				7
2.024	ОКТАН	3347964.696	565042.343				8
11.244	УНДЕКАН	3963385.104	99891.792				8

Рис. 18. Результат расчета хроматограммы

Для создания отчета по хроматограмме в меню **Метод** выберите команду **Отчет** или нажмите на панели инструментов соответствующую кнопку .

Для создания отчета – по средним – в меню **Метод** выберите команду **Отчет по средним** или нажмите на панели инструментов соответствующую кнопку  (рис. 19).

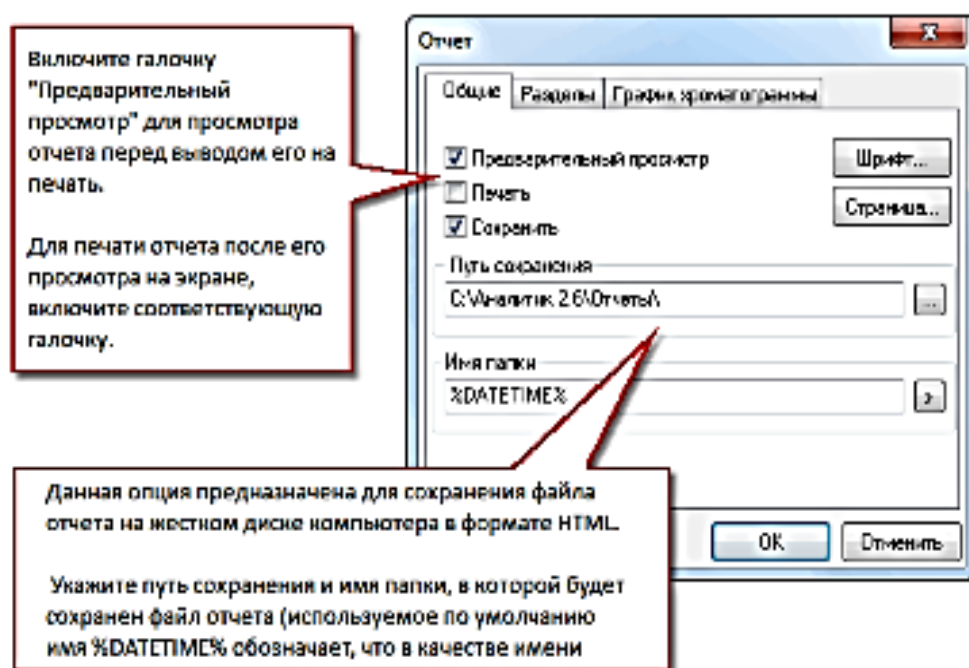


Рис. 19. Отчет. Общие настройки

Сохранение отчетов очень удобно, поскольку по истечении времени отчет ранее снятого анализа может быть вновь востребован. Если поиск нужной хроматограммы вызывает затруднения (или она вообще была удалена), сохраненный отчет может быть распечатан в любое время без использования программы *Хроматэк Аналитик 2.6*. Для этого достаточно найти на диске нужную папку, выбрать в ней файл **Analytic 2.0 Report. Htm**, запустить его и, в открывшейся программе Microsoft Internet Explorer, выбрать в меню **Файл** команду **Печать** (рис. 20).

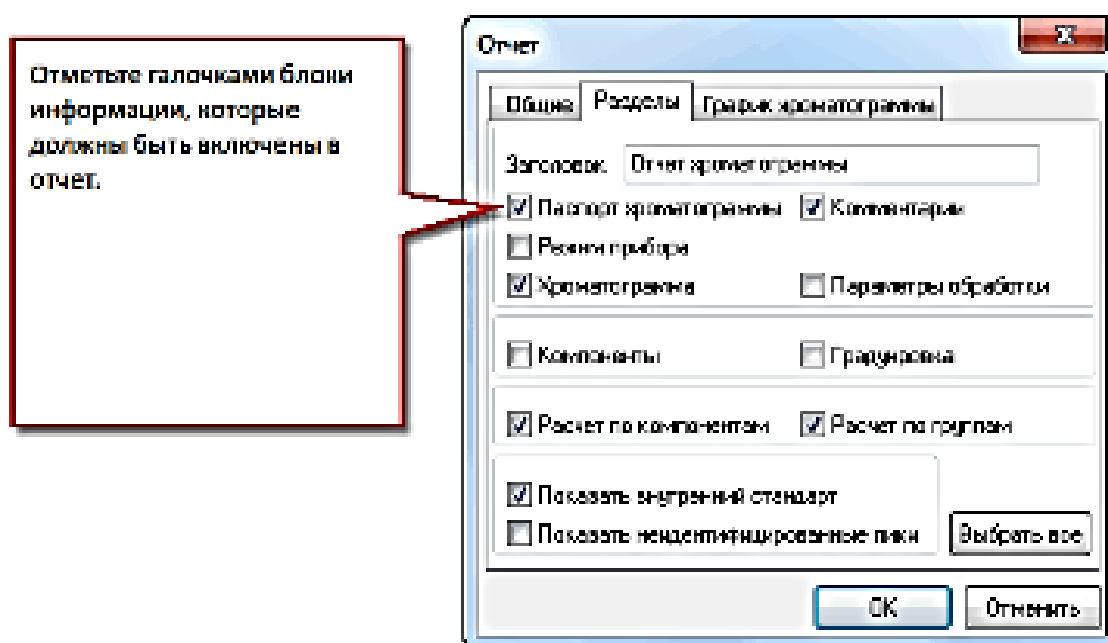


Рис. 20. Отчет. Разделы отчета

График хроматограммы можно распечатать как целиком, так и по частям. В случае необходимости распечатки части графика нажмите кнопку **Добавить** столько раз, сколько участков графика требуется распечатать. Задайте для каждого участка время (в столбцах Слева и Справа) и амплитуду (в столбцах Сверху и Снизу). В столбце **Датчик** укажите нужный канал хроматограммы. По умолчанию печататься будут все каналы хроматограммы (рис. 21).

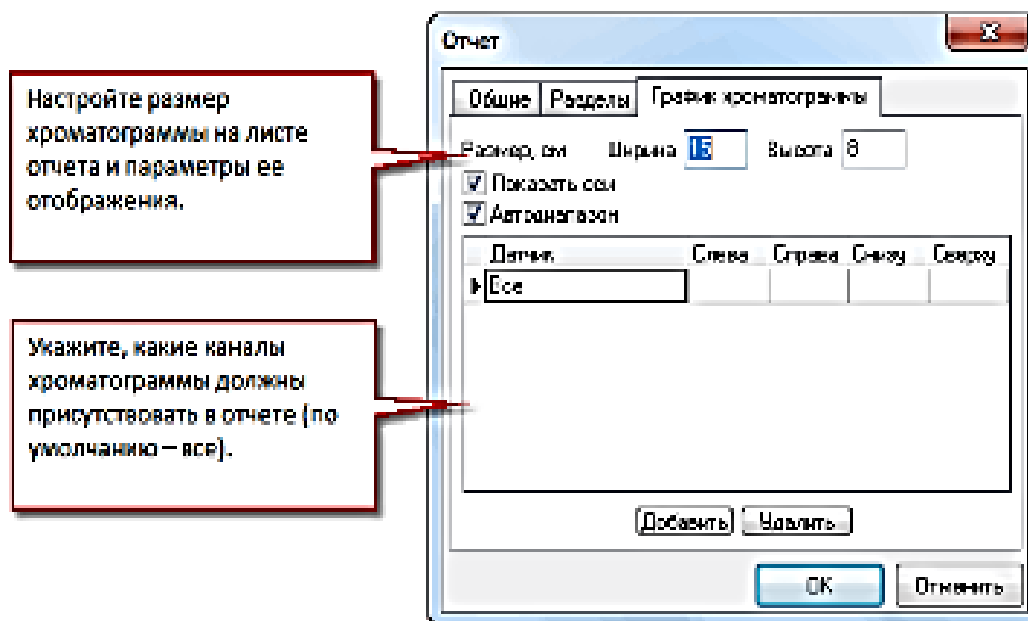


Рис. 21. Отчет. График хроматограммы

5. Обработка результатов

5.1. Полученные результаты внести в табл. 2.

5.2. Рассчитать процентное содержание веществ в пробе по формуле

$$C_{2i} = C_{1i} * \frac{A_{1i}}{A_{2i\text{cp}}} * 100\%, \quad (1)$$

где C_{2i} – процентное содержание i -го компонента в исследуемой пробе;

$A_{2i\text{cp}}$ – среднее значение площади пика i -го компонента в исследуемой пробе;

C_{1i} – процентное содержание i -го компонента в стандартной пробе;

A_{1i} – площадь пика i -го компонента в стандартной пробе.

5.3. Определить относительную и абсолютную погрешность полученных результатов по формулам

$$\Delta = |X_{\text{д}} - X_{\text{ист}}| \quad (2)$$

$$\delta = \frac{|X_{\text{д}} - X_{\text{ист}}|}{X_{\text{ист}}} * 100\% \quad (3)$$

5.4. Сравнить полученные результаты с истинными значениями, результаты внести в табл. 3.

5.5. Сделать выводы по работе.

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа

Вещество	Стандартная проба			Испытуемая проба						
	Содержание в пробе $C_{1i}, \%$	Площадь пика $A_{1i}, \text{мВ} \cdot \text{мин}$	Время выхода $\tau, \text{мин}$	Площадь пика, $\text{мВ} \cdot \text{мин}$			Время выхода			Содержание в пробе $C_{2i}, \%$
				В первом испытании (A_{2Ii})	Во втором испытании (A_{2IIi})	Среднее значение (A_{2icp})	В первом испытании $\tau_I, \text{мин}$	Во втором испытании $\tau_{II}, \text{мин}$	Среднее значение $\tau_{ср.}, \text{мин}$	

Таблица 3

Расчет погрешности испытания

Вещество	Истинное содержание в пробе $C, \%$	Расчетное содержание в пробе $C_{2, \%$	Абсолютная погрешность $\Delta, \%$	Относительная погрешность $\delta, \%$	Максимальное значение абсолютной погрешности $\Delta_{\max}, \%$	Максимальное значение относительной погрешности $\delta_{\max}, \%$

6. Контрольные вопросы

1. Что такое хроматография?
2. Какие виды хроматографии существуют? В чем их главное отличие?
3. В газовой хроматографии, что выступает в качестве подвижной фазы, неподвижной фазы?
4. Перечислите преимущества газовой хроматографии.
5. Какой инертный газ используется в данном методе и почему?
6. Опишите общее устройство газового хроматографа.
7. Расскажите принцип действия пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Почему в данном методе применялся ПИД?
8. Какие дополнительные газы необходимы для работы ПИД? В каком соотношении они должны подаваться в ПИД?
9. Что такое режим работы прибора? На что он влияет? Как изменится общий вид хроматографических пиков, если увеличить температуру в колонке и увеличить расход газа?
10. Какова последовательность методики определения процентного содержания углеводородов в смеси? Что такое стандартная проба?

Лабораторная работа № 2.

Хроматографический анализ газовой фазы продуктов пиролиза углеродсодержащих материалов

1. Цели работы

- 1) Ознакомиться с хроматографической методикой количественного определения газов C_1 - C_4 , CO_2 , CO , H_2S , COS , O_2 , N_2 , H_2 в смеси;
- 2) Выполнить хроматографический анализ газовой фазы полукоксования каменного угля при помощи газохроматографического метода;
- 3) Изучить основные параметры хроматографических пиков, их связь с показателями качества анализа.

2. Теоретическая часть

Из всего спектра разновидностей хроматографических методов самое широкое распространение как для целей научных исследований, так и для проведения производственных анализов, получила газовая хроматография. Существует две основные разновидности газовой хроматографии: газожидкостная распределительная хроматография (ГЖХ), в которой неподвижная фаза представляет собой жидкость, нанесенную на поверхность твердого носителя, и газотвердофазная, или газоадсорбционная хроматография, в которой неподвижная фаза находится в твердом агрегатном состоянии. Несмотря на то, что исторически первой возникла газоадсорбционная хроматография, в настоящее время она в значительной мере вытеснена методом ГЖХ, однако для анализа ряда газов продолжают использовать насадочные колонки с твердыми адсорбентами.

2.1. Анализ газовых смесей

Газовую хроматографию на твердых пористых адсорбентах, широко используют, в частности, для идентификации постоянных газов воздуха (N_2 , O_2 , Ar , He , CO_2 , H_2 и др.), а также легких газообразных углеводородов. При использовании газовой адсорбционной хроматографии разделение компонентов газовой смеси происходит в основном за счет адсорбции частиц сорбата на поверхности твердого носителя, в то время как в случае газожидкостной распределительной хроматографии эффект непосредственного взаимодействия сорбата с поверхностью, напротив, стараются свести к минимуму. Из-за высокой летучести низкомолекулярные газы слабо удерживаются внутри неподвижной жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, однако в случае удержания газов на развитой поверхности пористых адсорбентов разделение оказывается эффективным.

2.2. Термодинамика удерживания в газоадсорбционной хроматографии

Разделение компонентов газовой смеси при использовании метода газоадсорбционной хроматографии происходит не за счет их растворения в жидкой малолетучей неподвижной фазе, нанесенной на поверхность твердого носителя, и удержания за счет сил межмолекулярного взаимодействия в растворе, а за счет адсорбции компонентов на твердом теле с большой удельной поверхностью с удержанием их на поверхности за счет адсорбционных сил. Стоит, однако, отметить, что согласно современным представлениям особых адсорбционных сил не существует, и, говоря о них, подразумевают особое соотношение между имеющими физическую природу силами межмолекулярных взаимодействий в фазах, соприкасающихся на границе раздела. Процесс физической адсорбции, как правило, протекает с выделением тепла, поскольку идет самопроизвольно ($\Delta F < 0$) и с упорядочением системы ($\Delta S < 0$). Значения q_a находятся в пределах от 4 до 40 кДж/моль; более высокие теплоты соответ-

ствуют хемосорбции. Измеряются теплоты адсорбции экспериментально при помощи калориметров. **Теплоты физической адсорбции q_a** могут служить мерой сродства адсорбента к адсорбату и играют поэтому большую роль в методе газoadсорбционной хроматографии.

Для описания распределения молекул газа между подвижной и неподвижной фазами в случае относительно небольших парциальных давлений компонентов справедливо **уравнение Генри**, аналогичное уравнению Генри, применяемому для описания адсорбции на границе раздела жидкость-газ

$$v = KP, \quad (1)$$

где v – объем адсорбированного на поверхности компонента газовой смеси;

K – константа Генри, или константа адсорбции;

P – парциальное давление адсорбируемого компонента газовой смеси.

При более высоких парциальных давлениях компонентов газовой смеси наблюдаются отклонения от изотермы Генри. Объяснение этого факта содержится в **уравнении Ленгмюра**, получаемом, исходя из допущения о том, что атомы адсорбата образуют на поверхности адсорбента монослой, полностью блокирующий поверхность от дальнейшей адсорбции на ней молекул адсорбата.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2)$$

где θ – степень заполнения поверхности молекулами адсорбата;

K – величина, не зависящая от парциального давления адсорбата p .

Тогда объем адсорбата, находящегося в монослое, будет определяться по формуле

$$v = v_m \cdot \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (3)$$

где v_m – предельный объем адсорбата в монослое, определяется графически по линеаризованной изотерме сорбции материала сорбента.

В более сложных случаях описание распределения частиц адсорбата между неподвижной и подвижной фазами производят при помощи представлений о полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации. Основные виды изотерм сорбции приведены на рис. 1.

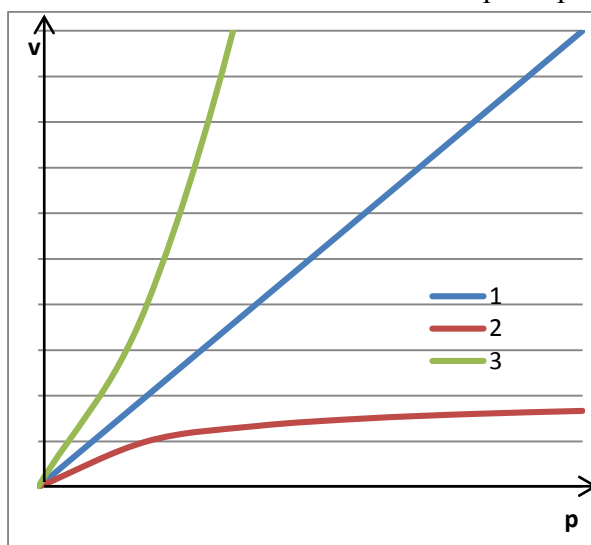


Рис. 1. Типичные изотермы сорбции:

1 – изотерма Генри; 2 – изотерма Ленгмюра; 3 – изотерма полимолекулярной адсорбции

Покажем на примере изотермы Ленгмюра связь между параметрами адсорбции и удерживанием компонента в колонке при хроматографическом определении. Проведя линеаризацию функции (разделив для этого p на обе части уравнения (2)), получим

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{1}{v_m} \cdot p \quad (4)$$

Определив графически коэффициенты уравнения прямой вида $y = kx + b$

$$k = \frac{1}{v_m} \quad (5)$$

$$b = \frac{1}{Kv_m} \quad (6)$$

находим величину коэффициента K . Этот коэффициент связан со средним временем пребывания частицы в адсорбированном состоянии τ , называемом также временем адсорбции. Для оценки этого параметра воспользуемся выражением, получаемым с использованием кинетической теории газов.

$$K = \frac{\tau N_a}{\gamma_\infty \sqrt{2\pi MRT}} \quad (7)$$

где γ_∞ - емкость единицы площади монослоя, молекул/ед. площади поверхности адсорбента;

$$\gamma_\infty = \frac{1}{A_0} \quad (8)$$

где A_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата на поверхности адсорбента.

Откуда

$$\tau = \frac{K \sqrt{2\pi MRT}}{A_0 N_a} \quad (9)$$

Отсюда, вычислив независимым путем площадь, занимаемую молекулами данного вида в монослое, можно рассчитать **время адсорбции τ** . Эта величина связана с теплотой адсорбции в соответствии с формулой, выведенной Я. Френкелем (1924 г.)

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{q_a}{RT}} \quad (10)$$

Например, для комнатной температуры при $q_a = 1,6$ кДж /моль $\tau = 1,1 \cdot 10^{-12}$ с, при $q_a = 40$ кДж/моль $\tau = 3 \cdot 10^{-6}$ с. При теплотах, соответствующих хемосорбции, времена адсорбции частиц могут быть сколь угодно большими, например, при комнатной температуре и при $q_a = 808$ кДж/моль $\tau = 10^{126}$ с, что на много порядков превышает даже возраст Вселенной ($13,8 \cdot 10^9$ лет). Таким образом, большие величины времени адсорбции в случае хемосорбции характеризуют необратимость протекающих поверхностных химических реакций, а относительно малые величины этого параметра в случае физической адсорбции, напротив, подчеркивают динамический характер процесса. Теплота адсорбции экспоненциально влияет на время адсорбции, поэтому играет ключевую роль в хроматографическом процессе. В общем случае теплота адсорбции изменяется с увеличением степени заполнения поверхности, то есть сначала адсорбция происходит на наиболее низких по энергии **активных центрах адсорбента**, а после их заполнения начинают заполняться более высокоэнергетические активные центры на поверхности.

2.3. Эффективность колонки и уширение хроматографических зон

Гауссова форма хроматографического пика позволяет связать ширину хроматографической зоны со **средним квадратическим отклонением** распределения частиц сорбата относительно вершины пика. Если гауссово распределение записывается как

$$y = y_m e^{-\frac{(t-t_r)^2}{2\sigma^2}} \quad (11)$$

где y – отклик детектора,

то касательные в точках перегиба будут отсекают на нулевой линии отрезок длиной

$$w = 4\sigma,$$

что связывает ширину пика, измеренную у подошвы пика вдоль нулевой линии (рис. 2), со стандартным отклонением σ .

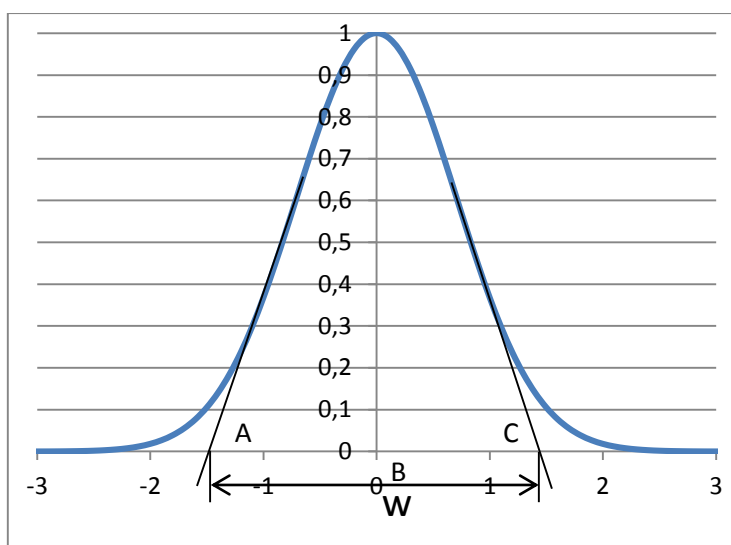


Рис. 2. Определение ширины хроматографического пика и коэффициента асимметрии

Очевидно, что чем больше ширины зон компонентов на хроматограмме, тем менее эффективно разделение. Широкие и низкие пики занимают больше места на хроматограмме и, накладываясь друг на друга, затрудняют количественное определение. Уширение хроматографических зон обусловлено продольной диффузией частиц компонента при движении по колонке. Разделение пиков двух различных веществ на хроматограмме характеризуется параметром, называемом **степенью разделения $R_{1,2}$**

$$R_{1,2} = 2 \cdot \frac{t_{R,1} - t_{R,2}}{w_1 + w_2} \quad (12)$$

где $t_{R,i}$ – время удерживания i -го компонента;

w_i – ширина i -го пика.

Удовлетворительное разделение пиков двух веществ достигается при $R_{1,2} > 1,5$.

Различные хроматографические колонки имеют разную разрешающую способность по отношению к различным компонентам. Для определения разрешающей способности колонки по отношению к конкретному компоненту определяемой смеси используют параметр, называемый **числом теоретических тарелок**, который рассчитывают по формуле

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_r}{w} \right)^2 = 16 \cdot f^2 \quad (13)$$

где $f_2 = t_r/w$ – относительная ширина хроматографического пика.

Если колонка длиной L имеет N теоретических тарелок, то средняя высота каждой тарелки составит

$$\overline{H} = \frac{L}{N} \quad (14)$$

Эта величина носит название высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) и имеет смысл длины колонки, необходимой для достижения равновесия между двумя фазами. Чем больше ВЭТТ колонки в отношении какого-либо компонента пробы, тем менее эффективным является его количественное определение при помощи данной колонки.

ВЭТТ зависит от природы вещества, от температуры, от скорости газа-носителя и ряда других факторов. Наиболее важной является зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя, поскольку этот параметр в лабораторной хроматографии довольно просто поддается регулировке в широких пределах. Эта зависимость носит название уравнения Ван-Деемтера и имеет следующий вид

$$\overline{H} = A + \frac{B}{u} + Cu^2 \quad (15)$$

где $\overline{u}$ – средняя линейная скорость газового потока;

A, B, C – константы относительно $\overline{u}$.

Средняя линейная скорость газового потока рассчитывается по формуле

$$\overline{u} = \frac{L}{t_m} \quad (16)$$

где L – длина колонки

t_m – время задержки газа (время выхода несорбируемого компонента).

Вид зависимости $\overline{H} = f(u)$ представлен на рис. 3.

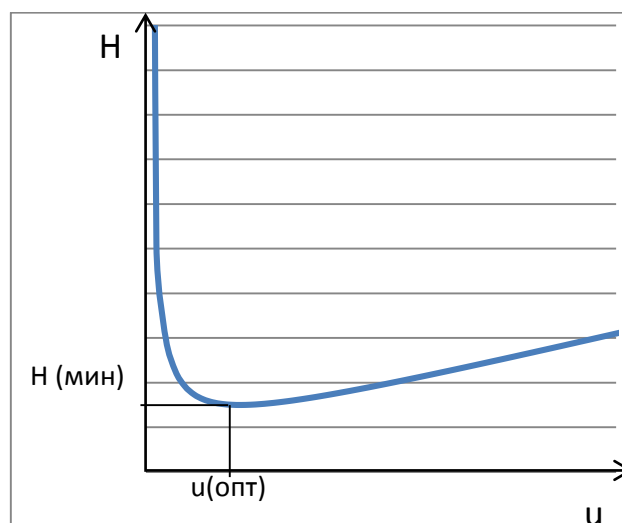


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ колонки от скорости газового потока

Из графика видно, что зависимость имеет экстремальный характер, и существует определенное оптимальное значение скорости потока газа-носителя для данной колонки, соответствующее минимуму значения ВЭТТ. Это объясняется тем, что при низких скоростях газового потока ВЭТТ определяется в основном членом $\frac{B}{u}$, характеризующим размывание зоны в результате продольной диффузии, а при высоких скоростях потока – членом $\bar{C}u$, характеризующим скорость массообмена потока с неподвижной фазой.

В том случае, если пики на хроматограмме не являются гауссовыми, оценивают **коэффициент асимметрии пика**

$$A_s = \frac{AB}{BC} \quad (17)$$

где AB и BC соответственно левая и правая полуширины пика (рис. 2), измеренные вдоль основания.

Линейная хроматография, то есть хроматография при относительно небольших парциальных давлениях адсорбата, при которых выполняется закон Генри, характеризуется симметричными пиками; отклонение изотермы сорбции от линейности приводит к несимметричным пикам. Пики с «хвостами» ($A_s < 1$) наблюдаются при ленгмюровской адсорбции, когда адсорбированные в первую очередь частицы экранируют собой часть поверхности адсорбента от адсорбируемых в дальнейшем частиц сорбата. При этом адсорбция этих, последующих частиц будет происходить уже при меньшем значении константы Генри, по сравнению с исходным, что соответствует меньшему времени адсорбции для этих частиц и, как следствие, более быстрому их продвижению по колонке, то есть смещению вершины хроматографического пика в сторону выхода из колонки.

Напротив, в случае, когда адсорбция последующих слоев частиц сорбата облегчена, по сравнению с адсорбцией на чистой поверхности адсорбента, имеем пики с $A_s > 1$. Во всех случаях предпочтительно работать с симметричными пиками, а в случае плохо разделенных пиков ($R_{1,2} < 1,5$) высокая асимметрия пиков не позволяет корректно провести количественное определение содержаний компонентов, в то время как для гауссовых пиков такое определение возможно после соответствующей математической обработки результатов измерений.

2.4. Сорбенты для газоадсорбционной хроматографии

Наиболее часто используемые неподвижные твердые фазы для современной газовой хроматографии включают пористые полимерные сорбенты, молекулярные сита на основе цеолитов, а также углеродные материалы. К пористым сорбентам, используемым для газоадсорбционной хроматографии, предъявляются требования, отличные от требований к носителям для газожидкостной хроматографии. В случае носителей для неподвижной жидкой фазы в ГЖХ от твердого материала зачастую не требуется большой удельной поверхности, и она может составлять 1-10 м²/г при наличии значительного числа макропор, в то же время для газоадсорбционной хроматографии удельная поверхность твердого адсорбента имеет решающее значение, достигая порядка 1000 м²/г в случае некоторых микропористых сорбентов, например углеродных молекулярных сит.

2.4.1. Пористые полимеры

Пористые полимеры широко используются при анализе газов, органических веществ, содержащих небольшие количества атомов углерода, кислот, аминов и воды. Существует три наиболее популярных линейки коммерчески доступных пористых полимерных сорбентов: Porapak (Millipore Corp.), Chromosorb Century Series (Johns-Manville) и HayeSep (Hayes Separation). Каждая линейка включает несколько марок сорбентов, различающихся по химиче-

скому составу и, следовательно, параметрам селективности. Некоторые твердые сорбенты для газовой хроматографии из этих линеек представлены в табл. 1. Из отечественных пористых сорбентов можно отметить марку Полисорб.

Таблица 1

Некоторые коммерчески доступные твердые полимерные сорбенты для ГХ

Адсорбент	Полимерная композиция	Максимальная рабочая температура	Применение
HayeSep A	дивинилбензол- -этиленгликольдиметилакрилат	165	Постоянные газы, включая водород, азот, кислород, аргон, CO, углеводороды C ₂ , H ₂ S, вода и др.
HayeSep B	дивинилбензол-полиэтиленмин	190	амины C ₁ и C ₂ ; следы аммиака и воды
Porapak N	дивинилбензол- этилвинилбензол- - этиленгликольдиметилакрилат	190	Разделение аммиака, CO ₂ , воды, отделение ацетилена от других УВ C ₂
HayeSep N	этиленгликольдиметилакрилат (сополимер)		
Porapak Q	этилвинилбензол-дивинилбензол (сополимер)	250	Углеводороды, органические анализы в воде, оксиды азота
HayeSep Q	полимер дивинилбензола	275	
Chromosorb 101	стирол-дивинилбензол	275	Разделение жирных кислот, спиртов, сложных эфиров, кетонов, альдегидов, простых эфиров и УВ.

2.4.2. Молекулярные сита

Эти сорбенты, также называемые цеолитами и представляющие собой синтетические алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов, используют для разделения водорода, кислорода, метана и монооксида углерода. Эти вещества хорошо разделяются на молекулярных ситах, поскольку размер пор молекулярного сита близок диаметру молекулы этих газов. В газоадсорбционной хроматографии наиболее широкое распространение получили следующие виды молекулярных сит: 5A (размер пор 5 Å; основной катион – катион кальция) и 13X (размер пор 10 Å; основной катион – катион натрия).

2.4.3. Углеродные материалы

Среди разнообразия углеродных фаз для газоадсорбционной хроматографии можно выделить следующие основные группы:

1. Активные угли
2. Углеродные молекулярные сита
3. Графитизированные сажи

Активные угли представляют собой неполярные адсорбенты с развитой пористой структурой ($S_{уд} = 800-1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Наиболее часто в газодсорбционной хроматографии применяют активные угли марок АГ-3, АГ-5, СКТ-4.

Углеродные молекулярные сита также имеют высокую удельную поверхность ($500-1200 \text{ м}^2/\text{г}$), при этом размер пор этих адсорбентов сравним с размерами молекул разделяемых газов ($4-11 \text{ \AA}$). Наиболее известные представители этого класса сорбентов - Carbosphere и Carboxen.

Графитизированные сажи имеют значительно более низкую удельную поверхность ($5-250 \text{ м}^2/\text{г}$) и представляют собой неспецифические сорбенты. Наиболее известные представители этого класса углеродных сорбентов – Carboracks and Graphracs.

Также в качестве сорбентов в газодсорбционной хроматографии получили распространение разные марки силикагелей и алюмогелей. Из-за наличия у этих сорбентов кислотных активных центров и каталитической активности в отношении ряда органических реакций их следует использовать для хроматографических определений с осторожностью.

2.5. Газовая фаза процессов пиролиза углеродсодержащих материалов

Несмотря на широкое разнообразие процессов пиролиза углеродсодержащих материалов, к которым, в частности, относятся коксование ($900-1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и полукоксование (не выше $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) углей, качественный состав газовой фазы продуктов пиролиза практически не зависит от вида исходного углеродсодержащего сырья (такого как торф, уголь каменный и бурый, горючие сланцы, метан, попутные нефтяные газы и др.) и включает обычно низшие углеводороды (C_1-C_4), CO_2 , CO , H_2 , N_2 , NH_3 и H_2S . Основная разница между различными газовыми смесями продуктов пиролиза состоит лишь в количественном соотношении между этими основными компонентами газовой смеси. Примерные составы типичного коксового газа и газа полукоксования каменного угля приведены в табл. 2.

Таблица 2

Примерный состав коксового газа и газа полукоксования

№ компонента	Компонент	Содержание, % об.	
		Коксовый газ	Газ полукоксования
1	Водород	51	20
2	Кислород	0,5	0,3
3	Азот	6	5
4	Монооксид углерода	10	4
5	Метан	25	60
6	Диоксид углерода	2,5	4
7	Этилен	1	1
8	Этан	2	2
9	Пропан	0,5	0,3
10	Остальное (H_2S , SO_2 , NH_3)	< 2 суммарно	3,4

Исследование состава газовой фазы продуктов пиролиза углеродсодержащих материалов может проводиться в целях контроля качества получаемого газа, в том случае, если он является целевым продуктом, или для анализа процессов, протекающих внутри загрузки в

печи пиролиза, как это имеет место, например, в случае коксования, когда состав газовой фазы над угольной загрузкой существенно меняется в ходе процесса и может служить индикатором окончания процесса коксования.

На рис. 4 представлены результаты изменения состава газовой фазы в ходе процесса коксования угля. Определение состава газовой фазы проводилось с частотой один раз в час методом газовой хроматографии в потоке; поток газа из камеры коксования, пройдя систему очистки от малолетучих компонентов, поступал в колонку газового хроматографа, где происходило хроматографическое разделение и количественное определение компонентов смеси.

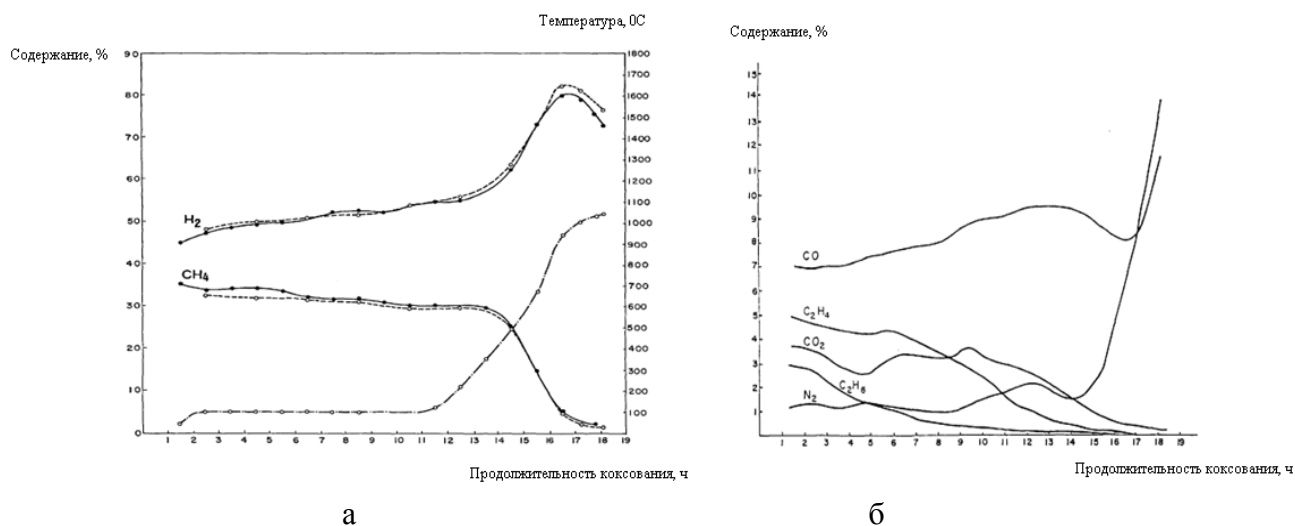


Рис. 4 (а, б) – Изменение состава коксового газа в процессе коксования:

рис. 4а: сплошная линия – газ-носитель аргон; штриховая линия – газ-носитель гелий; штрихпунктирная линия – температура в центре угольной загрузки, °С (ось справа)

Из приведенных рисунков видно, что концентрации большинства газовых компонентов к окончанию процесса коксования демонстрируют скачкообразные изменения, например, содержание водорода резко возрастает, а содержание метана – падает. Полученные хроматографическим методом результаты измерения состава коксового газа могут быть использованы для индикации окончания процесса коксования. Так, достижение содержания водорода в коксовом газе до 70%, а метана – менее 1% указывают на окончание коксования; обычно кокс выдерживается в печи ещё примерно 30 минут после достижения этих аналитических значений, после чего производится выталкивание коксового пирога.

Таким образом, газовая хроматография позволяет получить полную количественную картину состава газовой фазы процесса коксования углей, а также других процессов пиролиза углеродсодержащих материалов, и получить ценную информацию об особенностях протекания процесса.

3. Экспериментальная часть

3.1. Описание лабораторной установки

В настоящей лабораторной работе предлагается провести анализ газовой фазы процесса полукоксования коксующегося каменного угля (Распадское месторождение Кемеровской области, технологическая марка – газово-жирный). Газо-паровая фаза процесса полукоксования содержит помимо газов также пары смолы, которые перед проведением газохроматографического анализа отделяются в сепараторе (склянка Дрекслея с водой). Анализ проводится на хроматографическом комплексе «Хроматэк Кристалл 5000». Основные технические характеристики хроматографа представлены в табл. 3.

Характеристики хроматографа

Термостат колонок	Хроматэк-Кристалл 5000
Тип термостата	программируемый
Объем термостата для установки колонок, л	12,3
Минимальная температура, °C	T _{окр.ср.} +4
- с использованием системы захлаживания, °C	0
Максимальная температура, °C	450
Максимальная скорость программирования, °C/мин	120
- дискретность установки, °C/мин	0,1
Время охлаждения с 300 °C до 50 °C, мин	5,5
Температурная стабильность, °C	0,02
Количество изотерм	5

Газовая схема системы колонок, используемых в данной лабораторной работе, приведена на рис. 5. Для разделения углеводородов газа полукоксования угля применена насадочная колонка, заполненная твердым пористым полимерным адсорбентом Hayesep Q (см. табл. 1) фракции 80/100 меш (0,15-0,17 мм). Длина колонки составляет 3 м, а внутренний диаметр - 2 мм. Газы полукоксования включают помимо углеводородов и диоксида углерода, хорошо разделяющихся на данной колонке, также водород, который весьма слабо сорбируется на Hayesep Q, а потому его пик на хроматограмме сливается с пиками других слабо сорбируемых компонентов. Кроме того, исследуемая газовая смесь может содержать некоторые количества кислорода, азота и монооксида углерода, которые также не разделяются на колонке Hayesep Q. Поэтому для разделения этих газовых компонентов в систему параллельно первой колонке включена ещё одна колонка, заполненная синтетическим цеолитным сорбентом NaX (молекулярным ситом) с диаметром пор 10 Å. Длина этой колонки также составляет 3 м, внутренний диаметр – 2 мм. На колонке NaX хорошо разделяются водород, кислород и азот; для лучшего отделения пика CO от пиков перечисленных газов дополнительно в линии №2 перед колонкой NaX установлена предколонка с адсорбентом Carboxen (углеродное молекулярное сито) фракции 60/80 меш (0,18-0,25 мм) длиной 0,5 м и внутренним диаметром 2 мм, селективно увеличивающая время удерживания CO.

Таким образом, согласно представленной на рис. 6 схеме введенная газовая проба в режиме отбора пробы сначала проходит через петлю-дозатор крана №1 объемом 1 мл, затем поступает в петлю дозатор крана №2, после чего излишки газовой пробы выбрасываются в атмосферу. При переходе в режим анализа происходит поворот обоих газовых кранов, №№ 1 и 2, на 180 градусов, и находящиеся внутри обеих газовых петель-дозаторов объемы газовой пробы переносятся в соответствующие газовые линии, по которым течет газ-носитель. В смеси с соответствующими газами-носителями дозированные объемы пробы направляются далее в соответствующие колонки для разделения. После разделения компоненты газовой смеси в каждой из газовых линий проходят через детекторную ячейку детектора по теплопроводности, при этом в сравнительную ячейку детектора подается чистый газ-носитель.

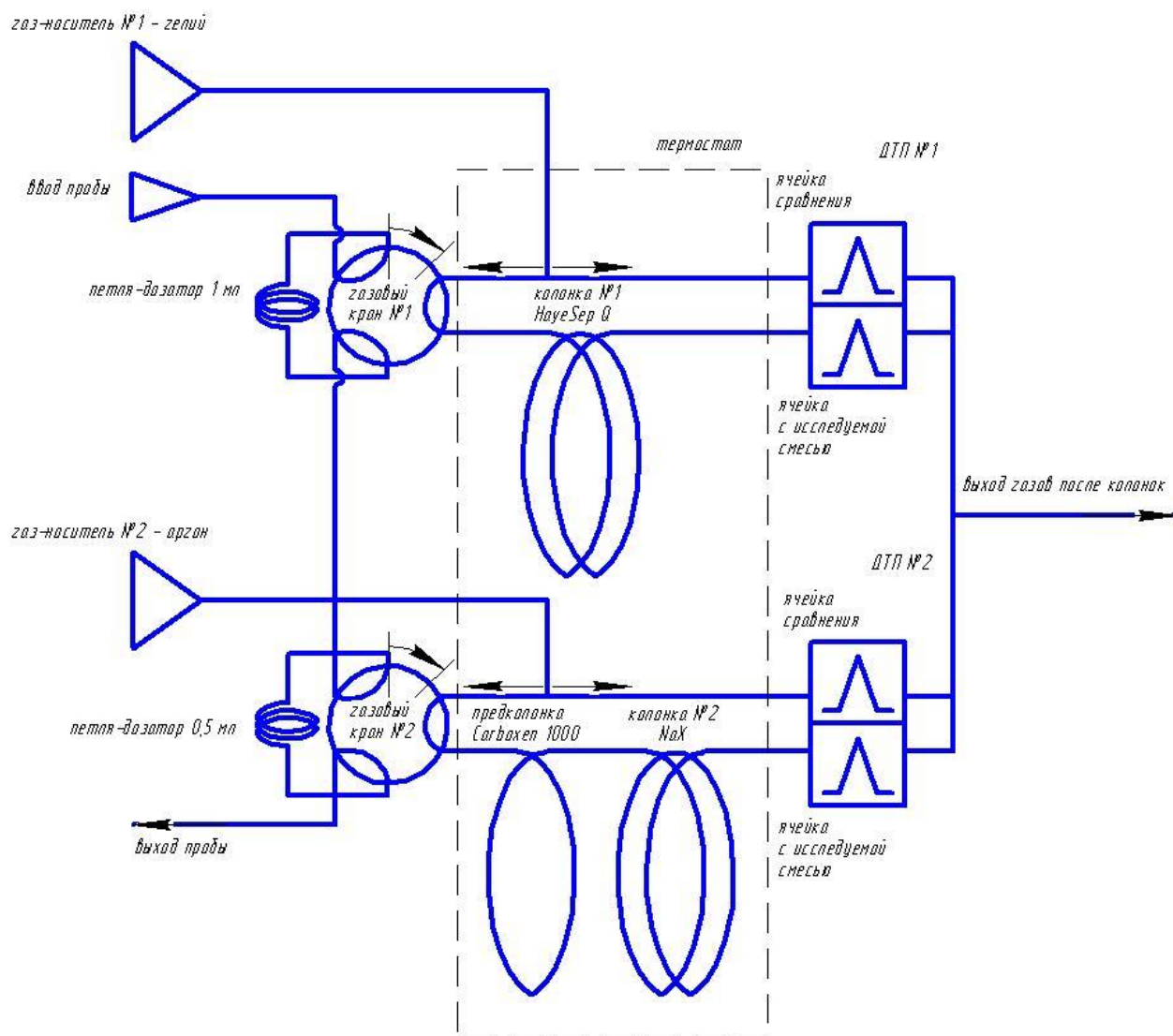


Рис. 5. Газовая схема системы колонок, используемых при анализе газа полукоксования

Для регистрации выхода из колонок разделяемых компонентов в работе используются детекторы по теплопроводности (ДТП) (рис. 6, 7(а, б)), чувствительность которых (в г/мл по гептану или пропану при 350 °С) составляет $2 \cdot 10^{-9}$. Общий вид детектора по теплопроводности представлен на рис. 6. Схема детектора дана на рис. 7(а, б).

Газ-носитель протекает через две абсолютно идентичные друг другу ячейки с нагреваемыми постоянным током вольфрамовыми спиралями, включенными в разные плечи моста Уитстона. При появлении на входе детектора компонента газовой смеси с теплопроводностью, отличной от теплопроводности газа-носителя, изменяются условия отвода тепла от спирали, что приводит к изменению её температуры и, как следствие, к изменению электрического сопротивления спирали. Регистрируемый чувствительным гальванометром разбаланс моста Уинстона пропорционален концентрации детектируемого компонента.

Чувствительность детектора по разным компонентам неодинакова и определяется разностью между теплопроводностями газа-носителя и регистрируемого компонента. Теплопроводность некоторых газов приведена в табл. 4.

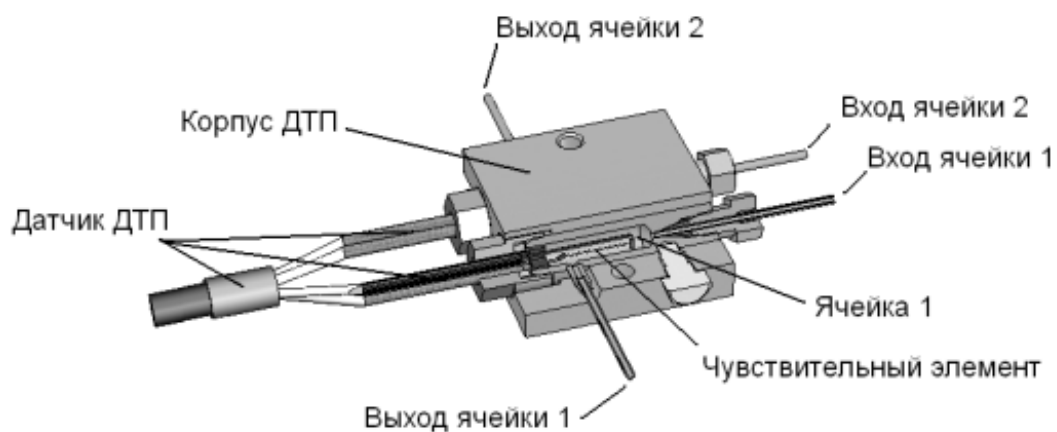


Рис. 6. Общий вид датчика по теплопроводности

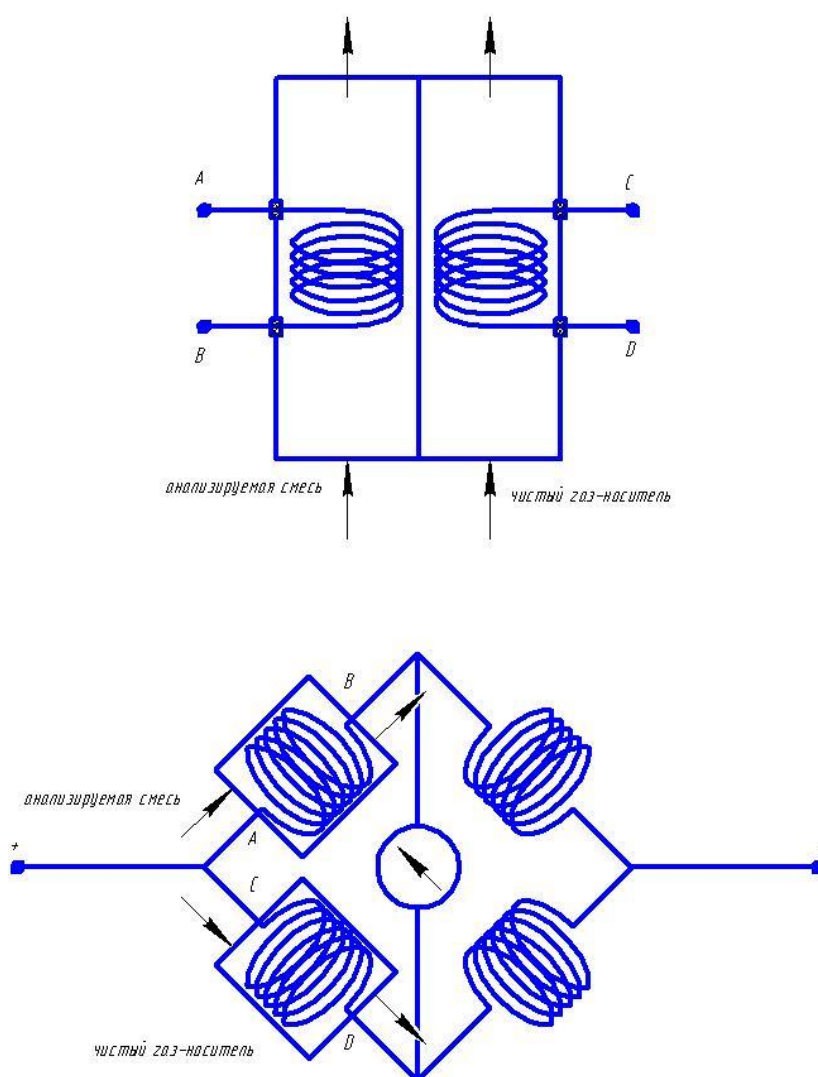


Рис. 7 (а, б). Схематическое устройство датчика по теплопроводности (а) и один из возможных вариантов его включения в измерительный мост (б)

Теплопроводность некоторых газов

Газ	Т, К	λ , 10^{-3} Вт/(м*К) при Р = 1 атм
Азот	400	32,4
Аммиак	400	37,4
Аргон	400	22,2
Водород	400	225
Водяной пар	373,15	33,3
Воздух	400	33,8
Гелий	400	183
Кислород	400	34,1
Метан	400	49,3
Диоксид углерода	400	24,3
Этан	400	36,1
Этилен	400	34,2

Из табл. 4 видно, что теплопроводность водорода и гелия при температуре, близкой к температуре хроматографического определения, и атмосферном давлении превышает теплопроводность большинства других газов и паров в несколько раз. Чувствительность детектора по конкретному компоненту газовой смеси пропорциональна разности теплопроводностей газа-носителя и регистрируемого компонента, поэтому для большинства газов и паров она будет максимальна при использовании в качестве газа-носителя гелия или водорода, причем водород в качестве газа-носителя в хроматографии используют реже из-за взрывоопасности.

Очевидно, что для чувствительного хроматографического определения водорода или гелия в смеси следует использовать в качестве газа-носителя газ с относительно низкой теплопроводностью. Так, на колонке NaX в данной лабораторной работе высокая чувствительность детектора по водороду обеспечивается использованием в качестве газа-носителя аргона, однако чувствительность этого же детектора по кислороду, азоту, монооксиду углерода и метану относительно невысока по причине того, что невысоки соответствующие разности теплопроводностей.

Для количественного определения компонентов исследуемой газовой смеси в настоящей лабораторной работе используется метод абсолютной градуировки. Прибор предварительно откалиброван по поверочным газовым смесям до достижения удовлетворительной сходимости результатов по каждому из определяемых компонентов, и разработанный метод, включающий градуировочные коэффициенты по каждому из компонентов, хранится в памя-

ти программы «Хроматэк Аналитик», откуда его можно вызвать, нажав на кнопку  на верхней панели инструментов при работе с хроматограммой. Применяемый в лабораторной работе метод носит в программе «Хроматэк Аналитик» название «ЛР определение состава газа полукоксования».

3.2. Порядок выполнения работы

1. Подготовить хроматограф к работе в следующем порядке:
 - открыть вентили на баллонах с гелием и аргоном;
 - установить вращением вентиля газового редуктора давление в камере низкого давления редуктора на уровне 4 избыточных атмосфер;
 - включить хроматограф кнопкой включения питания, расположенной на правой боковой панели хроматографа;
2. Запустить на компьютере программу «Хроматэк Аналитик» и дождаться установления связи с прибором;
3. Загрузить режим «ЛР определение состава газа полукоксования» прибора, внимательно проверить соответствие предустановленных параметров режима параметрам, требуемым по методике, и в случае несовпадения скорректировать соответствующие параметры. Применить выбранный режим.
4. Дождаться готовности хроматографа к анализу, индицируемой зеленым светодиодом «готовность», расположенным на лицевой панели прибора;
5. Произвести отбор пробы газа полукоксования из выходной трубки лабораторной установки, представляющей собой трубчатую печь с системой очистки выходящей из печи газо-паровой фазы от смолы и влаги, напусканьем газа в специальный тедларовый пакет для газовых проб, снабженный клапаном. Отбор проб производится по подгруппам при разных температурах процесса полукоксования. Пробы из пакетов следует анализировать в течение не более 24 часов после отбора.
6. Произвести отбор газа из тедларового пакета с пробой при помощи шприца объемом 20 мл и медленно ввести отобранный газ в штуцер ввода газовой пробы хроматографа, расположенный на левой боковой панели прибора. Быстро запустить анализ, нажав кнопку «1», расположенную на верхней панели прибора рядом со штуцером ввода газовой пробы.
7. Заполнить паспорт хроматограммы;
8. Дождаться окончания анализа (10 мин) и повторить операции по пп. 4 – 7 для параллельной пробы из того же самого тедларового пакета.
9. В то время, пока продолжается анализ параллельной пробы (пробы №2), следует обработать хроматограмму пробы №1 и произвести ручную разметку пиков на ней. По окончании анализа пробы №2 её хроматограмму также размечают.

4. Обработка результатов

1. Проверить параметры дрейфа и шума хроматографа (визуально или через меню «Хроматограмма => Операции => Оперативная оценка шума»). Для получения качественных хроматограмм уровень дрейфа не должен превышать 2 мВ/час, уровень шума – 0,005 мВ. Сделать вывод о качестве полученной хроматограммы в аспектах шума и дрейфа.
2. Сравнить между собой результаты двух определений для параллельных проб, оценить сходимость метода по основным компонентам газа (CH₄ и H₂). Сравнить полученные значения относительного отклонения по основным компонентам исследуемой газовой смеси с табличными нормативами, даваемыми для результатов параллельных определений (при доверительной вероятности 95 процентов)

$$\sigma = \frac{|\%_{i,1} - \%_{i,2}| \cdot 100}{\%_{i,ср}} \quad (4.1)$$

где $\%_{i,1(2)}$ – процентное содержание i -го компонента в смеси по хроматограмме №1(2);
 $\%_{i,ср}$ – среднее процентное содержание i -го компонента, рассчитанное на основе двух хроматограмм, снятых для параллельных проб.
 Сделать вывод о сходимости используемого метода.

Таблица 5

Нормы сходимости результатов параллельных измерений для $P = 95\%$

Массовая доля компонента, %	Сходимость, %
от 0,10 до 0,50	0,05
св. 0,5 до 1,00	0,10
» 1,00 » 5,00	0,30
» 5,00 » 10,00	0,6
» 10,00 » 20,00	0,8
» 20,00 » 30,00	1,00
» 30,00 » 60,00	1,2
» 60,00 » 85,00	0,7
» 85,00 » 95,00	0,4
» 95,00 » 100,00	0,3

3. Рассчитать коэффициенты асимметрии для пиков всех компонентов на одной из хроматограмм по формуле (7), предположить возможные причины возникновения асимметрии того или иного рода у исследуемых пиков.
4. Рассчитать степень разделения для двух наименее хорошо разделенных пиков на одной из хроматограмм, проверить выполнение условия $R_{1,2} < 1,5$, сделать вывод о качестве разделения пиков в используемом методе.
5. Для пиков основных компонентов исследуемой смеси определить число теоретических тарелок и высоту, эквивалентную теоретической тарелке. Сделать вывод об изменении эффективности колонки при переходе от одного компонента газовой смеси к другому и причинах такого изменения.
6. Сделать общий вывод – охарактеризовать используемую в лабораторной работе методику. Результаты занести в табл. 6.
7. К отчету по лабораторной работе необходимо приложить полученные хроматограммы и отчет анализа.

Таблица 6

Результаты расчетов

Параметр методики	Детектор	Компонент газовой смеси	Значение параметра	Оценка (удовл.(+)/неудовл.(-))	Возможная причина неудовлетворительного значения параметра
Дрейф	ДТП-1	-			
	ДТП-2	-			
Шум	ДТП-1	-			
	ДТП-2	-			
Относительное отклонение параллельных определений (σ)	-	CH ₄			
--/--	-	H ₂			
Коэффициент асимметрии As	-	CH ₄			
		CO ₂			
		C ₂ H ₄			
		C ₂ H ₆			
		H ₂			
		O ₂			
		N ₂			
		CO			
		H ₂ S			
		COS			
Разделение пиков R _{1,2}		O ₂ /N ₂			
Число теоретических тарелок N		CH ₄			
		H ₂			
Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) H, м		CH ₄			
		H ₂			

5. Контрольные вопросы

1. Для разделения каких веществ чаще всего применяют метод газодсорбционной хроматографии? В чем его отличие от метода газожидкостной распределительной хроматографии?
2. Какие существуют основные виды изотерм сорбции при адсорбции газообразных веществ на поверхности твердого сорбента?
3. Как характеризуют адсорбционный процесс при хроматографическом разделении такие величины как теплота адсорбции и время адсорбции? Какая между ними имеется связь?
4. Какие пики соответствуют более эффективному хроматографическому разделению: высокие и узкие или низкие и широкие? С чем это связано?
5. Можно ли провести количественное хроматографическое определение для пиков веществ, имеющих форму, отличную от гауссовой? Для плохо разделенных пиков, имеющих форму, отличную от гауссовой?
6. Что характеризует величина, называемая высотой, эквивалентной теоретической тарелке? Как она изменяется в зависимости от линейной скорости газового потока, текущего через хроматографическую колонку?
7. Какие основные типы сорбентов используют в методе газодсорбционной хроматографии, каковы их основные преимущества и недостатки?
8. Какую роль играет хроматография на коксохимическом производстве?
9. Почему в проведенной лабораторной работе для разделения компонентов газа полукоксования использовано несколько различных колонок? Возможно ли разделение компонентов газа полукоксования на одной колонке?
10. Рассчитайте, каким будет время выхода несорбируемого компонента из колонки при объемной скорости газового потока 30 мл/мин и геометрических размерах колонки, соответствующих описанным в данном руководстве. Найдите на хроматограммах пики, соответствующие несорбируемым компонентам. Предположите, какие пики могут сливаться в единый пик несорбируемых компонентов для каждой из двух линий колонок, используемых в работе?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ягодовский, В.Д. Адсорбция [Электронный ресурс]: В.Д.Ягодовский. – Эл. изд. – Элек. Текст. Дан. (1файл pdf: 219 с.) – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.- (учебник для высшей школы). – Систем. требования : Adobe Reader XI; Экран 10”. ISBN 978-5-9963-2929.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст]: учебник: в 2 т. Т. 1 / [Ю. М. Глубоков, В. А. Головачева, В. И. Дворкин и др.]; под ред. А. А. Ищенко. – М. : Академия, 2010. – 352 с. : ил., граф., схемы, табл. – (Высшее проф. Образование: Химические технологии)
3. Винарский В.А. Хроматография [Электронный ресурс]: Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. — Электрон. текст. дан. (4,1 Мб). — Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003. — Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf> . — Электрон. версия печ. публикации, 2002. — PDF формат, версия 1.4 . — Систем. требования: Adobe Acrobat 5.0 и выше.— № гос. регистрации 1200300210.
4. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. — 156 с.
5. Бражников, В.В. Детекторы для хроматографии [Текст]:/ В.В. Бражников. –М.: Машиностроение, 1992. -320 с.: ил. ISBN 5-217-01276-5
6. Слепушкин, В.В. Аналитическая и физическая химия [Текст]: учеб. пособие / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2008. -346 с.: ил.
7. Царев, Н.И. Практическая газовая хроматография : уч.-метод. пособие / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. — 156 с.
8. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ газов / Ю.С. Другов, А.Л. Конопелько. – М.: МОИМПЕКС, 1995. – 464 с.
9. Гиошон, Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: в 2-х ч пер. с нем. / Ж. Гиошон, К. Гийемен. - М. : Мир, 1991.
10. Руководство по газовой хроматографии : в 2-х ч. пер. с нем. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. – М. : Мир, 1988.
11. Barry, E.F. Columns for gas chromatography : performance and selection / E.F. Barry, R.L. Grob. – New Jersey, USA, 2007. – 298 p.

Учебное текстовое электронное издание

**Махоткина Елена Станиславовна
Свечникова Наталья Юрьевна
Шубина Марианна Вячеславовна
Сысоев Виктор Иванович**

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие

1,84 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2017 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра физической химии и химической технологии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru