



ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Лабораторный практикум

**Тольятти
Издательство ТГУ
2013**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия и химические технологии»

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Лабораторный практикум

Составители

А.А. Голованов, О.Б. Григорьева, В.В. Бекин

Тольятти
Издательство ТГУ
2013

УДК 543.544.3

ББК 24.58

Г138

Рецензенты:

к. х. н., начальник исследовательской аналитической лаборатории

НТЦ ООО «Тольяттисинтез» *Н.А. Леонтьева*;

к. х. н., доцент Тольяттинского государственного университета

В.С. Писарева.

Г138 Газовая хроматография : лабораторный практикум / сост. А.А. Голованов, О.Б. Григорьева, В.В. Бекин. — Тольятти : Изд-во ТГУ, 2013. — 60 с. : обл.

В практикуме приведены методики выполнения лабораторных работ, контрольные задания и вопросы по курсу «Газовая хроматография».

Предназначен для студентов направлений подготовки 020100 «Химия» и 240100 «Химическая технология» очной и заочной форм обучения.

УДК 543.544.3

ББК 24.58

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

© ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», 2013

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа в лаборатории газовой хроматографии специфична, поэтому требует выполнения не только общих правил работы в химической лаборатории, но и специальных.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с ее описанием в руководстве и соответствующим разделом теоретического материала. Только в этом случае можно рассчитывать на успешное выполнение практикума. Необходимо завести лабораторный журнал (общую тетрадь в клетку на 48 листов), в который заносить все условия анализа, первичные результаты, расчеты и выводы.

Перед началом каждой работы необходимо получить допуск к ней у преподавателя. Допуск к работе дается по результатам проверки знаний о сути предстоящей работы, последовательности выполняемых действий, технике безопасности и правил эксплуатации прибора.

От студента в хроматографическом практикуме требуются умения включения и выключения приборов, правильной их эксплуатации, ввода проб и обработки результатов анализа.

Правила работы на газовом хроматографе той или иной марки подробно изложены в инструкции по эксплуатации, прилагаемой к прибору. В настоящем практикуме рассмотрены общие, наиболее важные особенности работы на старых моделях хроматографов (Цвет-4, приборы серии Цвет-100, Цвет-500М, Агат, серии ЛХМ и пр.).

Необходимо взять за правило **перед включением хроматографа всегда подавать на него газ-носитель** и лишь затем включать электроблоки. Если в приборе установлен катарометр, соблюдение этого правила позволит избежать его перегорания, а также порчи колонок.

После того как открыт вентиль подачи газа-носителя и оператор удостоверился, что газ протекает через колонку и детектор без утечек, устанавливают необходимые температурные режимы: температуру испарителя, термостат колонок (в изотермическом режиме, либо начальную температуру при программировании) и, если это необходимо, температуру детектора. Максимальная температура термостата колонок должна быть на **10–20°С ниже максимально допустимой рабочей температуры (МДРТ) используемой неподвижной жидкой фазы (НЖФ)**.

Затем включают питание электроблоков и, если на приборе установлен пламенно-ионизационный детектор (ДИП), открывают вентили подачи водорода и сжатого воздуха. Во избежание коррозии

водородное пламя ДИП поджигают после того, как он прогреется до температуры 130–150°С.

Выключение хроматографа производят в обратном порядке: сначала отключают все электроблоки, затем перекрывают подачу газа-носителя.

Для выхода хроматографа на рабочий режим (прогрева термостатов, электроплат блоков), как правило, требуется не менее 30 минут. Готовность прибора к работе чаще всего определяют по стабильности нулевой линии самописца при максимальном усилении сигнала.

Важным условием получения достоверных результатов является правильный ввод пробы в хроматограф. Ввод газообразных проб осуществляется с помощью медицинских (инсулиновых) шприцев или с помощью крана-дозатора. Перед вводом пробы через кран-дозатор необходимо промыть его минимум 10-кратным объемом анализируемого газа.

Жидкие пробы вводят микрошприцами, чаще всего объемом 1 и 10 мкл. Микрошприц – хрупкий и сравнительно дорогостоящий инструмент, требующий аккуратного обращения. Работать с микрошприцем на 10 мкл необходимо так, чтобы **не погнуть металлический поршень-шток и не отломить и не погнуть иглу. Ни в коем случае нельзя вынимать поршень-шток из шприца на 1 мкл**, поскольку это приводит к его порче. Если в данный момент микрошприц не используется, его нужно держать **только на рабочем столе**.

Перед отбором пробы чистый и сухой микрошприц погружают иглой в анализируемую жидкость и промывают 3–5 раз на весь рабочий объем. Затем медленно берут пробу на весь объем микрошприца, переворачивают его вверх иглой и стравливают жидкость до требуемого объема. Отобранная проба не должна содержать пузырьков газа. Попавшие пузырьки удаляют многократным отбором и стравливанием жидкости. При этом отбирать пробу нужно медленно, а стравливать быстро, но аккуратно, чтобы не погнуть поршень-шток.

Перед отбором легкокипящих жидкостей (жидкие углеводородные фракции до С₆) микрошприц необходимо захлаживать в холодильнике либо с помощью сухого льда.

Отобранную пробу быстро вводят в испаритель хроматографа. Микрошприц берут средним, безымянным и большим пальцами правой руки. Указательным, средним и большим пальцами левой руки держат иглу. Затем, держа микрошприц в вертикальном положении и постепенно отпуская иглу, прокалывают резиновую мембрану испарителя. Иглу вводят на всю ее длину, быстро впрыскивают пробу и вытаскивают из испарителя. Все эти действия делают быстро, но без лишней суеты.

Правильный ввод пробы требует определенного навыка. Сходимость высот пиков в параллельных анализах напрямую зависит от того, насколько «набита» рука оператора. Правильный ввод пробы оказывается решающим при анализе по методу абсолютной градуировки или внешнего стандарта.

После ввода пробы микрошприц **необходимо промыть** ацетоном или спиртом и, вынув поршень-шток (только для микрошприца на 10 мкл!), просушить воздухом или азотом. Промывать микрошприц необходимо при анализе микропримесей.

После ввода пробы сразу же непосредственно на диаграммной ленте отмечают стрелкой момент ввода пробы, ее объем и наименование, кроме того, **записывают** масштаб делителя шкалы.

В процессе записи хроматограммы переключают масштаб делителя шкалы таким образом, чтобы высоты пиков были достаточными для точного измерения (не менее 1 см). После выхода всех компонентов из колонки можно приступить к следующему анализу.

После выполнения лабораторной работы приводят рабочее место в порядок, сдают его преподавателю и получают отметку о выполнении работы.

Геометрические построения на хроматограмме проводят по линейке остро отточенным карандашом. Все расчеты параметров пиков, параметров удерживания и концентраций записывают непосредственно на хроматограмме.

По результатам выполнения работы готовят отчет. Отчет печатают на одной стороне листов бумаги А4 в редакторе *Microsoft Word* шрифтом 14 или 12 pt через полуторный интервал, поля – слева 2,5 см, сверху, снизу и справа – по 1 см. Экспериментальные и расчетные результаты оформляют в виде таблиц и рисунков. Каждый рисунок и таблицу нумеруют и дают им названия. Дублирование одних и тех же данных в виде таблиц и рисунков нежелательно. В тексте дается ссылка на таблицу или рисунок. Запрещается использование в тексте отчета сокращений, кроме общепринятых. Отчет включает следующие обязательные разделы: введение, экспериментальную часть, результаты измерений, выводы. К отчету прикрепляются все итоговые хроматограммы или их копии. На используемую при подготовке отчета литературу обязательно дают ссылки по общепринятым правилам.

Лабораторная работа 1

Приготовление насадочной колонки для газожидкостной хроматографии

Колонка — важнейший элемент газового хроматографа. В ней происходит разделение сложной смеси на отдельные компоненты. Назначение большинства остальных блоков хроматографа заключается в обеспечении воспроизводимой работы колонки. Различают два основных типа колонок: насадочные и капиллярные [1].

Приготовление насадочной колонки для газожидкостной хроматографии включает несколько операций. «Насадку» (сорбент) готовят нанесением заданного количества неподвижной жидкой фазы из подходящего растворителя на твердый носитель (различные хроматоны, хромосорбы, цветохромы, инерттоны, хезасорбы, рисорбы, порохромы, сферохромы и т. п.). Для получения эффективной колонки важно, чтобы твердый носитель имел частицы, близкие по размеру, для чего предварительно его просеивают через сита. Желательно, чтобы форма частиц носителя, насколько это возможно, была близка к сферической. Размер частиц твердого носителя должен быть в 10–20 раз меньше диаметра колонки (различные фракции от 0,12 до 0,5 мм).

Растворитель, используемый для нанесения, должен хорошо растворять неподвижную фазу и смачивать твердый носитель. Чаще всего в качестве растворителей используют химически чистые хлороформ, хлористый метилен, ацетон или метанол.

Выделяют следующие основные методики нанесения неподвижной жидкой фазы: испарение, фильтрацию и нанесение в кипящем слое. Нанесение по методике испарения заключается в заливании твердого носителя раствором неподвижной фазы и удалении растворителя при нагревании и перемешивании. В случае использования методики фильтрации раствор неподвижной фазы пропускают через слой носителя. Нанесение в кипящем слое производится в потоке газа, приводящего в движение частицы носителя (носитель «кипит»). Чаще всего используют первую методику. Методика нанесения неподвижной жидкой фазы должна:

- 1) обеспечивать равномерное распределение неподвижной фазы на поверхности твердого носителя;

- 2) исключать возможность разрушения частиц твердого носителя;
- 3) сводить к минимуму окисление и потери насадки.

Прежде всего неподвижная жидкая фаза должна быть равномерно нанесена на поверхность и покрывать все активные центры твердого носителя. Неравномерность нанесения неподвижной жидкой фазы может являться одной из основных причин снижения эффективности колонки, неполное покрытие активных центров твердого носителя может приводить к образованию «хвостов».

Приготовленной насадкой заполняют хроматографическую колонку. Равномерное заполнение колонки достигается при создании избыточного давления на входе или разряжения на выходе. В процессе заполнения колонки по ней постоянно осторожно постукивают либо присоединяют к специальному вибратору.

Приготовленная колонка нуждается в кондиционировании (тренировке). В процессе кондиционирования из колонки удаляются летучие примеси, находившиеся в неподвижной жидкой фазе, остатки растворителя.

В данной лабораторной работе предлагается приготовить насадку нанесением неподвижной жидкой фазы методом испарения и заполнить полученным сорбентом колонку.

Цель работы – знакомство с изготовлением насадочных колонок для газожидкостной хроматографии методом испарения.

Задачи работы:

- приготовление твердого носителя для неподвижной жидкой фазы;
- нанесение неподвижной жидкой фазы на твердый носитель, высушивание насадки;
- подготовка хроматографической колонки к заполнению;
- заполнение колонки; кондиционирование колонки.

Аппаратура и объекты исследования

1. Твердый носитель: диатомитовый кирпич, хроматон N-AW, цветохром ДМДХС, динохром Н или П, или любой другой (по выбору преподавателя).
2. Неподвижная жидкая фаза динонилфталат (ДНФ), полиэтиленгликоль с молекулярной массой 4000 (ПЭГ-4000), полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), 1-, 2-, 3-трис- β -цианэтоксипропан (ТЦЭП), триэтиленгликольдибутират (ТЭГНМ), полиметилсилоксан (ПМС) или любая другая (по выбору преподавателя).

3. Стеклянная или стальная хроматографическая колонка (не заполненная) длиной 1–3 м и внутренним диаметром 3 мм.
4. Набор сит типа «Физприбор» (0,200, 0,250 и 0,315 мм).
5. Растворители ацетон, хлороформ.
6. Раствор соляной кислоты 1:1.
7. Дистиллированная вода.
8. Универсальная индикаторная бумага.
9. Аналитические весы.
10. Фарфоровая чашка.
11. Водяная баня с электроплиткой.
12. Сушильный шкаф.
13. Муфельная печь, обеспечивающая нагрев до 1000°С.
14. Эксикатор.
15. Слянка Дрекселя.
16. Вакуумный шланг.
17. Металлическая сетка.
18. Стеклянная воронка.
19. Мерный цилиндр объемом 50 мл.
20. Шпатель либо стеклянная палочка.
21. Вибратор для заполнения хроматографических колонок.
22. Водоструйный либо электрический вакуумный насос.
23. Электровстряхиватель («шейкер»).
24. Коническая колба на 250 мл.

Выполнение работы

1. *Подготовка твердого носителя.* Пару «неподвижная жидкая фаза – твердый носитель» выбирают по указанию преподавателя.

В случае использования в качестве твердого носителя диатомитового кирпича его предварительно просеивают через сита, выделяя 20–30 г фракции 0,200–0,315 мм. Операцию удобно проводить с использованием электрического встряхивателя («шейкера»).

Выделенную фракцию диатомитового кирпича переносят в коническую колбу на 250 мл и отмывают дистиллированной водой от пыли до тех пор, пока промывные воды не станут совершенно прозрачными, затем кирпич заливают 100 мл раствора соляной кислоты (1:1) и кипятят в вытяжном шкафу в течение 40–60 минут, периодически осторожно сливая отработанную кислоту и заливая свежей порцией 100 мл. За время ки-

пячения кислоту меняют 3–4 раза. Обработанный таким образом кислотой кирпич промывают дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод по универсальному индикатору и сушат при 150–200°C в сушильном шкафу, а затем в муфельной печи при 900–1000°C в течение 5–6 ч. Прокаленный кирпич охлаждают в эксикаторе.

Хроматон N-AW, цветохром ДМДХС, динохром Н или П просеивают через сита, выделяя необходимую фракцию по указанию преподавателя.

2. *Приготовление насадки (работу проводят в вытяжном шкафу).* Предварительно определяют количество сорбента, необходимое для заполнения колонки. Для этого по формуле (1) вычисляют объем выданной преподавателем хроматографической колонки ($V_{\text{кол}}$, см³)

$$V_{\text{кол}} = \frac{\pi d^2}{4} L, \quad (1)$$

где d – внутренний диаметр колонки, см; L – длина колонки, см.

Необходимый объем твердого носителя, который должен превышать объем колонки на 20–25%, отмеряют предварительно взвешенным на аналитических весах цилиндром на 50 мл. При засыпании носителя осторожно постукивают цилиндром о поверхность стола для уплотнения слоя. Цилиндр с носителем взвешивают и по разнице определяют массу носителя.

Исходя из заданного преподавателем процента пропитки и массы твердого носителя, берут на аналитических весах навеску неподвижной жидкой фазы и растворяют ее в 150 мл необходимого растворителя. Раствор неподвижной фазы переносят в фарфоровую чашку и туда же всыпают твердый носитель. Твердый носитель необходимо всыпать медленно, при постоянном перемешивании содержимого чашки стеклянной палочкой или шпателем. Содержимое чашки оставляют в покое на 15–20 минут, после чего чашку переносят на водяную баню и медленно удаляют растворитель при постоянном осторожном перемешивании до исчезновения запаха растворителя и хорошей сыпучести насадки.

Следует обратить особое внимание на осторожность перемешивания, поскольку в противном случае происходит разрушение частиц твердого носителя. Впоследствии это может привести к значительному ухудшению эффективности разделения на подготовленной колонке.

Насадку сушат в шкафу при температуре, указанной преподавателем. Если термостабильность неподвижной жидкой фазы не позволяет проводить осушку при повышенной температуре, остатки растворителя удаляют в вакууме водоструйного насоса, используя склянку Дрекселя.

3. *Заполнение колонки.* Хроматографическую колонку последовательно промывают дистиллированной водой, раствором (1:1) HCl, вновь дистиллированной водой, ацетоном и хлороформом, после чего сушат в токе азота.

Заполнять колонку можно как в свернутом, так и в распрямленном состоянии. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки [2]. Длинные металлические колонки перед заполнением, как правило, распрямляют.

В один конец колонки вставляют предварительно промытый раствором (1:1) HCl, дистиллированной водой и просушенный комочек стеклянной или кварцевой ваты, а за ним моток стальной или медной проволочной сетки (рис. 1).

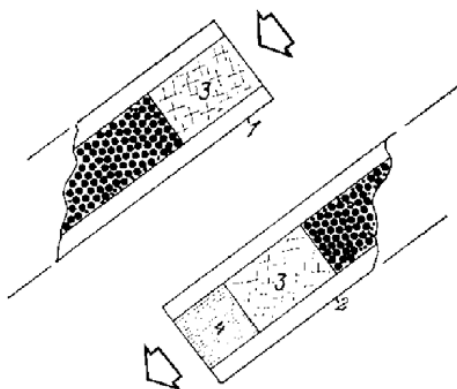


Рис. 1. Схема концов колонки: 1 — вход колонки; 2 — выход колонки; 3 — стеклянная или кварцевая вата; 4 — моток металлической сетки

Этот конец колонки присоединяют через вакуумный шланг к водоструйному или электрическому вакуумному насосу. К противоположному концу колонки с помощью небольшого куска резинового шланга присоединяют стеклянную воронку. Создают разрежение, после чего начинают заполнять колонку. Насадку вносят через воронку осторожно, небольшими порциями, при постоянном постукивании по колонке

деревянным карандашом или деревянной линейкой, либо используя специальную установку, включающую вращающийся стержень и механический или ультразвуковой вибратор (рис. 2).

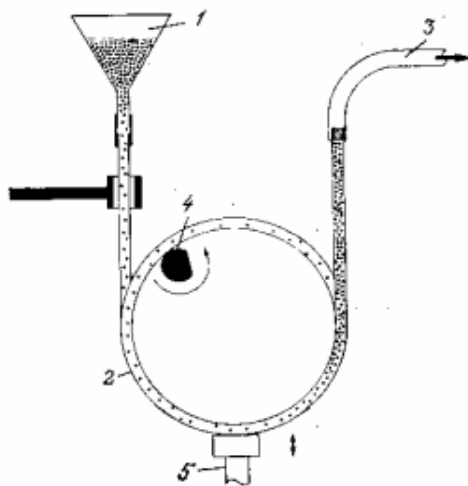


Рис. 2. Заполнение хроматографической колонки: 1 – воронка с насадкой; 2 – колонка; 3 – соединение с водоструйным или вакуумным насосом; 4 – вращающийся стержень. Обратите внимание на поперечное сечение с плоской поверхностью; 5 – механический или ультразвуковой вибратор

В случае если в модели хроматографа предусмотрено непосредственное использование части колонки в качестве испарителя (хроматографы серии Цвет-500, ЛХМ и др.), из колонки (того ее конца, который был присоединен к воронке) высыпают насадку на длину 10–15 см.

В этот конец колонки также вставляют комочек стальной или медной проволочной сетки, подготовленный, как указано выше.

4. *Кондиционирование колонки.* Приготовленную колонку монтируют в термостате хроматографа. Направление движения потока газа-носителя в колонке должно совпадать с направлением, в котором производилось ее заполнение. То есть конец колонки, который присоединяли к источнику вакуума, подсоединяют к детектору, а конец, через который засыпали сорбент, – к испарителю (или в качестве испарителя). При кондиционировании колонку не присоединяют к детектору во избежание его загрязнения.

Подают газ-носитель на прибор и проверяют герметичность присоединения колонки путем «обмыливания» соединений, после чего удаляют мыло, закрывают дверцу термостата, продувают колонку 3–5 минут газом-носителем и начинают кондиционирование.

Условия кондиционирования (температурный режим, скорость потока газа-носителя, продолжительность) зависят от типа неподвижной жидкой фазы и твердого носителя, поэтому их предварительно согласовывают с преподавателем. В большинстве случаев кондиционирование производится при медленном подъеме (программировании) температуры термостата колонок от комнатной до точки, лежащей на 10–15°C ниже максимально допустимой для данной неподвижной жидкой фазы. Далее кондиционирование проводят при этой температуре еще несколько часов, затем присоединяют колонку к детектору и продолжают продувать колонку газом-носителем при максимальном усилении сигнала. После того как будет получена стабильная нулевая линия вторичного прибора, кондиционирование завершают. Для некоторых силиконовых неподвижных жидких (SE-30, OV-17, ПМФС-4 и др.) полезно некоторое время (8–12 часов) проводить кондиционирование в отсутствие потока газа-носителя.

По результатам выполненной работы оформляют отчет.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, описание всех выполненных операций, условия кондиционирования, выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы используются для изготовления насадочных и капиллярных колонок? Какие требования предъявляются к материалу колонки?
2. Какие требования предъявляются к твердому носителю?
3. С какой целью проводится модификация твердого носителя? В чем состоит сущность методов модификации? Привести условные обозначения модифицированных носителей.
4. Какие требования предъявляются к неподвижной жидкой фазе? Классификация неподвижных жидких фаз.
5. Какие правила необходимо соблюдать при приготовления насадки и заполнении ею хроматографической колонки?
6. С какой целью производится кондиционирование колонки?

Лабораторная работа 2

Изучение влияния скорости потока газа-носителя на эффективность хроматографического разделения

Скорость потока газа-носителя является важным параметром, во многом определяющим качество разделения компонентов смеси. Нахождение оптимальной скорости газа-носителя – один из этапов разработки газохроматографической методики. При оптимизации важно учитывать не только эффективность, но и затраченное на анализ время: наиболее эффективное разделение достигается порой при сравнительно малом расходе газа-носителя. С уменьшением скорости потока газа-носителя возрастают времена удерживания компонентов и, соответственно, время всего анализа. В данной работе предлагается экспериментально изучить влияние скорости потока газа-носителя на эффективность газохроматографического разделения на насадочной колонке. Теория вопроса рассмотрена в п. 1.7 и 1.8 [1].

Цель работы – определение скорости потока газа-носителя, обеспечивающей максимальную эффективность хроматографической системы.

Задачи работы:

- получение хроматограмм при различной скорости потока газа-носителя;
- построение графиков зависимости ВЭТТ и критерия разделения от скорости потока;
- определение оптимальных условий газохроматографического разделения.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф Цвет-100 с катарометром.
2. Насадочная колонка 3×1000 мм с 20% ПЭГ-20М или ПЭГ-4000 на хроматоне N-AW, цветохроме ДМДХС или хромосорбе W-AW (фракции 0,160–0,250 или 0,200–0,315 мм).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Бинарная смесь (примерно 1:1) *n*-гексана и циклогексана.
5. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
6. Секундомер.
7. Линейка.
8. Пенно-мыльный расходомер.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	100°С
Температура термостата колонок	60°С
Температура детектора	100°С
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	5–60 см × мин ⁻¹
Ток моста детектора	40–60 мА
Объем вводимой пробы	1 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят на заданный режим работы. Данные операции следует выполнять в строгом соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией и указаниями преподавателя или лаборанта! Перед включением тока моста необходимо убедиться, что через ячейки детектора протекает газ-носитель.

Создают давление газа-носителя на входе в хроматографическую колонку, обеспечивающее скорость его подачи 3–5 см³ × мин⁻¹. Скорость потока газа-носителя можно устанавливать с некоторым отклонением от заданного в прописи значения. Важно, однако, во всех случаях знать точную скорость (с точностью ±1 см³ × мин⁻¹).

После установления стабильной нулевой линии вводят в испаритель хроматографа микрошприцем 1 мкл смеси *n*-гексана с циклогексаном, фиксируя момент ввода пробы. На полученной хроматограмме высоты пиков должны достигать 50–80% ширины диаграммной ленты. Если регистрируются значительно меньшие или «зашкаленные» пики, изменяют чувствительность регистрации сигнала детектора. Скорость движения диаграммной ленты выбирают таким образом, чтобы отношение ширины пика на половине высоты к его высоте составляло 1:(5–10). Выписывают по две воспроизводимые хроматограммы при скорости подачи газа-носителя 10, 15, 20, 30 и 60 см × мин⁻¹. По пику воздуха фиксируют время удерживания несорбируемого компонента (t_M). После этого (**в соответствии с прилагаемой к хроматографу инструкцией**) выключают прибор и приступают к обработке результатов.

Для каждой из записанных хроматограмм измеряют расстояние удерживания углеводов (l) и ширину пика на половине его высоты ($\omega_{0,5}$). На основании полученных данных для одного из компонентов смеси рассчитывают число теоретических тарелок (N), высоту, экви-

валентную теоретической тарелке (H), и приведенную высоту, эквивалентную теоретической тарелке ($h_{п}$), для одного из компонентов по формулам, приведенным в [1]. Из полученных хроматограмм находят также значения критерия разделения (R_s) *n*-гексана и циклогексана для каждой скорости потока газа-носителя по формуле (9), п. 1.5 [1]. Экспериментальные и расчетные данные заносят в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные о влиянии скорости подачи газа-носителя на эффективность хроматографической системы

№ хроматограммы	F_c , см ³ × мин ⁻¹	u , см ³ × мин ⁻¹	N	H , см	$h_{п}$	R_s

Из значений F_c и t_M находят линейную скорость потока газа-носителя (формула (9) п. 1.5 [1]) и строят графики зависимостей $H = f(u)$ (для гексана или циклогексана), $R_s = f(u)$ и делают выводы.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, табл. 1, кривая Ван-Деемтера, графики $H = f(u)$, $R_s = f(u)$, выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие газы используются в хроматографии? Какие методы применяются для очистки газов?
2. Как влияет скорость потока газа-носителя на эффективность разделения?
3. Как влияет скорость потока газа-носителя на время удерживания?
4. Как влияет скорость потока газа-носителя на критерии разделения?
5. Какую скорость потока газа-носителя следует считать оптимальной?
6. Как определить члены уравнения Ван-Деемтера из соответствующей кривой?
7. В чем состоит сущность явлений вихревой диффузии, продольной диффузии, сопротивления массопереносу? От чего зависят эти параметры?
8. Что называется теоретической тарелкой?
9. Что такое ВЭТТ?
10. Как зависит эффективность разделения от длины колонки? От диаметра колонки?

Лабораторная работа 3

Исследование зависимости параметров удерживания в гомологических рядах органических соединений

Исследование зависимости параметров удерживания в гомологических рядах органических соединений имеет практическую значимость для идентификации компонентов сложных смесей.

Чаще всего логарифмы времен удерживания и удерживаемых объемов членов одного и того же гомологического ряда линейно увеличиваются с ростом молекулярной массы. Пользуясь таким графиком, можно, измерив время удерживания неизвестного компонента, принадлежащего к тому же гомологическому ряду, определить его молекулярную массу и идентифицировать его. Для идентификации также используют графики зависимости параметров удерживания соединений от их температуры кипения, числа атомов углерода в молекуле и от отношения температуры колонки к температуре кипения.

Теория вопроса рассмотрена в п. 2 [1].

Цель работы — нахождение зависимости изменения времен удерживания и удерживаемых объемов в гомологических рядах органических соединений.

Задачи работы:

- определение времени удерживания и удерживаемого объема членов гомологических рядов нормальных, ароматических углеводородов и спиртов;
- построение и изучение графиков зависимости параметров удерживания (времени удерживания и удерживаемого объема) от числа атомов углерода в молекуле, температуры кипения;
- идентификация веществ с использованием полученных графиков.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
2. Насадочная колонка 3×3000 мм с 10% SE-30 на хроматоне N-AW (фракция 0,160–0,250 мм).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Смесь насыщенных углеводородов нормального строения C_5 – C_9 .
5. Смесь спиртов нормального строения C_1 – C_5 .

6. Смесь бензола, толуола и этилбензола.
7. Секундомер.
8. Линейка.
9. Пенно-мыльный расходомер.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	200°С
Температура термостата колонок	100°С
Температура детектора	200°С
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	10–60 см ³ × мин ⁻¹
Ток моста	100–120 мА
Скорость движения диаграммной ленты самописца	600–720 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	1 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят его на рабочий режим, затем измеряют скорость потока газа-носителя на выходе детектора по теплопроводности. После установления стабильной нулевой линии самописца измеряют время удерживания воздуха как мертвое время колонки (п. 1.2 [1]); для этого вводят микрошприцем в испаритель 10 мкл воздуха (масштаб делителя шкалы 1:1).

В испаритель хроматографа вводят последовательно по 1 мкл выданных смесей насыщенных углеводородов нормального строения C₅–C₉, смеси ароматических углеводородов (бензола, толуола и этилбензола), а также смесь спиртов нормального строения C₁–C₅. Времена удерживания из компонентов измеряют секундомером. Результаты первичных измерений записывают непосредственно на диаграммной ленте самописца.

Из полученных данных вычисляют исправленные удерживаемые объемы компонентов смесей и строят графики зависимостей логарифмов этих величин от числа атомов углерода в молекулах исследуемых органических соединений и от безразмерного параметра Z, представляющего собой отношение температуры кипения вещества к температуре колонки (см. п. 2.1 [1]).

После этого смешивают углеводороды нормального строения C_5-C_9 с бензолом, толуолом и этилбензолом. Полученную смесь вводят в испаритель хроматографа и выписывают хроматограмму, по которой рассчитывают линейные индексы удерживания Ковача ароматических углеводородов (см. п. 2.2 [1]) по формуле

$$I_{t, ^\circ C}^{н.ф} = 100n \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(N)}}{\lg t'_{R(N+n)} - \lg t'_{R(N)}} + 100N \quad (2)$$

$$t'_{R(N)} < t'_{R(x)} < t'_{R(N+n)},$$

где $t'_{R(N)}, t'_{R(x)}$ и $t'_{R(N+n)}$ – исправленные времена (или расстояния) удерживания анализируемого вещества и n -алканов с числом углеродных атомов N и $(N + n)$ соответственно; $n = 1, 2, 3...$

Результаты измерений и вычислений заносят в табл. 2.

Таблица 2

Времена удерживания, удерживаемые объемы, индексы удерживания, а также параметр Z исследуемых веществ

Компонент	t_R, c	$V_R, cм^3$	$I_{t, ^\circ C}^{н.ф}$	Z

Получают от преподавателя смесь неизвестного состава, содержащую 2–3 соединения указанных классов. Выписывают хроматограмму полученной смеси и определяют ее качественный состав, используя полученные графики. Для подтверждения результатов анализа идентифицированные компоненты хроматографируют в чистом виде.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, табл. 2, графики зависимостей: логарифмов исправленных удерживаемого объема и времени удерживания от числа атомов углерода в молекулах исследованных соединений, логарифмов исправленных удерживаемого объема и времени удерживания от параметра Z , результаты идентификации компонентов смеси, выданной преподавателем, выводы.

Контрольные вопросы

1. Как измеряются параметры хроматографического удерживания в гомологических рядах органических соединений?
2. Какова последовательность элюирования бутана, изобутана, ундекана, бензола, толуола на колонке с SE-30 на хромосорбе W-AW?
3. Какова последовательность элюирования из колонки изомерных бутановых спиртов?
4. Какова последовательность элюирования метанола (t° кип. $65,5^\circ\text{C}$) и метилтретбутилового эфира (t° кип. 55°C) при использовании колонки с неподвижной жидкой фазой ПЭГ-1500 на хроматоне N-AW и при использовании колонки со скваланом на том же носителе?
5. Что называется селективностью неподвижной фазы? Чем определяется селективность? Как зависит селективность неподвижной фазы от температуры?
6. Почему не происходит разделение компонентов воздуха в условиях данной работы?

Лабораторная работа 4

Определение содержания примесей в техническом циклогексане методом внутренней нормализации

В данной работе предлагается сделать анализ примеси бензола в циклогексане с применением метода внутренней нормализации без поправочных коэффициентов, выполнить градуировку прибора, ввести полученные поправочные коэффициенты, оценить погрешности и сравнить результаты.

Данная методика имеет практическое значение при контроле технологического процесса гидрирования бензола в циклогексане на производствах капролактама. Теория вопроса рассмотрена в п. 3 [1].

Цель работы – количественный анализ содержания бензола и гептана в образце технического циклогексана.

Задачи работы:

- анализ технического циклогексана, содержащего бензол и гептан в виде примесей; идентификация компонентов пробы;
- приготовление искусственной смеси содержащей бензол и гептан; хроматографирование искусственной смеси, с известными концентрациями бензола и гептана;
- расчет хроматограмм, определение содержания примесей, нахождение погрешностей определения.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
2. Насадочная колонка 3×3000 мм с 20% ПЭГ-20М на хромосорбе W-AW (фракция 0,160–0,250 мм).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Технический циклогексан с суммарным содержанием примесей 3–5%.
5. Бензол х. ч.
6. Гептан х. ч. для хроматографии или марки «эталонный».
7. Циклогексан 99⁺.
8. Пипетки на 2, 5 и 10 мл.
9. Пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками.
10. Аналитические весы общего назначения.

11. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
12. Линейка.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	150°С
Температура термостата колонок	80–90°С
Температура детектора	100°С
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	30–40 см ³ × мин ⁻¹
Ток моста детектора по теплопроводности	120–160 мА
Скорость движения диаграммной ленты самописца	600–720 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	1–3 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят его на заданный режим. После установления стабильной нулевой линии начинают работу. В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 1 мкл технического циклогексана и записывают хроматограмму, переключая чувствительность шкалы самописца таким образом, чтобы пики циклогексана и примесей имели соизмеримые высоты. Для этого предварительно можно выписать пробную хроматограмму и подобрать необходимые значения делителя шкалы. Подобрав масштабы делителя шкалы, записывают три хроматограммы, рассчитывают площади пиков и заполняют соответствующие столбцы в таблице. Методом простой нормализации площадей с учетом переключения делителя шкалы определяют концентрацию бензола (в масс. %) в циклогексане.

Далее готовят искусственную смесь, содержащую бензол, гептан и циклогексан. Смесь делают в пенициллиновом флаконе из навесок, взятых на аналитических весах. Концентрации бензола и гептана в искусственной смеси должны быть близки концентрации, полученной при хроматографировании технического циклогексана.

Хроматографируют приготовленную искусственную смесь в условиях, определенных при анализе технического циклогексана. Выписывают три хроматограммы и заполняют соответствующие столбцы в таблице.

Сравнивают результаты, полученные при анализе технического циклогексана и искусственной смеси, находят относительную погреш-

ность измерения и делают вывод о применимости метода простой нормировки по отношению к данному анализу.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность метода внутренней нормализации?
2. Каковы ограничения применения метода нормализации площадей?
3. В чем заключается отличие потокового детектора от концентрационного, интегрального от дифференциального? Привести примеры.
4. От чего зависит чувствительность катарометра?
5. Какие газы предпочтительно использовать при работе на хроматографе с катарометром? Почему?
6. Дать определение понятиям чувствительности детектора, селективности детектора, предела обнаружения, ЛДД.

Лабораторная работа 5

Определение массовой доли основного вещества в *n*-бутаноле методом внутреннего стандарта

При использовании метода внутренней стандартизации к анализируемой смеси добавляют определенное количество стандартного вещества. Количественный расчет хроматограммы основывается на сравнении площадей пиков анализируемого и стандартного веществ.

Метод внутреннего стандарта широко используется для определения массовой доли примесей и прописывается в большинстве ГОСТов на химическую продукцию. В данной лабораторной работе предлагается выполнить анализ массовой доли примесей и основного вещества в бутиловом спирте (ГОСТ 5208-81 и ГОСТ 6006-78). Требования к внутреннему стандарту приведены в п. 3 [1].

Цель работы – знакомство со стандартным методом определения содержания основного вещества и примесей в химических реактивах методом внутреннего стандарта.

Задачи работы:

- приготовление искусственных калибровочных смесей;
- градуировка прибора по примесям в бутаноле методом внутреннего стандарта и определение калибровочных коэффициентов;
- анализ контрольного образца бутанола-1 на содержание основного вещества и примесей.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с пламенно-ионизационным детектором.
2. Насадочная колонка 3×3000 мм с 10% ПЭГ-4000 на хроматоне N-AW (фракция 0,160–0,250 мм).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Технический *n*-бутиловый спирт с суммарным содержанием примесей (*изо*-бутанол и ди-*n*-бутиловый эфир) 1–3%.
5. *n*-бутиловый спирт х. ч. для хроматографии.
6. *изо*-бутиловый спирт 99⁺.
7. Ди-*n*-бутиловый эфир 99⁺.
8. *n*-амиловый или *втор*-бутиловый спирт х. ч. Для хроматографии.
9. Пипетки на 2, 5 и 10 мл.

10. Пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками.
11. Аналитические весы общего назначения.
12. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
13. Линейка.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	150°С
Температура термостата колонок	80–90°С
Температура детектора	150°С
Газ-носитель	азот или гелий
Отношение скоростей потоков	
газ-носитель : водород : воздух	1:1:10
Скорость движения диаграммной	
ленты самописца	240–600 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	1 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят его на заданный режим. За время выхода прибора на режим в пенициллиновых флаконах гравиметрическим методом готовят 4 калибровочные смеси, содержащие основные примеси в *n*-бутаноле — ди-*n*-бутиловый эфир и изобутиловый спирт, а также внутренний стандарт — *n*-амиловый спирт. Концентрации компонентов должны быть в диапазоне 0,2–1%. Навески берут на аналитических весах, результаты взвешивания записывают с точностью до 4-го десятичного знака.

Каждую из полученных смесей хроматографируют дважды, при этом пик *n*-бутанола может оставаться зашкаленным. Примеси идентифицируют методом добавки. На хроматограммах рассчитывают площади пиков и находят средние значения градуировочных коэффициентов. Значения коэффициентов усредняют из всех полученных хроматограмм для обеих примесей.

Затем выполняют анализ этих примесей в техническом образце *n*-бутанола. Снимают не менее двух хроматограмм и вычисляют средние значения концентрации обеих примесей, после чего рассчитывают содержание основного вещества (X) по формуле

$$X = 100 - \sum C_{\text{прим}} - C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3)$$

где $\Sigma C_{\text{прим}}$ — суммарная массовая доля примесей, масс. %; $C_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация воды в анализируемом образце, масс. % (данные получают у преподавателя).

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, результаты измерений, выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода внутреннего стандарта, его достоинства и недостатки перед методами внутренней нормализации и абсолютной градуировки?
2. Какие требования необходимо соблюдать при анализе по методу внутреннего стандарта?
3. Как выполняется градуировка хроматографа по методу внутреннего стандарта?
4. Описать принцип действия ДИП.
5. От чего зависит чувствительность ДИП?
6. Описать принцип действия ПФД.
7. Описать принцип действия ЭЗД.
8. Описать принцип действия ТИД.

Лабораторная работа 6

Определение примеси толуола в бензоле методом абсолютной градуировки

Метод абсолютной градуировки основан на прямой зависимости между высотой или площадью хроматографического пика и количеством вещества в смеси. Данный метод удобно использовать, когда необходимо определить концентрацию лишь какого-либо одного компонента смеси. Метод абсолютной градуировки является основным при анализе микропримесей. В настоящей работе предлагается выполнить количественный анализ примеси толуола в бензоле данным методом. Теория вопроса рассмотрена в п. 3 [1].

Цель работы – знакомство с методом абсолютной калибровки в газовой хроматографии.

Задачи работы:

- приготовление искусственных смесей бензол-толуол;
- градуировка хроматографа по искусственным смесям;
- анализ контрольного образца.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
2. Насадочная колонка 3×2000–3000 мм с 10% SE-30 на хроматоне N-AW (фракция 0,160–0,250 мм).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Бензол х. ч.
5. Толуол х. ч.
6. Пипетки на 2, 5 и 10 мл.
7. Пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками.
8. Аналитические весы общего назначения.
9. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
10. Линейка.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	150°С
Температура термостата колонок	110°С
Температура детектора	150°С
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	30–40 см ³ × мин ⁻¹

Ток моста детектора по теплопроводности	100–120 мА
Скорость движения диаграммной ленты самописца	600 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	2 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят его на заданный режим. За время выхода прибора на рабочий режим готовят градуировочные смеси толуола в бензоле. Четыре чистые и сухие пронумерованные колбы с пробками взвешивают на аналитических весах. В колбы добавляют 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мл толуола, закрывают пробками и снова взвешивают, затем при помощи пипетки добавляют в колбы по 30 мл бензола, колбы вновь взвешивают. В процессе приготовления следят, чтобы жидкость не коснулась пробки. После добавления гептана смеси тщательно перемешивают. Рассчитывают массовые доли толуола в бензоле, в %.

Поочередно по 2 мкл каждой из приготовленных смесей вводят в испаритель хроматографа и выписывают хроматограммы, добиваясь воспроизводимости высоты пика толуола. Таким образом, для каждой смеси выписывают не менее трех воспроизводимых хроматограмм.

Для каждой хроматограммы находят площадь пика толуола как произведение его высоты на ширину, измеренную на половине высоты. Ширину пика на половине высоты измеряют с помощью лупы, учитывая толщину линии контура. Площади пиков для каждой смеси усредняют и находят среднее квадратическое отклонение (СКО) i -го из n -измерений (см. п. 3.5 [1]).

По результатам расчетов заполняют табл. 3.

Таблица 3

Градуировочная характеристика (определение содержания толуола в бензоле методом абсолютной градуировки)

$C_{\text{Толуол}}, \text{ масс. \%}$	$h_{\text{Толуол}}, \text{ мм}$	$Q_{\text{Толуол}}, \text{ мм}^2$

На основании полученных данных строят график зависимости площади пика от концентрации вещества:

$$C_i = K_{\text{абс}} \cdot Q_i + b. \quad (4)$$

Данные обрабатывают по методу наименьших квадратов и находят коэффициенты корреляционного уравнения: величины K и b , а также

коэффициент линейной корреляции (r). Абсолютный градуировочный коэффициент K_{abc} находят по МНК, пользуясь уравнением

$$K_{abc} = \frac{m \cdot \sum^m C_i \cdot \bar{Q}_i - \sum^m C_i \sum^m \bar{Q}_i}{m \cdot \sum^m C_i^2 - (\sum^m C_i)^2}, \quad (5)$$

а коэффициент b находят по уравнению

$$b = \frac{\sum^m Q_i - K \cdot \sum^m C_i}{m}. \quad (6)$$

Коэффициент линейной корреляции находят по формуле

$$r = \frac{\sum^m (C_i - \bar{C}_i) \cdot (Q_i - \bar{Q}_i)}{\sqrt{\sum^m (C_i - \bar{C}_i)^2 \cdot \sum^m (Q_i - \bar{Q}_i)^2}}, \quad (7)$$

где $\bar{C}_i = \frac{\sum^m C_i}{m}$, $\bar{Q}_i = \frac{\sum^m Q_i}{m}$; m – количество градуировочных смесей, т. е. количество точек градуировочной зависимости.

«Наилучшую» кривую проводят, основываясь на величинах K_{abc} и b . Расчет K_{abc} , b и r удобно производить по электронным таблицам *Microsoft Excel*.

Используя полученную зависимость, выполняют анализ контрольного образца бензола с примесью толуола (выписывают не менее трех хроматограмм), находят концентрацию толуола. Сравнивают полученное значение концентрации с истинным, находят погрешности определения и делают выводы.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, результаты измерений, табл. 3, градуировочный график, выводы.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются универсальный и селективный детекторы? Привести примеры таких детекторов.
2. Почему при анализе методом нормализации в режиме программирования температуры нельзя пользоваться непосредственно величинами высот пиков?
3. Какие требования необходимо соблюдать при анализе методом абсолютной градуировки?
4. Каким образом производится оценка значимости коэффициента b в уравнении (4) [1]?
5. Какие достоинства имеет метод абсолютной градуировки перед другими методами количественного хроматографического анализа?
6. В чем состоит сущность коэффициента K_{abc} в уравнении (4) [1]?

Лабораторная работа 7

Определение массовой доли воды в техническом ацетоне методом газодсорбционной хроматографии

Вода содержится в большинстве органических растворителей. В ряде случаев наличие воды сверх заданной нормы может иметь негативный эффект, приводя к отравлению катализаторов, ухудшению качества полимеров, повышенной слеживаемости и т. д. В связи с этим определение содержания воды в органических веществах является важной и актуальной задачей аналитической химии.

Наряду с классическими методиками количественного анализа воды по К. Фишеру и Дину – Старку находят применение методы газовой хроматографии. Основной сложностью в последнем случае является ограниченный круг неподвижных фаз, применимых для отделения воды. Поскольку вода – весьма полярное соединение, на большинстве колонок она выходит в виде сильно размытого пика. Оптимальный вариант заключается в разделении пробы на колонках с пористыми полимерными сорбентами (см. п. 4.4 [1]). Использование пористых полимерных сорбентов, таких как поропак Q, хромосорб-102, полисорб-1 и полисорб-10, позволяет добиться быстрого элюирования воды в виде узкого и симметричного пика, при этом она выходит из колонки быстро (между этаном и пропаном), отделяется от большинства других примесей.

Детектирование воды чаще всего производится с применением детектора по теплопроводности (катарометра). Используются также приемы реакционной газовой хроматографии. Например, при анализе воды в аммиаке (ГОСТ 28995-91) воду конвертируют в ацетилен по реакции с карбидом кальция, а ацетилен детектируют с использованием пламенно-ионизационного детектора.

В данной работе предлагается выполнить количественный анализ воды в техническом ацетоне методом внутренней нормализации и абсолютной градуировки, а затем сравнить полученные результаты по критерию Фишера. Данная методика используется в ГОСТ 2768-84.

Цель работы – знакомство с анализом воды в органических растворителях методом газодсорбционной хроматографии.

Задачи работы:

- приготовить градуировочные смеси вода–ацетон;
- провести градуировку газового хроматографа и определить абсолютный коэффициент чувствительности детектора по отношению к воде;
- выполнить анализ воды в анализируемом образце ацетона методом абсолютной градуировки;
- выполнить анализ воды в анализируемом образце ацетона методом внутреннего стандарта и сравнить результаты.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
2. Насадочная колонка 3×3000 мм с полисорбом-1 или поропак Q (фракции 0,315–0,400 мм).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Ацетон х. ч.
5. Технический ацетон, содержащий 0,2–0,5% воды.
6. Дистиллированная вода.
7. Пипетки на 2, 5 и 10 мл.
8. Пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками.
9. Аналитические весы общего назначения.
10. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
11. Линейка.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	150°С
Температура термостата колонок	130°С
Температура детектора	150°С
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	40–50 см ³ × мин ⁻¹
Ток моста детектора по теплопроводности	100–120 МА
Скорость движения диаграммной ленты самописца	600 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	1–2 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят его на заданный режим. После стабилизации нулевой линии можно приступить к выполнению анализа.

Пока хроматограф выходит на режим, готовят растворы воды в ацетоне. Для этого четыре сухих и чистых пенициллиновых флакона с полиэтиленовыми пробками взвешивают на аналитических весах. Во флаконы пипеткой вносят соответственно 0,05; 0,1; 0,2 и 0,4 мл дистиллированной воды и снова флаконы взвешивают (объем воды можно отмеривать приблизительно, массу необходимо определять с высокой точностью). В каждый из пенициллиновых флаконов добавляют по 10 мл химически чистого ацетона и вновь взвешивают. В процессе приготовления смесей следят, чтобы жидкость во флаконе не коснулась пробки до последнего взвешивания. Результаты всех взвешиваний записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Содержимое флаконов тщательно перемешивают и рассчитывают концентрацию воды в смесях.

В испаритель хроматографа вводят по 1–2 мкл каждой из смесей. Для каждой смеси выписывают 2–3 хроматограммы с воспроизводимой высотой пика воды. Находят площади пиков воды на хроматограммах, результаты усредняют для каждого раствора и по полученным данным строят график зависимости площади пика воды от ее концентрации в искусственной смеси. Данные обрабатывают методом наименьших квадратов и определяют абсолютный градуировочный коэффициент.

Анализируют выданный преподавателем контрольный образец технического ацетона в тех же условиях и определяют концентрацию воды в нем, используя данные градуировочного графика. Необходимо выполнить 3–4 анализа контрольного образца. Определяют среднее значение результата и находят СКО (п. 3.5 [1]).

После этого выданный преподавателем образец анализируют методом простой внутренней нормализации (без введения относительных градуировочных коэффициентов). Для этого также выписывают 3–4 хроматограммы, регистрируя на них пики обоих компонентов смеси – воды и ацетона. Масштаб делителя шкалы переключают таким образом, чтобы оба пика имели соизмеримые высоты. Определяют среднее значение результата, находят СКО, сходимость и правильность результата.

Результаты анализа, полученные методом абсолютной градуировки и внутренней нормализации, сравнивают и находят критерий Фишера. Делают выводы.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, результаты измерений, градуировочный график, выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие неподвижные фазы используются для анализа воды?
2. Почему при анализе водного раствора метилового спирта на хроматографе с катарометром (газ-носитель – азот) вода элюируется в виде «отрицательного» пика?
3. Каким образом производится сравнение метрологических характеристик двух методик анализа?

Лабораторная работа 8

Определение содержания метил-трет-бутилового эфира в нефтяных дистиллятах

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и другие третичные простые эфиры широко используются в качестве высокооктановых добавок к автомобильным бензинам. МТБЭ является экологически чистой присадкой, улучшающей глубину сгорания углеводородов бензина.

Согласно действующим в России нормам содержание МТБЭ в бензинах не должно превышать 15%. Кроме того, важно исключить попадание МТБЭ в нефтяные дистилляты, направляемые на каталитический риформинг, поскольку третичные эфиры являются ядами для используемых в этих процессах катализаторов.

В связи с этим актуальной задачей становится разработка методик количественного определения МТБЭ в нефтяных дистиллятах. Данная задача может быть успешно решена хроматографическими методами. В настоящее время разработан ГОСТ Р 52531-2006, регламентирующий хроматографическую методику определения содержания МТБЭ в нефтяных дистиллятах. Сущность методики заключается в предварительном концентрировании МТБЭ на адсорбционной колонке с силикагелем двумя растворителями (неполярным и полярным) с последующим анализом концентрата методом газожидкостной хроматографии.

Цель работы – знакомство с методом количественного определения содержания метил-трет-бутилового эфира в нефтяном дистилляте.

Задачи работы:

- приготовить стандартный образец для исследования (раствор метил-трет-бутилового эфира в нефтяном дистилляте);
- приготовить препаративную адсорбционную колонку; отделить метил-трет-бутиловый эфир от углеводородов дистиллята;
- выполнить анализ воды в образце ацетона методом внутреннего стандарта и сравнить результаты.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф типа Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором.
2. Насадочная колонка 3×3000 мм с 20%. трис-(в-цианэтокси)-пропаном (ТЦЭП) на хромосорбе P-AW.

3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Силикагель АСКГ.
5. Препаративная адсорбционная колонка (рис. 3).
6. Мерная колба на 25 мл.
7. Пипетки на 1, 5 и 25 мл.
8. Нефтяной дистиллят с пределами выкипания 70–150°С.
9. Гексан марки х. ч.
10. *изо*-Пропиловый спирт марки х. ч.
11. МТБЭ с содержанием основного вещества не менее 99%.
12. Этил-*трет*-бутиловый эфир (внутренний стандарт).
13. Аналитические весы общего назначения.
14. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
15. Линейка.
16. Вакуумный эксикатор.
17. Сушильный шкаф.
18. Конические колбы на 50 и 100 мл.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	200°С
Начальная температура термостата колонок	35–70°С
Время выдержки при начальной изотерме	15 мин
Скорость подъема температуры	20°С × мин ⁻¹
Конечная температура колонки	130°С
Температура детектора	200°С
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	12 см ³ × мин ⁻¹
Скорость потока водорода	20–30 см ³ × мин ⁻¹
Скорость потока воздуха	200–300 см ³ × мин ⁻¹
Скорость движения диаграммной ленты самописца	240–600 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	0,5–3 мкл

Выполнение работы

1. Приготовление стандартного испытуемого образца

Готовят образец для исследования. Для этого в предварительно взвешенную коническую колбу на 100 мл с пробкой помещают 50 мл нефтяного дистиллята. Колбу с дистиллятом взвешивают, добавляют

в нее 0,1–0,2 мл МТБЭ. Колбу снова взвешивают, содержимое тщательно перемешивают и определяют массовую долю МТБЭ в образце.

2. Приготовление адсорбционной колонки для отделения углеводов нефтяного дистиллята

Для отделения МТБЭ от углеводов нефтяного дистиллята используют препаративную адсорбционную колонку с силикагелем. Колонка (рис. 3) представляет собой стеклянную трубку длиной 200 мм, наружным диаметром 7 мм и внутренним 4 мм, в верхней части которой припаян резервуар, вмещающий 25 мл жидкости.

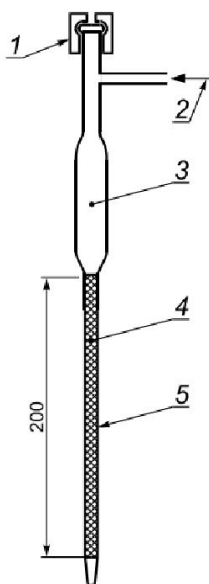


Рис. 3. Препаративная адсорбционная колонка:

- 1 – пробка; 2 – трубка подачи воздуха или азота; 3 – резервуар объемом 25 см³;
4 – силикагель; 5 – трубка внутренним диаметром 4 мм

Над боковым отводом резервуара имеется боковой отвод, к которому подводят сжатый воздух или азот из баллона (через редуктор!), для создания давления в колонке. Над боковым отводом расположено горлышко с пластиковой пробкой (закрепляется с помощью медной проволоки через «усы») либо герметичное резьбовое соединение.

Перед использованием 10–25 г силикагеля переносят в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу в течение трёх часов при температуре 175°C. Высушенный силикагель хранят в вакуумном эксикаторе.

Препаративная колонка заполняется активированным силикагелем непосредственно перед проведением анализа. Колонку заполняют силикагелем до дна резервуара через маленькую воронку, установленную в горлышко, при легком постукивании по стенкам колонки для уплотнения набивки силикагеля. Для каждого анализа используют свежую порцию силикагеля.

3. *Отделение МТБЭ от углеводородов нефтяного дистиллята*

В резервуар препаративной адсорбционной колонки помещают 25 мл нефтяного дистиллята, закрывают пробку, присоединяют к отводу трубку и создают давление воздуха или азота 30–60 кПа. Элюат собирают в колбу.

После того как уровень жидкости достигнет поверхности силикагеля, колонку последовательно промывают под давлением двумя порциями по 5 мл гексана. Затем добавляют в колонку 2,5 мл *изо*-пропилового спирта, увеличивают давление на входе в колонку и наблюдают за границей раздела фаз растворителей. Как только граница раздела фаз достигнет уровня на 1 см выше нижней границы силикагеля, меняют приемник элюата на мерную колбу объемом 25 мл. Элюат собирают в мерную колбу, затем промывают колонку еще одной порцией 2,5 мл *изо*-пропилового спирта. Для удобства наблюдения границы раздела фаз позади колонки помещают лист черной бумаги.

4. *Газохроматографический анализ элюата*

Колбу с элюатом закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах, после чего добавляют в колбу 0,2–0,3 мл внутреннего стандарта — *этил-трет*-бутилового эфира ЭТБЭ, закрывают пробкой и вновь взвешивают. Результаты взвешиваний записывают с точностью до 4-го десятичного знака. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Из мерной колбы отбирают 0,5–3 мкл жидкости и вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму в условиях программирования температуры.

Содержание МТБЭ в образце находят, принимая градуировочный коэффициент МТБЭ по ЭТБЭ равным единице. Полученный результат сравнивают с истинным и находят погрешность определения.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть с описанием всех операций, результаты измерений, выводы.

Контрольные вопросы

1. С какой целью перед анализом образца бензина на хроматографе производится препаративное отделение углеводородов от МТБЭ?
2. Нарисовать схему и описать принцип действия ДИП.
3. От чего зависит чувствительность ДИП?
4. Чем обусловлен выбор внутреннего стандарта в данной работе?

Лабораторная работа 9

Количественное определение состава смеси дикарбоновых кислот методом реакционной газовой хроматографии

Сущность метода реакционной газовой хроматографии (РГХ) состоит в химическом превращении анализируемых компонентов пробы до или во время прохождения их через газовую систему хроматографа. Термин «реакционная газовая хроматография» введен Ф. Дравертом в 1960 году. Большой вклад в развитие метода внес советский ученый В.Г. Березкин.

Методом реакционной газовой хроматографии можно анализировать нелетучие, агрессивные и термически неустойчивые соединения. В данном методе вещества с помощью химических реакций переводят в другие, более летучие, устойчивые и неагрессивные соединения. Данным методом можно анализировать аминокислоты, жирные кислоты $C_{10}-C_{20}$, дикарбоновые кислоты, сахара, стероиды, полимерные соединения, некоторые металлы и неорганические соли. Реакционная газовая хроматография позволяет также путем селективного поглощения удалить компоненты смеси, мешающие определению, проводить кинетические исследования каталитических реакций, определять элементный состав веществ.

Химические превращения компонентов пробы могут проводиться до ввода пробы в хроматограф, на входе в колонку, непосредственно в самой колонке или на выходе перед детектором.

Широкое распространение имеет метод *пиролизной газовой хроматографии*, позволяющий анализировать нелетучие соединения: полимеры, олигомеры, каучуки, смолы и т. д. Для таких веществ испарение в инжекторе хроматографа заменено на пиролиз. Пиролизная хроматография дает возможность определять качественный и количественный состав полимеров, сополимеров и примеси гетерополимеров, их структурные особенности, термостабильность, содержание антиоксидантов.

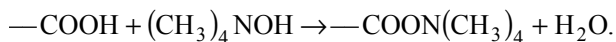
Перевод нелетучих и неустойчивых соединений в летучие и более устойчивые для разделения и анализа газохроматографическими методами называется *derivатизацией*. К химическим реакциям, используемым при derivатизации, предъявляются следующие основные требования: полнота превращения, воспроизводимость и экспрессность. В практике реакционной газовой хроматографии наиболее широко

применяются реакции силирования, этерификации (метилирования) и ацилирования.

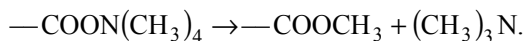
Для анализа нелетучих карбоновых кислот используются реакции этерификации, чаще всего – метилирования. Наиболее распространенные метилирующие агенты – это диазометан CH_2N_2 , гидроксид тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, а также метанол CH_3OH .

В данной работе предлагается выполнить анализ предварительно приготовленной модельной смеси дикарбоновых кислот (щавелевой, янтарной, адипиновой, себациновой) методом реакционной газовой хроматографии и оценить правильность методики. В основе дериватизации пробы – двустадийный процесс метилирования карбоксильных групп гидроксидом тетраметиламмония (ТМАН) до соответствующих диметилвых эфиров, представляющих собой высококипящие, но летучие соединения.

Первая стадия процесса заключается в образовании бис(тетраметиламмониевых) солей дикарбоновых кислот:



Данную реакцию проводят, нейтрализуя раствор анализируемого образца раствором ТМАН, в присутствии индикатора. Вторая стадия – образование диметилвых эфиров дикарбоновых кислот происходит в горячем испарителе ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) хроматографа после ввода пробы:



Образовавшиеся диметилвые эфиры разделяются в хроматографической колонке и регистрируются детектором.

Данная методика используется на производствах капролактама при анализе водно-кислого стока, представляющего собой водный раствор моно- и дикарбоновых кислот.

Цель работы – знакомство с методом реакционного газохроматографического анализа дикарбоновых кислот.

Задачи работы:

- приготовление модельной смеси дикарбоновых кислот;
- дериватизация пробы раствором ТМАН и хроматографический анализ;
- обработка результатов и оценка правильности методики.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с пламенно-ионизационным детектором.
2. Насадочная колонка 3×(2000–3000) мм с 10% ПЭГ-20М на хроматоне N-AW.
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Водяная баня.
5. Коническая колба на 10 мл.
6. Пипетка на 10 мл.
7. Щавелевая, янтарная, адипиновая и себациновая кислоты марки х. ч. (безводные и высушенные при 105°С до постоянной массы).
8. Гидроксид тетраметиламмония, 1–2 М водный раствор.
9. 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.
10. Этиловый спирт 96%-ный.
11. Аналитические весы общего назначения.
12. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
13. Линейка.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	250–300°С
Температура термостата колонок	190–210°С
Температура детектора	250°С
Газ-носитель	азот
Скорость потока газа-носителя	30 см ³ /мин
Скорость потока водорода	30 см ³ /мин
Скорость потока воздуха	300 см ³ /мин
Скорость движения диаграммной ленты самописца	240–600 мм/ч
Объем вводимой пробы	1–2 мкл

Выполнение работы

1. Приготовление испытуемого образца

В чистую, предварительно взвешенную коническую колбочку объемом 10 мл берут на аналитических весах навески 0,1–0,3 г янтарной, щавелевой, адипиновой и себациновой кислот. Результаты взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака и вычисляют концентрации каждого из компонентов приготовленного образца.

2. Дериватизация пробы раствором ТМАН и хроматографический анализ

В колбочку добавляют 5–7 мл 96%-го этилового спирта и растворяют смесь кислот при небольшом нагревании на водяной бане. После растворения кислот в колбочку добавляют 1–2 капли спиртового раствора фенолфталеина и титруют из пипетки раствором ТМАН до перехода окраски индикатора в малиновую.

Из колбы отбирают микрошприцем 1–2 мкл жидкости и вводят в испаритель хроматографа. При температуре 250–300°C в испарителе оксониевые соли кислот разлагаются до соответствующих диметиловых эфиров. В результате получают хроматограмму диметиловых эфиров дикарбоновых кислот.

Концентрации кислот определяют по соответствующим эфирам методом внутренней нормализации площадей хроматографических пиков. Анализ повторяют дважды и находят средние значения, которые сравнивают с истинными. Определяют сходимость и правильность методики, делают выводы.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть с описанием всех операций, результаты измерений, выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность метода реакционной газовой хроматографии?
2. Какие методы используются при качественном анализе смеси реакционной газовой хроматографией?
3. Можно ли анализировать твердые вещества методом реакционной газовой хроматографии?
4. Какие требования необходимо соблюдать при анализе методом внутренней нормализации? Почему?

Лабораторная работа 10

Определение количественного состава воздуха методом газодсорбционной хроматографии

Хроматографирование воздушных проб с целью количественного определения основных компонентов оказывается возможным при использовании метода газодсорбционной хроматографии на колонках, заполненных молекулярными ситами (цеолитами) типа NaX или CaX. Состав атмосферного воздуха приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав атмосферного воздуха

Газ	Содержание		Газ	Содержание	
	масс. %	об. %		масс. %	об. %
Азот	75,60	78,08	Криптон	0,0003	0,000108
Кислород	23,10	20,95	Ксенон	0,0004	0,000008
Аргон	1,286	0,9325	Озон	—	1×10^{-6}
Диоксид углерода	0,046	0,030	Радон	—	6×10^{-18}
Гелий	0,00007	0,0005	Водород	—	0,00005
Неон	0,0012	0,0018			

В настоящей работе предлагается выполнить количественный анализ воздуха методом газодсорбционной хроматографии. Теория вопроса рассмотрена в п. 4.4 [1].

Цель работы — знакомство с методом газодсорбционной хроматографии.

Задачи работы:

- хроматографирование атмосферного воздуха;
- обработка результатов.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности и краном-дозатором.
2. Насадочная колонка 3×1500 мм с молекулярным ситом NaX или CaX.
3. Медицинский шприц на 20 мл или резиновая груша.
4. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
5. Линейка.

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	комнатная
Температура термостата колонок	комнатная
Температура детектора	комнатная
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	120 см × мин ⁻¹
Ток моста детектора по теплопроводности	100 мА
Скорость движения диаграммной ленты самописца	1800 мм × ч ⁻¹
Объем вводимой пробы	0,5–0,75 мл

Выполнение работы

Включают хроматограф и ждут стабильной нулевой линии вторичного прибора. Убедившись в регистрации стабильной нулевой линии, вводят с помощью крандозатора первую пробу воздуха. На хроматограмме должны быть записаны два полностью разделенных пика – азота и кислорода (с аргоном). Изменяя масштаб делителя шкалы, добиваются высоты большего пика (азот) 75–90% ширины диаграммной ленты. Таким образом получают 5–10 хроматограмм атмосферного воздуха.

Выполнив все анализы, выключают прибор, срезают диаграммную ленту и обрабатывают результаты. Концентрации компонентов находят методом внутренней нормализации площадей пиков, допуская, что чувствительность детектора к обоим газам одинакова. Результаты заносят в табл. 5 и обрабатывают методом математической статистики по малому числу измерений (п. 3.5 [1]).

Полученные средние результаты сравнивают с данными табл. 4 и определяют правильность.

По результатам работы делают выводы.



Рис. 4. Хроматограмма воздуха

Результаты количественного анализа атмосферного воздуха

№ опыта	Массовая доля, %	
	N ₂	O ₂ + Ar
1		
2		
X		
A X		
S ²		
S X		

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, результаты измерений, табл. 4 и 5, выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем состоят достоинства и недостатки метода ГАХ по сравнению с ГЖХ?
2. Перечислить основные адсорбенты для ГАХ и их свойства.
3. Какими параметрами характеризуют структуру адсорбентов? В чем сущность этих параметров?
4. Дать определение понятиям адсорбции, абсорбции и десорбции.
5. Что такое МДРТ НФ? Для чего необходима эта характеристика?

Лабораторная работа 11

Определение удельной поверхности пористых материалов газохроматографическим методом тепловой десорбции

Газохроматографический метод тепловой десорбции позволяет определять площадь удельной поверхности (удельную поверхность) пористых материалов. Задача определения удельной поверхности пористых тел весьма актуальна для исследования гетерогенно-каталитических процессов.

Метод основан на адсорбции азота из его смеси с газом-носителем гелием при температуре кипения азота (-196°C) на поверхности пористого материала с последующей тепловой десорбцией и измерением объема десорбированного азота. Объем азота при этом рассчитывают по площади его пика на хроматограмме.

Удельную поверхность пористого материала ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2 \times \text{г}^{-1}$) рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_0 \cdot V_m}{g},$$

где S_0 – поверхность, занятая 1 мл адсорбата (азота) в мономолекулярном слое, м^2 ; V_m – объем газа, покрывающего поверхность одного грамма пористого материала плотным монослоем, $\text{м}^2 \times \text{г}^{-1}$; g – навеска образца пористого материала, г.

$$S_0 = \frac{N \cdot \sigma}{V_M},$$

где $N = 6,02 \times 10^{23}$ – число Авогадро; $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ – площадь молекулы адсорбированного газа в плотном монослое; $V_M = 22,4 \text{ л}$ – молярный объем адсорбированного газа.

Величину V_m находят по уравнению изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ):

$$a = \frac{V_m \cdot C \cdot \left(\frac{p}{p_s}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \cdot \left(\frac{p}{p_s}\right)\right]},$$

имеющему в линейной форме вид:

$$\frac{\left(\frac{p}{p_s}\right)}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s},$$

где a – адсорбция, получаемая из опыта; p – давление пара в условиях эксперимента; p_s – давление насыщенного пара при температуре опыта; p/p_s – относительное давление пара; C – константа, зависящая от энергии адсорбции и от температуры.

$$C = j \cdot e^{\left(\frac{Q-L}{RT}\right)},$$

где Q – теплота адсорбции, Дж \times моль $^{-1}$; L – скрытая теплота конденсации, Дж \times моль $^{-1}$; j – энтропийный множитель.

Уравнение БЭТ линейно в области давления $p/p_s = 0,1-0,35$. Для определения V_m и C готовят несколько искусственных смесей азота с гелием различной концентрации. Измеряют адсорбцию a при различных

значениях p/p_s и строят график зависимости $\frac{\frac{p}{p_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}$ от p/p_s . Отрезок, отсекаемый линейным графиком на оси ординат, равен $\frac{1}{V_m \cdot C}$, а угловой коэффициент прямой равен $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$. Отсюда определяются

константы C и V_m . Определяя удельную поверхность пористых материалов, обычно используют азот, аргон, криптон при низких температурах. В этих условиях C много больше единицы. Тогда величина V_m равна обратной величине углового коэффициента прямой. Отсюда

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} \sim \frac{p}{p_s}.$$

Зная V_m , можно рассчитать удельную поверхность испытуемого образца.

Цель работы — знакомство с газохроматографическим методом определения удельной поверхности.

Задачи работы:

- выполнить градуировку катарометра по азоту;
- экспериментально определить параметры уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера при различных концентрациях азота в смеси с гелием;
- рассчитать удельную поверхность пористого образца.

Аппаратура и объекты исследования

1. Прибор для определения удельной поверхности (рис. 5).
2. Хроматографическая колонка (пустая) длиной 0,1 мм и внутренним диаметром 3 мм.
3. Набор петель к крану-дозатору.
4. Азот в баллоне.
5. Гелий в баллоне.
6. Жидкий азот (в сосуде Дьюара).
7. Стеклянные сосуды Дьюара объемом 0,5–1 л.
8. Образец силикагеля с известной удельной поверхностью.
9. Безводный хлористый кальций гранулированный.
10. Барометр.

Описание и условия работы установки

Установка для определения удельной поверхности пористых материалов методом тепловой десорбции изображена на рис. 5. Установка может работать в режиме калибровки детектора и непосредственно в режиме измерений.

В режиме измерений газовая смесь азот-гелий готовится в смесителе **4** по расходам, заданным реометрами **3** (трехходовой кран **13** переключен так, чтобы азот шел в смеситель, а кран-дозатор **14** переключен в режим «отбор пробы»). Смесь поступает в осушительную трубку **5** и, пройдя сравнительную ячейку катарометра **6**, попадает в U-образную хроматографическую колонку. Из хроматографической колонки **8** смесь газов направляется в измерительную ячейку катарометра **6**; сигнал катарометра регистрируется через блок питания **10** самописцем **11**. Суммарная объемная скорость потока газовой смеси измеряется на выходе катарометра пенно-мыльным расходомером (*на схеме не показан*). Трехходовой кран (*на схеме не показан*) и кран-дозатор (*на схеме не показан*) служат для калибровки детектора по азоту.

В режиме калибровки установки трехходовой кран (на схеме не показан) переключен так, чтобы азот шел в кран-дозатор, а кран-дозатор (на схеме не показан) работает в режиме «отбор пробы» или «анализ».

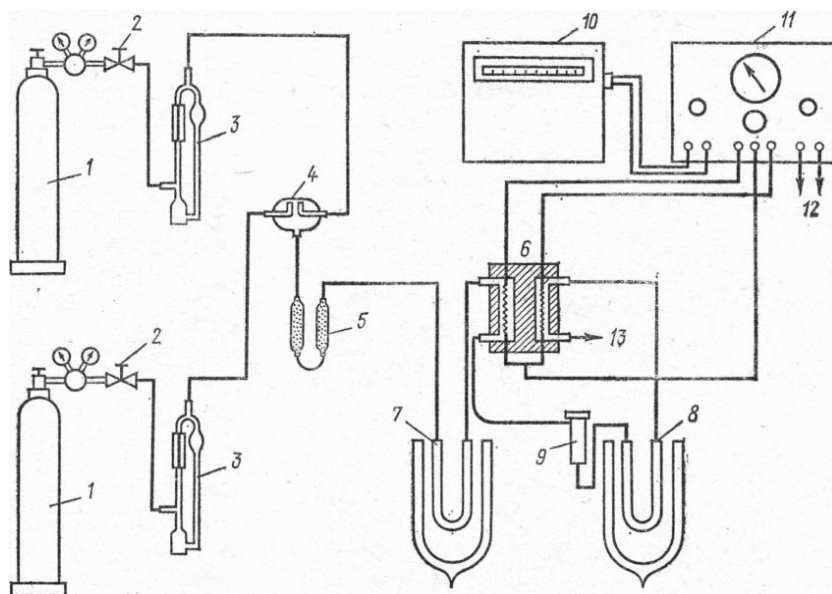


Рис. 5. Установка для определения удельной поверхности пористых материалов методом тепловой десорбции азота: 1 – баллоны с азотом и гелием; 2 – вентили тонкой регулировки; 3 – реометры; 4 – смеситель; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – катарометр; 7 – ловушка; 8 – хроматографическая колонка; 9 – посадочное гнездо; 10 – блок питания катарометра; 11 – самописец; пенно-мыльный расходомер, трехходовой кран переключения потока (на отрезке газовой линии между баллоном с азотом и смесителем) и кран-дозатор для дозирования азота (при калибровке) на отрезке газовой линии между ловушкой и катарометром) на схеме не показаны

Условия работы хроматографа

Температура колонки	комнатная
Температура детектора	комнатная
Газ-носитель	гелий
Скорость потока газа-носителя	10–60 см ³ × мин ⁻¹
Ток моста детектора по теплопроводности	100 мА

Скорость движения диаграммной
ленты самописца

1800 мм × ч⁻¹

Выполнение работы

Предварительно необходимо откалибровать детектор по газу, используемому в качестве адсорбата, – азоту (эту операцию предварительно может выполнить лаборант).

1. Градуировка катарометра по азоту

Открывают вентили баллонов с азотом и гелием и устанавливают расход обоих газов 20 мл/мин. Переключают трехходовой кран (***на схеме не показан***) таким образом, чтобы азот шел в кран-дозатор (***на схеме не показан***). Кран-дозатор при этом должен быть переключен в положение «отбор пробы». Устанавливают на кран-дозатор дозирующую петлю объемом 0,1 см³. После стабилизации нулевой линии самописца, переключая кран-дозатор в положение «анализ», вводят в установку дозу азота. Аналогичным образом выписывают еще две воспроизводимые хроматограммы. Затем последовательно меняют петлю крана-дозатора на 0,2; 0,5; 1,0 мл, вводят дозу азота и записывают по три хроматограммы.

Результаты для каждой дозы усредняют. По полученным данным строят зависимость средней площади хроматографического пика азота от объема введенного азота. Рассчитывают калибровочный фактор f как угловой коэффициент полученного графика. Градуировочный фактор f представляет собой объем азота (мл), приходящийся на 1 см² диаграммной ленты, ограниченной контуром пика. После этого приступают к измерению удельной поверхности.

2. Измерение удельной поверхности

В хроматографическую колонку берут по указанию преподавателя навеску пористого материала и присоединяют ее к установке.

Переводят трехходовой кран (***на схеме не показан***), направляя азот в смеситель 4. Кран-дозатор переключают в положение «отбор пробы». Вентильми тонкой регулировки 2 устанавливают по реометрам 3 такие скорости азота и гелия, чтобы концентрация азота в смеси составляла 5 об. %.

Изначально в сравнительную и измерительную ячейки катарометра 6 поступает газовая смесь одинакового состава (5 об. % азота в гелии); перо самописца записывает нулевую линию. Общая скорость

потока контролируется на выходе детектора пенно-мыльным расходомером. Объемная скорость газовой смеси выбирается с учетом ориентировочной удельной поверхности испытуемого образца (обычно в пределах $10-60 \text{ мл} \times \text{мин}^{-1}$).

После установления стабильной нулевой линии колонку с испытуемым образцом помещают в сосуд Дьюара с жидким азотом. При этой температуре (-196°C) азот сильно адсорбируется на поверхности образца, поэтому концентрация его в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, изменяется. Процесс сорбции азота из газовой смеси регистрируется самописцем в виде обратного пика. Смещение нулевой линии происходит до тех пор, пока образец не будет полностью насыщен азотом. Равновесие считается достигнутым, когда нулевая линия самописца возвращается в исходное положение. Затем сосуд Дьюара с жидким азотом удаляют, после нагревания колонки до комнатной температуры происходит полная десорбция азота. При этом самописец регистрирует десорбционный пик (рис. 6).

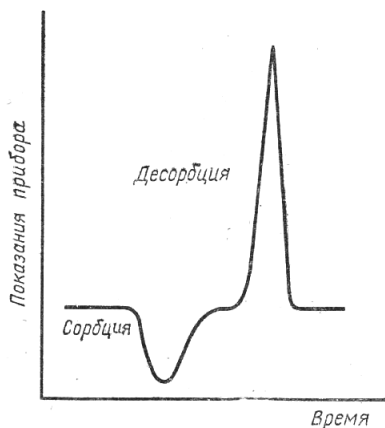


Рис. 6. Кривая адсорбции и десорбции азота

Аналогичные измерения выполняют при концентрациях азота в гелии 10, 20 и 25 об. %. Общая скорость потока газовой смеси для всех концентраций должна быть постоянной.

Количество десорбированного азота пропорционально площади десорбционного пика. Площадь десорбционного пика измеряют. Ад-

сорбированное количество азота при данной его концентрации в гелии рассчитывают по градуировочному фактору f :

$$a = Q \cdot f,$$

где Q – площадь десорбционного пика, см^2 (при выполнении градуировки и измерений необходимо учитывать масштаб делителя шкалы блока питания катарометра).

Далее определяют a при различной концентрации азота в смеси с гелием. Рассчитывают парциальное давление p газа, при котором производилась адсорбция, по соотношению

$$p = \frac{p_{\text{атм}} \cdot C_{\text{N}_2}}{100},$$

где $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление, мм рт. ст.

После этого находят отношение p/p_s , принимая, что $p_s = 770$ мм рт. ст. Результаты оформляют в виде табл. 6.

Таблица 6

Результаты измерений удельной поверхности при различных концентрациях азота в его смеси с гелием

Параметр уравнения	Концентрация N_2 в его смеси с He, об. %			
	5	10	15	25
$\frac{p}{p_s}$				
$1 - \frac{p}{p_s}$				
$\frac{p}{p_s} \cdot a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)$				

Каждой концентрации азота в смеси соответствует значение $\frac{p}{p_s}$. Основываясь на данных таблицы, строят график зависимости от $\frac{p}{p_s} \times 10^2$.

$$a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)$$

Определив угловой коэффициент полученной прямой, находят константу V_m и удельную поверхность испытуемого образца.

Удельную поверхность образца можно определить приближенно по «одной точке», т. е. по одной концентрации азота в гелии (скажем, 5%), не прибегая к построению всей изотермы адсорбции.

По результатам проделанной работы делают выводы.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, схема установки, результаты измерений, график по уравнению БЭТ, схема установки, хроматограммы, табл. 6, выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется удельной поверхностью?
2. Каким образом производится экспериментальное определение удельной поверхности?

Лабораторная работа 12

Определение массовой доли ароматических углеводородов в автомобильном бензине

При сгорании в составе бензина ароматические углеводороды могут превращаться в полициклические соединения (ПАУ), обладающие ярко выраженным канцерогенным действием. Наиболее опасным среди ПАУ является бензопирен.

В связи с этим современные требования к неэтилированным автомобильным бензинам *Премиум евро-95* и *Супер-евро-98* (ГОСТ Р 51866-2002) жестко ограничивают содержание ароматических углеводородов, суммарная объемная доля которых не должна превышать 42,0 об. %. Содержание бензола при этом должно быть менее 1,0 об. %.

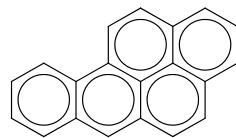


Рис. 7. Бензопирен

Возникает необходимость анализа содержания ароматических углеводородов в бензине. Данная задача может быть решена газохроматографическим методом, однако требуется использование колонок с высокоселективными неподвижными жидкими фазами (НЖФ), позволяющих отделить ароматические углеводороды от алифатических и нафтеновых. В качестве таких НЖФ используют нитрилсиликон OV-275, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-*гексис*-β-(цианэтокси)-гексан (ГЦЭГ), 1-, 2-, 3-*трис*-β-(цианэтокси)-пропан (ТЦЭП), тетрацианэтилпентаэритрит (ТЦЭПЭ). На этих НЖФ алифатические и нафтеновые углеводороды удерживаются слабо и вплоть до C₁₁–C₁₂ выходят одним пиком перед бензолом (рис. 8).

Количественное содержание ароматических углеводородов определяют методом внутренней нормализации или внутреннего стандарта (для бензола). Данный метод лежит в основе ГОСТ 29040-91.

Цель работы – знакомство с методом анализа ароматических углеводородов на селективных неподвижных фазах.

Задачи работы:

- определение содержания ароматических углеводородов в бензине методом внутренней нормализации;
- установление содержания бензола методом внутреннего стандарта.

Аппаратура и объекты исследования

1. Газовый хроматограф любой марки с пламенно-ионизационным детектором.
2. Насадочная колонка 3×4000 мм с 20% 1-, 2-, 3-трис-β-(цианэтокси)-пропана (ГЦЭП) на хромосорбе Р-АВ (фракция 80–100 меш).
3. Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.
4. Ундекан х.ч.
5. Пипетки на 2 и 10 мл.
6. Пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками.
7. Аналитические весы общего назначения.
8. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм.
9. Линейка.

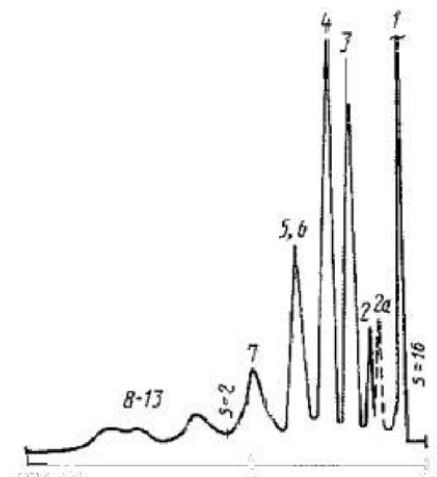


Рис. 7. Хроматограмма бензина на колонке с 10% ГЦЭГ на хроматоне N-AW-HMDS (температура 140° С): 1 – алифатические и нафтеновые углеводороды; 2a – додекан; 2 – бензол; 3 – толуол; 4 – сумма этилбензола, *m*- и *p*-ксилолов; 5, 6 – сумма *o*-ксилола и ароматических углеводородов C₉; 7–13 – сумма ароматических углеводородов C₉–C₁₀

Условия работы хроматографа

Температура испарителя	250°С
Температура термостата колонок	130°С
Температура детектора	150°С
Газ-носитель	гелий

Скорость потока газа-носителя	40 см ³ × мин
Скорость потока водорода	40 см ³ × мин
Скорость потока воздуха	300–400 см ³ × мин
Скорость движения диаграммной ленты самописца	600 мм × час ⁻¹
Объем вводимой пробы	1 мкл

Выполнение работы

Включают хроматограф и выводят его на заданный режим. После стабилизации нулевой линии можно приступать к выполнению анализа.

Вводят в испаритель хроматографа 1 мкл бензина и выписывают 3–4 воспроизводимых хроматограммы, переключая масштаб делителя шкалы таким образом, чтобы высоты пиков были не менее 1 см.

Хроматограмму обрабатывают методом внутренней нормализации площадей пиков, принимая, что чувствительность детектора одинакова по отношению ко всем компонентам пробы.

После этого вводят в образец бензина внутренний стандарт – *n*-ундекан. Для этого предварительно взвешивают на аналитических весах чистый и сухой пенициллиновый флакон с полиэтиленовой пробкой. Во флакон вносят 10 мл бензина и вновь взвешивают. По разнице определяют массу бензина и таким же образом добавляют во флакон навеску *n*-ундекана. Результаты всех взвешиваний записывают в журнал до четвертого десятичного знака. Смесь тщательно перемешивают, отбирают 1 мкл смеси микрошприцем и вводят в испаритель хроматографа. Выписывают 3–4 воспроизводимые хроматограммы.

Результаты анализа бензола методом внутренней нормализации и внутреннего стандарта сравнивают между собой по критерию Фишера и делают выводы.

Содержание отчета: введение, цель работы, задачи работы, экспериментальная часть, результаты измерений, выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие неподвижные фазы используются для анализа ароматических углеводородов в бензине? Почему?
2. Что называется селективностью неподвижной фазы?
3. Каким образом производится сравнение метрологических характеристик двух методик анализа?

Техника безопасности при работе в лаборатории газовой хроматографии [3]

1. В помещении, где работают несколько газовых хроматографов, обязательно должна быть общеобменная вентиляция.

2. Баллоны с водородом разрешается располагать только снаружи здания в специальных металлических контейнерах, защищенных от действия прямых солнечных лучей.

3. Трубки, подводящие водород, должны быть изготовлены из нержавеющей стали или меди диаметром 3–4 мм, сваренных в местах соединений. Линии должны быть испытаны при давлении 10 кгс×см², результаты испытаний оформлены в виде акта.

4. Лаборатории газовой хроматографии не рекомендуется располагать выше первого-второго этажа.

5. Категорически недопустимы утечки газа из баллонов и линий. Места утечек находят путем «обмыливания» соединений, негерметичности устраняют.

6. В лаборатории хроматографии запрещается принимать пищу, пить и курить.

7. В лаборатории хроматографии нельзя работать одному. Запрещается надолго оставлять работающие хроматографы без присмотра.

8. В случае разрыва газовой линии необходимо немедленно выключить все работающие хроматографы, отключить общим рубильником питание лаборатории и перекрыть газ на баллоне (или перекрыть вводным вентилем).

9. Работу со всеми огнеопасными и дурнопахнущими веществами разрешается проводить только под тягой.

10. Газовые баллоны должны иметь соответствующие надписи и быть окрашены снаружи в следующие цвета:

- для кислорода – голубой, надпись черными буквами «КИСЛОРОД»;
- для водорода – зеленый, надпись красными буквами «ВОДОРОД»;
- для азота – черный, надпись желтыми буквами «АЗОТ»;
- для гелия – коричневый, надпись белыми буквами «ГЕЛИЙ»;

- для аргона – серый, надпись зелеными буквами «АРГОН»;
- для воздуха – черный, надпись белыми буквами «СЖАТЫЙ ВОЗДУХ».

11. Баллоны должны иметь клеймо со следующими обозначениями: завод-изготовитель, дата испытания, год изготовления, дата следующего испытания, емкость баллона в литрах, вес баллона, рабочее (Р) и пробное гидравлическое (П) давление, клеймо технического инспектора, производившего последнее испытание.

12. При невозможности на месте потребления выпустить газ из-за неисправности вентиля баллоны должны быть возвращены на испытательную станцию.

13. Лаборатория должна быть оборудована медицинской аптечкой.

14. В лаборатории должны быть средства пожаротушения: огнетушитель, песок, асбестовое одеяло.

15. Все блоки хроматографов, имеющие электрическое питание, должны быть надежно заземлены (занулены).

Библиографический список

1. Голованов, А.А. Газовая хроматография : учеб. пособие для студентов / А.А. Голованов, О.Б. Григорьева, В.В. Бекин. – Тольятти : ТГУ, 2011. – 72 с.
2. Супина, В. Насадочные колонки в газовой хроматографии / В. Супина. – М. : Мир, 1977. – 257 с.
3. Царев, Н.И. Практическая газовая хроматография / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. – Барнаул : Изд-во Алтайского гос. ун-та, 2000. – 156 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа 1. Приготовление насадочной колонки для газожидкостной хроматографии.....	6
Лабораторная работа 2. Изучение влияния скорости потока газа-носителя на эффективность хроматографического разделения.....	13
Лабораторная работа 3. Исследование зависимости параметров удерживания в гомологических рядах органических соединений.....	16
Лабораторная работа 4. Определение содержания примесей в техническом циклогексане методом внутренней нормализации.....	20
Лабораторная работа 5. Определение массовой доли основного вещества в н-бутаноле методом внутреннего стандарта.....	23
Лабораторная работа 6. Определение примеси толуола в бензоле методом абсолютной градуировки.....	26
Лабораторная работа 7. Определение массовой доли воды в техническом ацетоне методом газоадсорбционной хроматографии.....	29
Лабораторная работа 8. Определение содержания метилтретбутилового эфира в нефтяных дистиллятах.....	33
Лабораторная работа 9. Количественное определение состава смеси дикарбоновых кислот методом реакционной газовой хроматографии.....	38
Лабораторная работа 10. Определение количественного состава воздуха методом газоадсорбционной хроматографии.....	42
Лабораторная работа 11. Определение удельной поверхности пористых материалов газохроматографическим методом тепловой десорбции.....	45
Лабораторная работа 12. Определение массовой доли ароматических углеводородов в автомобильном бензине.....	53
Техника безопасности при работе в лаборатории газовой хроматографии.....	56
Библиографический список.....	58

Учебное издание

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Лабораторный практикум

Составители

Голованов Александр Александрович

Григорьева Ольга Борисовна

Бекин Вадим Владимирович

Редактор Г.В. Данилова

Технический редактор З.М. Малявина

Компьютерная верстка: Л.В. Сызганцева

Дизайн обложки: Г.В. Карасева

Подписано в печать 05.02.2013. Формат 60×84/16.

Печать оперативная. Усл. п. л. 3,48.

Тираж 50 экз. Заказ № 1-27-12.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

