



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Самарский государственный технический университет»**  
**(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)**

---

К а ф е д р а аналитической и физической химии

# **ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Методические указания  
к лабораторной работе № 8

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2017**

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.544.3

**Газовая хроматография:** метод. указ. к лаб. Работам / Сост.: А.Г. Назмутдинов, Б.М. Стифатов. - Самара; Самар. гос. тех. ун-т, 2017. - 16 с. : ил.

Кратко изложены теоретические основы газовой хроматографии и способы ее практической реализации. Лабораторные работы представлены газоадсорбционной и газожидкостной хроматографиями.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.544.3

Составители: канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

канд. хим. наук Б.М. Стифатов.

Рецензент: канд. хим. наук Муковнина Г.С.

© А.Г. Назмутдинов, Б.М. Стифатов,  
составление, 2017

© Самарский государственный  
технический университет, 2017

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Основные понятия хроматографии

Среди современных ФХМА, применяемых в химической технологии, наиболее часто используется *хроматография (ХР)*. Главным достоинством ХР является возможность её одновременного применения и для разделения, и для анализа смесей веществ различной природы (неорганических, органических и биологических). Причем ХР обладает исключительными по сравнению с другими методами возможностями разделения веществ. Например, позволяет разделить до 1500 компонентов бензиновой фракции нефти, а в некоторых случаях выделить 1 молекулу вещества. Хроматография широко используется для очистки соединений весьма сложного состава, например, таких как витамины, гормоны, антибиотики и др., а также для получения материалов и химических препаратов особой чистоты.

Днем рождения *хроматографии* считается 21 марта 1903 г., когда биохимик Михаил Семенович Цвет сообщил о найденном им способе установления сложного состава пигмента хлорофилла, который считался единым веществом. Ученый поместил порцию эфирной вытяжки хлорофилла в верхнюю часть вертикальной стеклянной трубки, заполненной мелом ( $\text{CaCO}_3$ ), и промывал трубку сверху петролейным эфиром (смесь пентана и гексана). В результате однородно окрашенная порция вытяжки разделилась на четыре различно окрашенные зоны. Количество зон, образовавшихся при фильтровании хлорофилла, как смеси веществ, давало прямое указание на количество компонентов, содержащихся в смеси, а длина и интенсивность окраски отдельных зон позволяла судить об относительном содержании компонентов смеси. Такой расцвеченный препарат М.С. Цвет назвал *хроматограммой*, а соответствующий метод анализа *хроматографическим* (от греч. «хроматография» - *цветопись*) методом.

За более чем 100 лет существования было создано множество вариантов ХрА и найдено множество областей науки и техники для их использования. Достаточно сказать, что более 70 % анализов за границей выполняются хроматографически.

В современной формулировке *ХР* – это метод разделения и анализа смесей различной природы за счет непрерывного перераспределения их компонентов между двумя фазами - *подвижной и неподвижной (ПФ, НФ)*. Обычно НФ - это сорбент с

развитой (высокопористой) поверхностью, а ПФ - поток жидкости или газа. Разделяемую смесь внедряют в эту систему и компоненты смеси при контакте с поверхностью НФ распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их свойствами (сорбируемостью, растворимостью и др.). Устанавливается динамическое равновесие, вследствие чего молекулы разделяемой смеси, непрерывно переходя из НФ в ПФ и обратно, часть времени находятся в НФ, а часть - в ПФ. Вдоль хроматографической системы движутся только те молекулы, которые находятся в ПФ. Разные вещества обладают различным сродством к НФ. 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 их основных свойств:

- 1) физически сорбировать<sup>1</sup> вещества, находящиеся в ПФ;
- 2) химически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ;
- 3) растворять разделяемые вещества;
- 4) иметь пористую структуру и поэтому удерживать одни вещества и не задерживать другие, в зависимости от их размеров или формы.

В настоящее время ХР классифицируют по следующим признакам:

- 1) назначению;
- 2) агрегатному состоянию ПФ и НФ;
- 3) природе взаимодействия веществ анализируемой смеси и сорбента;
- 4) механизму разделения;
- 5) способу оформления метода ХА;
- 6) способу осуществления хроматографического разделения.

*1. По назначению различают аналитическую, неаналитическую, препаративную и промышленную хроматографию.*

*Аналитическая хроматография* предназначена для определения качественного и количественного состава исследуемой смеси.

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

---

<sup>1</sup>**Сорбция** – поглощение; **сорбент** – поглотитель; **сорбат** – поглощенное вещество; **адсорбция** – поглощение поверхностью сорбента, **абсорбция** – объемом, **хемосорбция** – поглощение с хим. взаимодействием.

*Препаративная хроматография* применяется для выделения небольших количеств чистых компонентов (или смесей) в лабораторных условиях.

*Промышленная хроматография* используется для получения чистых веществ в значительных количествах.

2. По агрегатному состоянию ПФ может быть жидкой или газообразной. Соответственно различают *жидкостную* и *газовую хроматографии* (ГХ и ЖХ).

НФ может быть твердофазной или жидкостью, нанесенной на материал-носитель. Под носителем понимают вещество, способное за счет поверхностных или капиллярных сил удерживать жидкую фазу. По этому признаку в ЖХ различают *жидкость-жидкостную хроматографию* (ЖЖХ), называемую обычно *распределительной* и *жидкотвердофазную*, называемую обычно *жидкостной адсорбционной* (ЖАХ), а в газовой хроматографии *газотвердофазную* (ГАХ) и *газожидкостную* (ГЖХ).

3. По виду энергии взаимодействия между частицами компонентов смеси и сорбента различают *молекулярную* и *хемisorбционную ХР*. В молекулярной преобладает энергия физического взаимодействия (ванн-дер-ваальсовы силы), а в хемisorбционной – энергия химического взаимодействия. В соответствии с возможными химическими реакциями между сорбентом и сорбатом хемisorбционная включает в себя *осадочную*, *ионообменную*, *комплексобразовательную*, *окислительно-восстановительную*.

3. По механизму разделения в ХР различают:

- *адсорбционный* механизм имеет место, когда НФ является твердым веществом, способным адсорбировать (концентрировать на поверхности) разделяемые вещества. Главным условием разделения является различие в энергиях поглощения разделяемых веществ.

- *ионообменный* механизм происходит за счет химического взаимодействия ионов разделяемых компонентов с поверхностными ионами применяемого ионного адсорбента. Различие в энергиях взаимодействия ведет к избирательному стехиометрическому обмену ионов разделяемой смеси на подвижные ионы сорбента (ионита). Связанные ионитом ионы смеси отделяются от несвязанных.

- *осадочный* заключается в образовании нерастворимых

соединений в результате химических реакций разделяемых веществ с реактивом-осадителем. Разделение веществ обусловлено тем, что вещество с более растворимым осадком в большей степени находится в ПФ, чем вещество с менее растворимым осадком.

- *распределительный* реализуется, если НФ является жидкостью, а ПФ газообразная или жидкая. И если анализируемое вещество способно в них растворяться, то оно распределяется между ПФ и НФ. Разделение протекает на границе этих двух несмешивающихся между собой фаз. Процесс разделения веществ определяется различием их коэффициентов распределения между НФ и ПФ. Природа сил межмолекулярного взаимодействия обусловлена как ван-дер-ваальсовыми силами, так и специфическими (водородными) силами межмолекулярного взаимодействия.

- *ситовый* основан на разделении веществ путем фильтрации через пористые материалы (например, гели) с определенным размером пор. Поры играют роль ячеек своеобразного сита. Частицы с размерами меньше размера пор сита отделяются от частиц с большими размерами.

4. По признаку оформления метода различают *колоночную* и *плоскостную* хроматографии. В колоночном варианте НФ для компактности помещают внутрь хроматографической колонки (трубки), а в плоскостном наносят на плоскую поверхность инертного носителя (*тонкослойная хроматография*) или поверхность сама является НФ (*бумажная хроматография*). Плоскостной вариант применяют только в ЖХ, а колоночный - и в ГХ, и в ЖХ.

Колонку заполняют («набивают») либо твердым гранулированным адсорбентом (адсорбционная хроматография), либо гранулированным инертным материалом-носителем (*насадкой*), на который наносят (насаживают) жидкость, способную растворять компоненты разделяемой смеси. В последнем случае колонку называют *насадочной*. Выбор жидкой сорбционной жидкости позволяет оптимизировать селективность сорбента к компонентам разделяемой смеси. Колонки с твердым сорбентом называют *набивными*.

Равномерность их заполнения (набивки) влияет на процессы разделения и анализа. Этот фактор нивелируется в *полых колонках*, которые для обеспечения необходимой величины поверхности соприкосновения сорбента и сорбата, изготавливают в виде трубки (капилляра) диаметром меньше 1 мм. В *капиллярной* колонке жидкую

или твердую НФ наносят непосредственно на внутреннюю поверхность длинного капилляра слоем толщиной около 5 мкм. Длина колонки в классической хроматографии составляет 10-20 см, но для специальных целей может достигать нескольких десятков метров. Для компактности колонки свивают в спираль.

5. По методу колоночного хроматографирования выделяют наиболее универсальные фронтальный, вытеснительный и элюентный (проявительный) способы. В основном используется элюентный метод (от лат. elucio – промывка), в котором в колонку в виде раствора или газа вводят небольшую порцию смеси, содержащей компоненты А и В и, затем, элюируют колонку газообразным или жидким элюентом (ПФ). Элюент является наименее сорбируемым веществом по сравнению с компонентами смеси и химически индифферентным к ним. Вещества смеси перемещаются с элюентом по колонке с разной скоростью, зависящей от их сродства к сорбенту (НФ). В результате компоненты смеси разделяются на зоны. Эти зоны поочередно выходят из колонки, разделенные зонами чистого элюента. Зоны компонентов смеси, разделенные зонами элюента, называют *проявленными*, от чего происходит второе название данного метода хроматографирования. В ходе движения проявленных зон по колонке, на их границах происходит взаимная диффузия компонента и элюента. За счет этого на границе зоны концентрация компонента имеет минимальное значение, а в середине зоны - максимальное. Это приводит к тому, что регистрируемый аналитический сигнал, связанный с концентрацией компонента смеси на выходе из колонки, имеет вид пика (максимума) на выходной кривой. При полном разделении многокомпонентной смеси получают *элюентную хроматограмму* (рис. 1), состоящую из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельному компоненту смеси. Порядок расположения пиков на хроматограмме отвечает природе компонентов смеси, что используют для её качественного анализа. Площадь (высота) пика определяется содержанием компонента в смеси, что используется для количественного анализа смеси.

## 1.2. Газовая хроматография

*Газовая хроматография* (ГХ) – это основной метод разделения и анализа смесей веществ в нефтехимии. ГХ применяют для анализа газообразных для смесей. Компоненты твердых и жидких смесей при

нагревании должны без деструкции (разрушения) переходить в газообразное состояние при нагревании до 400 °С.

Метод основан на разделении компонентов газообразной смеси при ее движении вместе с газообразной подвижной фазой (ПФ) вдоль неподвижной фазы (НФ) - слоя твердофазного или жидкого сорбента (поглотителя). Разделение компонентов смеси происходит при многократном повторении элементарных актов сорбции и десорбции. Компоненты смеси, обладая различным сродством к сорбенту, проводят разное время в ПФ и НФ, разделяясь на зоны в газе носителе. Зоны разделенных компонентов выносятся из колонки с потоком газаносителя и регистрируются на выходе из колонки *детектором* в виде электрических сигналов (мВ), зависящих от времени. *Регистратор* преобразует электрические сигналы в графическую зависимость - хроматограмму рис. 1.

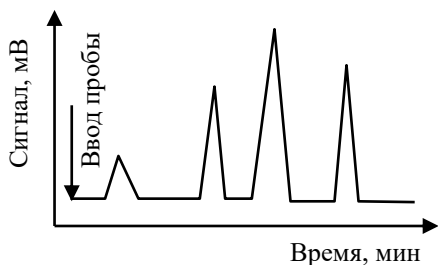


Рис. 1. Типичная хроматограмма.

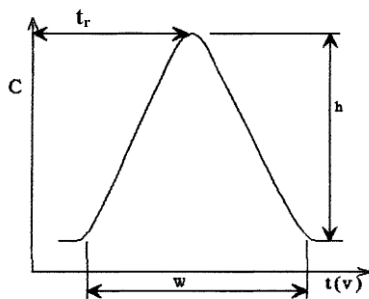


Рис. 2. Способ графической обработки пика на элюентной хроматограммы

ПФ в ГХ является газ (азот, гелий, аргон, водород и др.) инертный по отношению к компонентам смеси, а НФ – твердый сорбент в газодсорбционной хроматографии (ГАХ) или поглотительная жидкость, нанесенная на гранулы твердого носителя, в газожидкостной хроматографии (ГЖХ). НФ помещают в стальную, стеклянную или пластмассовую трубку (колонку), непрерывно продуваемую (элюируемую) потоком ПФ (элюента). Для анализа чаще используют ГЖХ, позволяющую в широких пределах варьировать жидкую НФ для обеспечения наибольшей избирательности сорбции компонентов смеси.

Каждый пик на элюентной колоночной хроматограмме соответствует компоненту разделенной смеси и характеризуется *временем удерживания, шириной и формой* (рис. 2).

*Основным качественным параметром вещества является время*



**удерживания.** Время удерживания  $t_r$  отчитывают от момента ввода смеси в колонку до появления на выходе из колонки максимума пика анализируемого вещества. Кроме этой характеристики, широко пользуются *объемами удерживания* анализируемого вещества  $V_r$  – это объем газа-носителя, прошедшего через колонку от момента ввода пробы до момента максимальной концентрации вещества.  $V_r$  определяют произведением времени удерживания на объемную скорость газа-носителя.

В связи с тем, что время удерживания зависит от условий хроматографического анализа, то при идентификации часто пользуются не абсолютными, а относительными величинами удерживания. С параметром  $t_r$  связан параметр, называемый *индексом удерживания R*:

$$R = \frac{t_m}{t_r} = \frac{V_m}{V_r}, \quad (1)$$

где  $t_r$  – время удерживания;  $t_m$  - время прохождения (мертвое время) элюента или неудерживаемого вещества через ту же колонку;  $V_r$  – объем удерживания;  $V_m$  - объем элюента, проходящий через колонку за время  $t_m$ .

Для каждого вещества характерно свое  $R$ , поэтому  $R$  вместе с  $t_r$  и  $V_r$  служат для идентификации веществ, т.е. для качественного анализа.

Для качественного анализа пользуются также индексами, являющимися функциями относительных величин удерживания, например, *индексом Ковача*:

$$I = 100n + 100 \frac{\lg \left( \frac{V_{r,x}}{V_{r,n}} \right)}{\lg \left( \frac{V_{r,n+1}}{V_{r,n}} \right)} \quad (2)$$

где  $V_{r,n}$  и  $V_{r,n+1}$  – объемы удерживания  $n$ -алканов с  $n$  и  $(n+1)$  углеродными атомами,  $V_{r,x}$  – объем удерживания анализируемого соединения, причем  $V_{r,n} < V_{r,x} < V_{r,n+1}$ , т.е. объем рассматриваемого вещества находится между двумя стандартными значениями.

Индекс Ковача основан на логарифмической шкале, по которой нормальные парафины имеют значения, в 100 раз превышающие число углеродных атомов в молекуле, например 200, 300 и 400 для этана, пропана и  $n$ -бутана, соответственно.

Задачи качественного анализа по степени сложности можно разбить на две группы:

- 1) анализ смеси известного происхождения;
- 2) анализ смеси неизвестного происхождения.

В первом случае идентификация исследуемой смеси сводится к хроматографированию ее на одной или нескольких колонках и сравнение величин удерживания компонентов смеси с величинами удерживания стандартных соединений, полученными в тех же условиях.

Другой вариант идентификации заключается в том, что в исследуемую смесь вводят вещество сравнения, наличие которого в смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика по сравнению с исходной хроматограммой может свидетельствовать о наличии искомого соединения в смеси. Кроме этого, имеются справочные данные по удержанию многих соединений различными неподвижными фазами, что позволяет проводить идентификацию путем сопоставления экспериментальных параметров удерживания (чаще индексов) с литературными данными.

Основным количественным параметром хроматограммы является площадь пика  $S$ , поскольку величина и продолжительность сигнала от детектора зависит от количества компонента.

Существуют различные способы оценки площади, наиболее простой:

$$S = h W_{0,5} M, \quad (3)$$

где  $h$  – высота хроматографического пика,  $W_{0,5}$  – ширина пика на половине высоты (см. рис. 2),  $M$  – значение множителя на блоке управления детектором.

В процессе движения по колонке зона вещества вследствие диффузии размывается, что сказывается на ширине пиков. Ширина пиков  $W$  равна основанию треугольника, образованного касательными к левой и правой ветвям пика. Ширина пиков определяется эффективностью хроматографической системы. Чем уже пик, тем эффективнее система, тем большее количество компонентов можно разделить на колонке.

Полнота разделения и правильность определения зависят от того, насколько отделены пики друг от друга. Желательно, чтобы они не перекрывались, в то же время расстояние между ними не должно быть очень большим, так как это замедляет анализ.

Площадь пика  $S$  пропорциональна количеству вещества в смеси, поэтому  $S$  используют в количественном анализе. В некоторых случаях, когда хроматограмма состоит из узких пиков, допускается

использовать для количественного анализа высоту пика  $h$ . Площадь пика измеряют различными способами, например графическим (как площадь треугольника) или планиметром, взвешиванием вырезанных пиков. В современных хроматографах для этой цели предусмотрен электронный интегратор. Автоматизация хроматографического анализа с помощью компьютеров позволила значительно усовершенствовать идентификацию и количественную обработку хроматограмм.

При графическом измерении площади симметричных пиков, исходя из подобия хроматографического пика равнобедренному треугольнику, площадь которого равна половине произведения основания треугольника на его высоту ( $S = 0,5 \cdot h \cdot W$ ). Однако измерение ширины основания пика  $W$  в большинстве случаев затруднено плавным изгибом правой и левой ветвей, образующих пик на уровне основания. В наибольшей степени хроматографический пик соответствует равнобедренному треугольнику на половине высоты, на которой измеряют ширину основания  $W_{0,5}$ , умножением которой на высоту пика  $h$ , получают величину площади пика  $S$ .

Содержание  $i$ -того компонента в смеси по хроматограмме находят одним из методов:

1) *методом абсолютной калибровки*, т.е. по градуировочному графику зависимости  $S$  или  $h$  от содержания (в г)  $i$ -того компонента;

2) *методом внутреннего стандарта*, когда в анализируемую смесь неизвестного количественного состава вводят известное количество не содержащегося в ней вещества - внутреннего стандарта. Внутренний стандарт должен быть инертен к компонентам исследуемой смеси, а его физико-химические свойства должны быть близки им.

Массовую долю  $i$ -того компонента смеси (%) находят по формуле:

$$X_i = \frac{S_i \cdot r \cdot 100}{S_{cm}} \quad \text{или} \quad X_i = \frac{h_i \cdot r \cdot 100}{h_{cm}}, \quad (4)$$

где  $r$  - отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемого вещества;

3) *методом нормировки*, заключающимся в том, что сумму площадей (высот) всех пиков на хроматограмме смеси принимают за 100%.

Содержание  $i$ -того компонента находят по формуле:

$$X_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum S_i} \text{ или } X_i = \frac{h_i \cdot 100}{\sum h_i}. \quad (5)$$

Если чувствительность детектора различна по отношению к разным компонентам анализируемой смеси, то в расчетную формулу вводят поправочный коэффициент  $k_i$ , с учетом которого последняя формула приобретает вид:

$$X_i = \frac{k_i S_i \cdot 100}{\sum k_i S_i} \text{ или } X_i = \frac{k_i h_i \cdot 100}{\sum k_i h_i} \quad (6).$$

Для оценки эффективности колонки для разделения компонентов смеси используют параметр, имеющий размерность длины ( $H$ ) и называемый «*высота, эквивалентная теоретической тарелке*» или по первым буквам параметра «*ВЭТТ*»:

$$H = \frac{L}{16} \left( \frac{W}{t_r} \right)^2, \quad (7)$$

где  $L$  - длина колонки;  $W$  - ширина хроматографического пика.

При расчете  $H$  значения  $W$  и  $t_r$  необходимо брать одной размерности (например, или в секундах или в миллиметрах). Чем меньше ВЭТТ, тем уже пик, тем эффективнее колонка для разделения данной смеси.

Одним из главных достоинств газовой хроматографии является ее реализация с помощью специального прибора – *газового хроматографа*, позволяющего автоматизировать операции разделения и анализа смеси.

Модификациями газовых хроматографов являются используемые в лабораторном практикуме хроматографы ЛХМ-8МД и «Газохром 3101».

Газовый хроматограф ЛХМ-8МД предназначен для анализа газообразных и жидких веществ с температурой кипения до 200<sup>0</sup>С.

Хроматограф ЛХМ-8МД состоит из четырех блоков:

- 1) блока подготовки газов;
- 2) аналитического блока (термостат колонок, устройство ввода анализируемой пробы и детектор);
- 3) блока регулирования температурой термостата;
- 4) блока управления детектором и регистратора (самопишущий потенциометр).

С помощью блока подготовки газов проводят очистку и осушку газа-носителя, а также устанавливают требуемую скорость потока газа-носителя.

В аналитический блок устанавливают хроматографическую колонку, в которой происходит разделение анализируемой пробы на компоненты. Газовую пробу вводят в хроматографическую колонку с помощью газового дозатора или медицинским шприцем, а жидкую пробу – с помощью микрошприца объемом 1 мкл или 10 мкл.

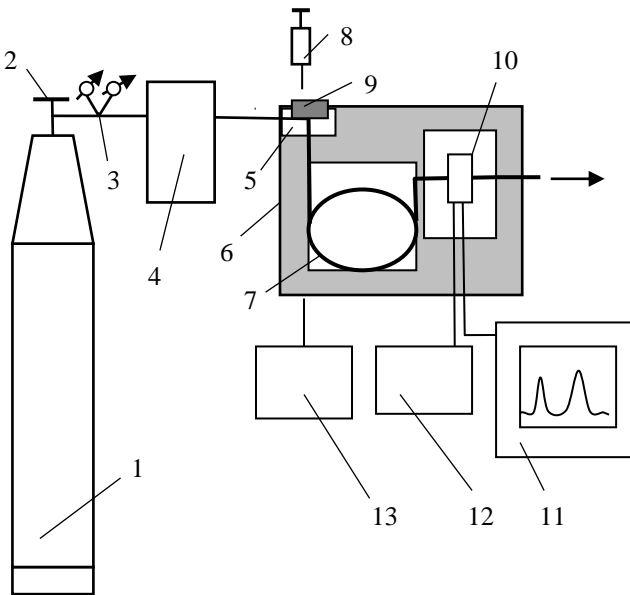


Рис. 3. Схема устройства газового хроматографа: 1 – баллон с инертным газом; 2 – регулятор расхода газа; 3 - манометры; 4 – блок подготовки газа; 5 - испаритель; 6 – термостат аналитического блока; 7 – хроматографическая колонка; 8 – шприц-дозатор; 9 – резиновая мембрана; 10 – детектор-катарометр; 11 – регистратор (самописец или монитор компьютера); 12 – блок управления; 13 – блок регулирования температурой термостата.

В качестве детектора используют *детектор по теплопроводности (катарометр)*, который предназначен для преобразования изменения состава, выходящего из хроматографической колонки газа, в соответствующий электрический сигнал. Сигнал детектора фиксируют регистрирующим прибором.

Для выполнения анализа необходимо пустить газ-носитель (контроль осуществляют по выходу газа из колонки), после этого можно включить электропитание прибора в следующем порядке: аналитический блок, блок регулирования температуры, блок

управления детектором, питание детектора, регистратор. Отключение прибора осуществляют в обратном порядке. В соответствии с характером анализируемой пробы устанавливают температуры термостатов (колонок и детектора) и испарителя. Условия проведения анализа необходимо зафиксировать в отчете.

Для выполнения качественного анализа смеси необходимо откалибровать хроматограф, т.е. снять хроматограммы веществ, которые могут содержаться в анализируемой пробе, определить необходимый объем вводимой пробы и время удерживания индивидуальных компонентов.

Отбор и ввод пробы проводят при помощи микрошприца. Чтобы исключить помехи, вызываемые остатками предыдущей пробы, необходимо промыть шприц той жидкостью, которую предполагают анализировать. Для этого набрать жидкость в шприц и слить в сосуд для отходов (проделать эту процедуру не менее 5 раз).

Для ввода пробы необходимо проколоть иглой шприца резиновую мембрану испарителя, резким нажатием на поршень ввести пробу, после чего быстро убрать шприц. Нельзя нажимать на поршень постепенно и долго удерживать иглу в испарителе, так как проба будет поступать в колонку порциями, что будет зафиксировано детектором в виде расширения пиков или появления ложных пиков. После ввода пробы следует сделать отметку на диаграмме, включить тумблер “диаграмма” и секундомер – это момент ввода пробы.

Хроматограф «Газохром 3101» в отличие от ЛХМ-8МД выполнен в виде моноблока, здесь отсутствует термостат колонок, поэтому хроматографические колонки работают при комнатной температуре. Прибор предназначен для анализа только газовых смесей.

***Следует помнить, что:***

*1) хроматограф подключается либо преподавателем, либо под его наблюдением; 2) нельзя включать прибор без предварительного подвода к детектору газа-носителя, так как это приводит к выходу из строя детектора.*

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РАБОТА 8.1	<b>Анализ воздуха методом газоадсорбционной хроматографии</b>
------------	---

### *Сущность анализа*

Анализ заключается в разделении воздушную смесь с помощью газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе, с последующей оценкой количественного состава воздуха методом нормировки.

### *Приборы и реактивы*

1. Хроматограф ГАЗОХРОМ 3101
2. Шприц на 5 мл.
3. Секундомер.
4. Объект анализа – атмосферный воздух.

### *Условия проведения анализа*

Хроматографическая колонка фторопластовая насадочная длиной 2,5 м, диаметром 3,6 мм. Сорбент – молекулярные сита СаХ. Температура колонки – комнатная. Детектор – катарометр. Токовая нагрузка катарометра 180 мА. Газ–носитель (подвижная фаза) – гелий, расход газа 75 мл/мин. Объем пробы 1 мл.

### *Порядок выполнения работы*

1. Ознакомиться с правилами работы на хроматографе.
2. После выхода прибора на режим включить диаграммную ленту регистратора и ввести с помощью шприца пробу. Определить время удерживания составляющих воздуха (основные компоненты – азот и кислород).
3. Для идентификации компонентов определить время удерживания чистого азота.
4. Рассчитать содержание компонентов методом нормирования (уравнение 5, градуировочные множители представлены в приложении № 1, табл. П.1).
5. Провести несколько (по указанию преподавателя) параллельных анализов воздуха. В каждом анализе рассчитать содержание кислорода и азота, найти средние значения концентраций компонентов смеси по результатам всех опытов и стандартные отклонения.

*Сущность анализа*

Анализ заключается в разделении модельной трехкомпонентной смеси ароматических углеводов газо-жидкостной хроматографией на хроматографе, проведении качественного анализа по временам удерживания компонентов и оценке количественного состава методом нормировки.

*Приборы и реактивы*

1. Хроматограф ЛХМ-8МД.
2. Микрошприц хроматографический.
3. Секундомер.
4. Объекты анализа – бензол, толуол, этилбензол и их смеси.

*Условия проведения анализа*

Хроматографическая колонка стальная насадочная длиной 2,5 м, диаметром 3 мм. Твердый носитель – ХРОМАТОН N-AW. Неподвижная фаза – SE-30 (5% от массы твердого носителя), состав которой указан в табл. П.2. Температура термостата колонок 70 °С. Детектор – катарометр. Температура термостата детектора 80°С. Токовая нагрузка детектора 150мА. Температура испарителя 150°С. Газ-носитель (подвижная фаза) – гелий, расход 40 мл/мин. Объем пробы 0,4-1,0 мкл.

*Порядок выполнения работы*

1. Ознакомится с правилами работы на хроматографе.
2. После выхода прибора на режим, включить диаграммную ленту регистратора и ввести микрошприцем пробу смеси. Определить время удерживания компонентов смеси.
3. Идентифицировать компоненты смеси последовательно вводить чистые соединения и определить для каждого время удерживания.
4. Определить время удерживания соединения (по указанию преподавателя) и с помощью полученных зависимостей идентифицировать его.



5. Провести серию анализов изучаемой смеси. Для каждого анализа рассчитать содержание компонентов, используя метод нормирования (уравнение 5, градуировочные множители представлены в табл. П.1).

6. Рассчитать средние значения содержания компонентов и стандартные отклонения.

РАБОТА 8.3	<b>Качественный и количественный анализ смеси спиртов методом ГЖХ</b>
------------	---

#### *Сущность анализа*

Анализ заключается в разделении модельной трехкомпонентной смеси спиртов с помощью газо-жидкостной хроматографии, идентификации компонентов смеси по временам удерживания и оценке количественного состава методом нормировки.

#### *Приборы и реактивы*

1. Хроматограф ЛХМ-8МД.
2. Микрошприц.
3. Секундомер.
4. Аналитические весы.
5. Объекты анализа – этанол, н-пропанол, н-бутанол, изопропанол, изобутанол и их смеси.

#### *Условия проведения анализа*

Хроматографическая колонка стальная насадочная длиной 2.5 м, диаметром 3 мм. Твердый носитель – ХРОМАТОН N-AW-DMCS. Неподвижная фаза – полиэтиленгликоль-1500 (15 % от массы твердого носителя; см. табл. П.2). Температура термостата колонок 120°C. Детектор – катарометр.

Температура термостата детектора 100°C. Токовая нагрузка детектора 140 мА. Температура испарителя 150°C.

#### *Порядок выполнения работы*

1. Ознакомится с правилами работы на хроматографе.
2. После выхода прибора на режим последовательно ввести пробы индивидуальных спиртов и определить для каждого из них время удерживания. Построить график зависимости  $\lg t_r$  от нормальной

температуры кипения. Определить время удерживания соединения (по заданию преподавателя) и с помощью полученной зависимости идентифицировать его.

3. Весовым методом приготовить несколько стандартных смесей (изо-пропанол + н-пропанол + н-бутанол). Хроматографировать полученные смеси. По временам удерживания определить порядок выхода компонентов. Для каждой смеси рассчитать градуировочные множители по уравнению 20.6, приняв в качестве стандарта компонент с минимальным значением  $t_r$ . Для каждого компонента рассчитать среднее значение градуировочного множителя.

4. Провести анализ исследуемой смеси. Определить процентный состав смеси методом нормирования (уравнение 20.6), используя полученные градуировочные множители.

РАБОТА 8.4	<b>Определение содержания воды в ацетоне методом ГЖХ</b>
------------	--

#### *Сущность анализа*

Анализ заключается в разделении водно-ацетоновой смеси с помощью газо-жидкостной хроматографии. Количественное содержание воды в ацетоне определяют методом абсолютной калибровки.

#### *Приборы и реактивы*

1. Вода дистиллированная.
2. Водно-ацетонные смеси (исследуемые растворы).
3. Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
4. Микрошприц на 1 мкл и 10 мкл.

#### *Условия проведения анализа*

Длина хроматографической колонки 1 м. Носитель – «хромосорб W». Неподвижная фаза – апиезон L, 15 %. Газ-носитель – гелий; расход 40 мл/мин. Температура термостата колонок 85<sup>0</sup>С. Температура термостата детекторов и испарителя 160<sup>0</sup>С. Ток детектора 190 мА. Чувствительность (множитель шкалы) «10».

## *Порядок выполнения работы*

1. Ознакомится с правилами работы на хроматографе.
2. Микрошприц на 1 мкл промывают дистиллированной водой и затем последовательно в хроматографическую колонку вводят пробы воды объемом 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 мкл.
3. Строят градуировочный график  $S = f(V)$ , где  $S$  – площадь пика,  $V$  – объем пробы, мкл.
4. Микрошприцем на 10 мкл вводят в хроматографическую колонку 5 мкл анализируемого раствора ацетона. На диаграмме записывают два хроматографических пика: первый, зашкаленный отвечает ацетону, второй – воде.
5. Анализ повторяют три раза.
6. Определяют время удерживания воды.
7. Определяют число теоретических тарелок по уравнению 20.7 и высоту эффективной теоретической тарелки в условиях разделения.
8. Пользуясь градуировочным графиком находят массу воды в пробе ацетона.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем сущность работ М.С. Цвета, открывшего хроматографический анализ?
2. Какие методы хроматографического анализа существуют в настоящее время?
3. Какое место занимает ГХ среди других методов хроматографии?
4. Какова природа разделения смеси с помощью ГХ?
5. Что используют в качестве подвижной и неподвижной фаз?
6. В чем отличие ГАХ от ГЖХ?
7. Назовите основные узлы газового хроматографа?
8. Что представляет собой хроматографическая колонка?
9. Какие свойства веществ используют при детектировании?
10. Принцип работы детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора?
11. Какие параметры используют для качественного и количественного хроматографического анализа?
12. Какие зависимости параметров хроматографического удерживания могут быть использованы для идентификации веществ?
13. Почему при выполнении хроматографирования необходимо соблюдать условия анализа?
14. Назовите основные источники погрешности анализа?
15. Какие существуют методы градуировки хроматографа?

16. Как оценить точность полученных результатов?
17. Рассчитайте индекс Ковача для соединения, если скорость газаносителя 30 мл/мин, времена удерживания соединения, гептана и октана соответственно равны 143 с, 101 с и 199 с.

### **Библиографический список**

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум. / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011. - 286 с.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации определения веществ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Блюстин и др.]; под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Издательский центр «Академия», 2008.
3. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х кн. - Кн.4. Хроматографические методы анализа. – М.: КолосС, 2005. – 288 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн.2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов/ Под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Высш. шк., 2004.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/ Под ред Ю.А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2001.
6. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1987. 426 с.
7. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 359 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

*Таблица П.1*

### Нормальные температуры кипения и градуировочные множители анализируемых веществ

Вещество	Нормальная температура кипения $T_b$ , °C	Градуировочный множитель $f$
Азот	-195,8	0,670
Кислород	-192,98	0,800
Диоксид углерода	-78,5	0,915
Бензол	80,1	0,780
Толуол	110,6	0,794
Этилбензол	136,2	0,822
Пропанол-2	82,2	0,710
Пропанол	97,2	0,720
Бутанол	117,7	0,780

*Таблица П.2*

### Состав неподвижных фаз

Название неподвижной фазы	Состав, химическая формула
Молекулярные сита СаХ	CaO·Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , размер пор 0,8 нм, удельная поверхность 1030 м <sup>2</sup> /г
SE-30 Силиконовый эластомер	$[-O - Si(CH_3)_2 -]_n$ $n > 4000$
ПЭГ-1500 полиэтиленгликоль	HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -[-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH Молекулярная масса = 1500

## Газовая хроматография

Составители: *НАЗМУТДИНОВ Альянус Галиевич*  
*СТИФАТОВ Борис Михайлович*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подписано в печать: 17.02.17  
Формат 60x84 1/16 Бумага №2.  
Усл. п.л. 0,72. Усл.-изд.л. 0,69  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского  
государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.