

1648

МИНИСТЕРСТВО ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ (МИИТ)

---

Кафедра химии

М.А. ИВАНОВА, А.И. КРИВОНОСОВ, С.Б. ОПАЛЕВ

# ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*Методические указания  
к лабораторной работе*

МОСКВА-2002

М.У.  
№1648  
99.17025

Иванова М.А.  
Газовая хроматография  
| '02



1648

МИНИСТЕРСТВО ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ (МИИТ)

---

Кафедра химии

М.А.Иванова, А.И.Кривоносов, С.Б.Опалев

Утверждено  
редакционно-издательским  
советом университета

**ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**  
*Методические указания к лабораторной работе*

**УЧЕБНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
МИИТа**

Москва - 2002

УДК 543.544

И 21

Иванова М.А.,Кривоносов А.И.,Опалев С.Б.Газовая хроматография.Методические указания к лабораторной работе.- М.: МИИТ.2002 -10 с.

В данной работе рассматриваются физико-химические основы хроматографического анализа, принцип работы газового хроматографа ЛХМ-8МД и обработка полученных результатов. Кроме того предлагается практическая работа по определению качественного и количественного составов смеси н-углеводородов. Работа предназначена в качестве методического пособия для студентов спец. ИЗОС и СМТ.

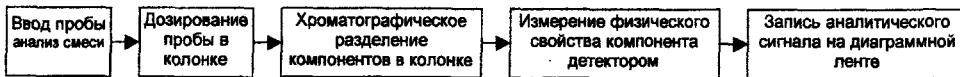
Московский государственный университет  
путей сообщения (МИИТ) ,2002

Хроматографические методы анализа являются наиболее эффективными методами разделения многокомпонентных смесей и определения их качественного и количественного составов. С помощью хроматографии возможно определение до 100 компонентов в одной пробе с пределом обнаружения до  $10^{-9}$ г, если применять высокoeffективные процессы разделения и высокочувствительные детекторы. При этом анализируемыми объектами могут быть смеси органических и неорганических компонентов.

С точки зрения механизма разделения смесей хроматографический процесс представляет процессы многократной сорбции и десорбции компонентов анализируемой смеси переносимой с потоком газа-носителя вдоль неподвижного сорбента. Хроматографическое разделение смесей аппаратурно осуществляется в колонках, заполненных сорбентом (неподвижной фазой), по которым движется газ-носитель с анализируемой пробой (подвижная фаза). Сорбентом может быть твёрдое пористое вещество, либо плёнка жидкости, нанесённая на поверхность твёрдого вещества.

Ввиду различной сорбируемости компонентов смеси, изменяется скорость продвижения каждого из них по колонке, что обеспечивает выполнение главной цели – разделения смеси на ее составляющие. Постоянно проходящий через колонку газ-носитель завершает процесс сорбции десорбцией компонентов с поверхности сорбента и вывод их из колонки. На выходе из колонки газовый поток встречается с детектором – прибором проточного типа, предназначенного для непрерывного измерения какого-либо физического свойства газовых потоков.

На рисунке 1 показана схема проводимых аналитических операций на газовом хроматографе.

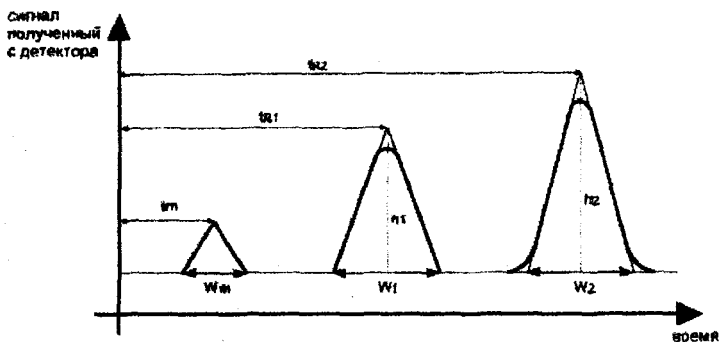


**Рисунок 1.** Порядок проведения аналитических операций на газовом хроматографе

В практику газового анализа прочно вошли хроматографы с детекторами по измерению теплопроводности газов (ДТП), называемые катарометрами и пламенно-ионизационными детекторами (ДИП).

ДИП замеряет величину ионного тока, полученного при ионизации органических горючих веществ в воздушно-водородном пламени.

Сигнал, полученный с детектора записывается пишущим прибором (самописцем) в виде зависимости сигнала (ось ординат) от времени (ось абсцисс). Такая запись называется хроматограммой и представляет собой гауссову кривую (см. рис.2).



*Рис.2. Хроматограмма 2-х компонентной смеси*

Время от начала введения пробы до появления максимума хроматографического пика ( $t_R$ ) является индивидуальной характеристикой вещества, поскольку зависит только от его природы и природы сорбента, а также параметров проведения хроматографического анализа. Это время называется «временем удерживания» компонента смеси.

Количественный состав смеси определяется на основе полученной хроматограммы, исходя из того, что соотношение площадей получаемых пиков, отражает соотношение масс компонентов смеси.

В практике хроматографического анализа для определения количественного состава смеси используют «метод внутренней нормализации». Метод заключается в определении всех площадей пиков хроматограммы с последующим отнесением площади каждого пика к суммарной площади всех компонентов анализируемой пробы.

Ввиду различной чувствительности детектора к анализируемым компонентам, при вычислении площади пика в расчётную формулу вводят поправочные коэффициенты.

Таблица 1.

Таблица поправочных коэффициентов.

Углеводород	$K_i$
Гексан	0,70
Гептан	0,70
Октан	0,71
Нонан	0,71

Для вычисления площади пика используют формулу:

$$S = \frac{1}{2} hW \quad (1)$$

где  $h$  – высота пика (см. рис.2);

$W$  – ширина полосы пика.

Содержание компонентов смеси определяют по формуле:

$$\%X_i = \frac{K_i S_i}{\sum_{i=1}^n (K_i S_i)} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $X_i$  - процентное содержание  $i$ -го компонента в смеси;

$K_i$  - поправочный коэффициент  $i$ -го компонента, взятый из таблицы 1;

$S_i$  - площадь пика  $i$ -го компонента на хроматограмме, вычисленная по формуле (1).

Хроматографический анализ характеризуется двумя основными показателями: селективностью разделения анализируемых смесей и эффективностью хроматографической колонки.

Первый показатель относится к индивидуальным смесям и на хроматограмме показан расстоянием между соседними пиками. Селективность разделения определяется следующими величинами:

1. Время удерживания компонента, обозначаемое  $\tau_R$ . Это время регистрируемое от начала ввода пробы в колонку до появления максимума хроматографического пика.

2. Исправленное время удерживания компонента сорбентом в хроматографической колонке, обозначаемое  $\tau'_R$ . Это время нахождения компонента в неподвижной фазе. Оно определяется по формуле:

$$\tau'_R = \tau_R - \tau_m \quad (3)$$

где  $\tau_m$  – время удерживания неударживаемого компонента.

3. Удерживаемый объем, т.е. объем подвижной фазы газа-носителя в смеси анализируемой пробой, пропущенный через колонку. Этот объем обозначается  $V_R$  и определяется:

$$V_R = F \cdot \tau_R \quad (4)$$

где  $F$  – объемная скорость подвижной фазы ( $\text{см}^3/\text{сек}$ ).

4. Исправленный объем удерживания, обозначаемый  $V'_R$ , показывает объем анализируемой пробы, пропущенный через колонку и вычисляется по формуле:

$$V'_R = F \cdot \tau'_R \quad (5)$$

5. Коэффициент емкости  $K$ , который показывает во сколько раз анализируемое вещество дольше находится в неподвижной фазе, чем в подвижной:

$$K = \frac{\tau'_R}{\tau_m} \quad (6)$$

Этот коэффициент характеризует селективность колонки и может меняться практически от 0 до  $\infty$ . Оптимальной селективностью разделения анализируемых смесей для газовой хроматографии считают, значение  $K$  находящееся в пределах от 1,5 до 4.

6. Число теоретических тарелок, обозначаемых  $N$ , количественно характеризует эффективность хроматографической колонки. Теоретическую тарелку представляют как один из ряда дискретных, соприкасающихся горизонтальных слоев на которых многократно повторяется акт сорбции-десорбции вещества. Число теоретических тарелок рассчитывается по формуле:

$$N = 16 \left( \frac{\tau_R}{W} \right)^2 \quad (7)$$

где  $\tau_R$  – время удерживания компонента;

$W$  – ширина пика.

Чем больше значение  $N$ , тем уже пик, тем большее число компонентов можно разделить за более короткое время, а, следовательно, выше эффективность разделения смеси.

7. Высота, эквивалентная теоретической тарелки, обозначаемая  $H$ , также является одной из основных характеристик эффективности хроматографического разделения. Вычисляется  $H$  по формуле:



$$H = \frac{L}{N} \quad (8)$$

где  $L$  – длина колонки.

Чем меньше значение  $H$ , тем эффективнее разделение компонентов анализируемой смеси.

8. Важной характеристикой газовой хроматографии является разрешение –  $R_s$ , показывающее разделение двух соседних пиков. Разрешение рассчитывается по формуле:

$$R_s = \frac{(\tau_{R2} - \tau_{R1})^2}{W_1 + W_2} \quad (9)$$

где  $\tau_{R2}, \tau_{R1}$  – время удерживания двух соседних компонентов;

$W_1, W_2$  – ширина пиков, или основания пиков.

При величине  $R_s \geq 1,5$  разделение компонентов смеси считается полным.

Значения  $\tau_R$  и  $W$  необходимо брать в одних единицах измерения, либо во времени, либо в сантиметрах.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

### **Определение качественного и количественного состава смеси нормальных углеводородов**

Сведения, необходимые для проведения работы и выполнения расчётов.

Детектор-катарометр.

Параметры хроматографической колонки: длина – 1м, диаметр – 2мм.

Газ-носитель: азот, скорость газового потока,  $F=30$  мл/мин.

Температура колонки -  $120^\circ\text{C}$ .

Температура испарителя и детектора -  $150^\circ\text{C}$ .

Чувствительность – 3.

Ток моста - 30 мА.

Скорость диаграммной ленты – 5400мм/час.

Анализируемая смесь  $n$  - углеводородов.

### **Порядок выполнения работы.**

Перед началом работы продувают колонку газом-носителем, переключателем "сеть" (см. рис.3) на блоке D включают прибор и прогревают его в течении 30 мин. Далее включают тумблеры «сеть» на блоках С и В, а затем тумблер «питание детектора».

Прибор считается готовым к работе по неполному накалу индикаторных лампочек на передней панели термостата, а также блоков С и В.

Включают в работу самописец и приводят в движение диаграмную ленту, включением тумблера «диаграмма», установленном сбоку на самописце.

В работе используется газовый хроматограф ХЛМ-8МД, внешний вид которого представлен на рисунке 3.

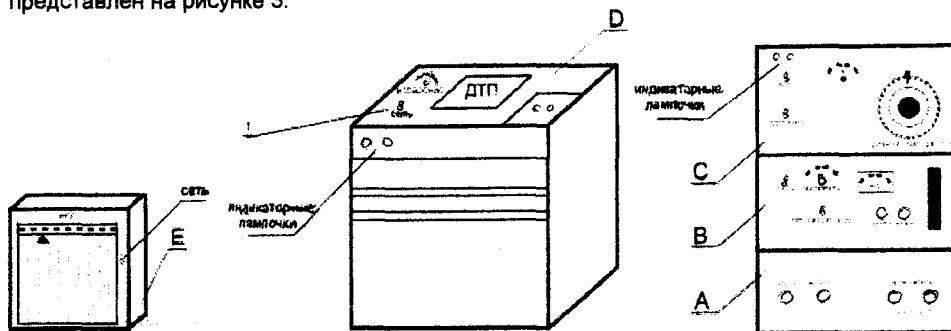


Рис.3. Внешний вид газового хроматографа ЛХМ-8МД

А - блок подготовки газов; В - блок детектирования; С - блок режима работы колонки;  
D - блок термостатирования и анализа смесей; Е - самописец.

Практическое выполнение задачи данной работы начинают с выполнения следующих аналитических операций:

1. Микрошприцом поочередно вводят в хроматограф предложенные преподавателем углеводороды. Трижды определяют время удерживания каждого углеводорода. За истинное время удерживания принимают усредненное значение этого показателя,  $\tau_R$ , и по нему рассчитывают удерживаемый объем, используя формулу (4).

2. В качестве не удерживаемого компонента берут метан, который отбирают микрошприцом из газовой сети и разбавляя воздухом вводят в хроматографическую колонку. Для него также определяют время удерживания  $\tau_m$  и удерживаемый объем  $V_m$ .

3. Рассчитывают исправленные времена удерживания ( $\tau'_R$ ) и удерживаемые объемы ( $V_R$ ), соответственно по формулам (3) и (5).

Для удобства запись всех хроматографических параметров осуществляют в виде таблицы.

Таблица 2.

## Запись хроматографических параметров.

н-углеводорода	$\tau_R$	$\tau'_R$	$V_R$	$V'_R$	K	N	H, мм	$R_S$

Остальные хроматографические параметры: K, N и H рассчитывают по формулам, приведённым выше.

4. Трижды хроматографируют выданную преподавателем смесь углеводородов, вводя в хроматограф микрошприцом небольшое количество жидкой пробы и получая на диаграммной ленте три хроматограммы с четко обозначенными пиками, соответствующими содержанию трех компонентов в анализируемой смеси. Для каждого компонента определяют время удерживания ( $\tau_{Ri}$ ,  $\tau'_{Ri}$ ) и удерживаемые объёмы ( $V_{Ri}$ ,  $V'_{Ri}$ ).

Идентификацию компонентов контрольной пробы проводят сравнивая полученные для компонентов смеси  $\tau_R$  и  $V_R$  с аналогичными значениями индивидуальных углеводородов. Таким образом устанавливают качественный состав анализируемой смеси.

5. Находят разрешение ( $R_S$ ) для соседних пиков на хроматограмме смеси углеводородов, рассчитывая его по формуле (9).

6. Количественный состав смеси устанавливается по методу внутренней нормализации, используя формулу (2). При этом значения высот и оснований пиков берётся как усредненное значение этих параметров, полученных для каждого компонента на трёх хроматограммах.

При определении площади каждого пика пользуются расчетной формулой (1):

### ***Литература:***

1. Технический паспорт на газовый хроматограф ЛХМ-8МД.
2. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л. "Химия", 1988г.
3. Под редакцией Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. Руководство по газовой хроматографии. М. "Мир", 1988г.
4. Е.Н. Шаповалова, О.А. Шпигун. Практикум по инструментальным методам анализа, Ч.2. М. 1998г.

Учебно-методическое издание

Иванова Мария Абасовна

Кривоносов Анатолий Иосифович

Опалев Сергей Борисович

Газовая хроматография

Методические указания к лабораторной работе.

---

Подписано в печать - 09.07.02. Изд. № 445-02. Тираж 200

Усл. печ. л. - 0,75.

Заказ № 628.

Цена - 4 руб. 50 коп.

---

127994 Москва, ул. Образцова, 15 Типография МИИТа.





**Цена – 4 руб. 50 коп.**  
**(по себестоимости)**