

Министерство образования и науки Российской Федерации  
**Нижекамский химико-технологический институт (филиал)**  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

# **ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**к лабораторному практикуму по курсу**  
**«Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»**

**Нижекамск**  
**2013**

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО КНИТУ.

**Рецензенты:**

**Сафиуллина Т.Р.**, кандидат химических наук, доцент;

**Вдовина С.В.**, кандидат химических наук, доцент.

**Ковалевская, И.В.**

**К 56** Газовая хроматография : методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / И.В. Ковалевская, Т.И. Ахметова. – Нижнекамск : Нижнекамский химико - технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. – 32 с.

Методические указания содержат теоретические основы газовой хроматографии и порядок выполнения лабораторной работы.

Предназначены для студентов всех форм обучения направлений подготовки 240100 «Химическая технология» и 260100 «Продукты питания из растительного сырья» (квалификация (степень) «бакалавр»).

Подготовлены на кафедре химии Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

**УДК 543**

© Ковалевская И.В., Ахметова Т.И., 2013

© Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013

## 1 Основы хроматографического процесса

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. В газовой хроматографии в качестве *подвижной* фазы используется газ, называемый газом-носителем. *Неподвижная* фаза может быть как твердым телом (адсорбентом), так и жидкостью (в виде пленки, нанесенной на поверхность твердого носителя).

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль неподвижной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). При этом протекают процессы сорбции веществ на неподвижной фазе и десорбции веществ с этой фазы. Вещества, слабо сорбируемые неподвижной фазой будут переноситься подвижной фазой с большей скоростью и наоборот. Из колонки разделенные компоненты смеси попадают в детектор. Детектор регистрирует присутствие веществ, отличающихся по физическим или физико-химическим свойствам от газа носителя, и преобразует возникающие изменения в электрический сигнал. Далее происходит усиление и аналого-цифровое преобразование полученного сигнала. Регистрирующий прибор (компьютер или самописец) строит график зависимости сигнала детектора от времени, называемый хроматограммой.

Прохождение в детекторе газа-носителя без пробы на хроматограмме отражается фоновым сигналом детектора, который называется *нулевой линией*. Нулевая линия представляет собой не идеальную линию, а имеет высокочастотные колебания – «шум». Изменение сигнала нулевой линии детектора по времени называется «дрейфом».

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

Пик на хроматограмме имеет следующие характеристики:

-*площадь* – область, ограниченная профилем пика и базовой линией;

-*высота* – расстояние от вершины пика до базовой линии;

Площадь и высота – количественные характеристики анализируемого компонента. Качественной характеристикой компонента является *время удерживания* – время, прошедшее от момента ввода пробы до выхода максимума концентрации определяемого компонента.

## 2 Газовая хроматография

Газовая хроматография – это вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы в зависимости от применяемого детектора используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух.

Газ-носитель должен быть:

- инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту;
- достаточно чистым;
- обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на *газоадсорбционную*, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и *газожидкостную*, когда неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ проведения процесса хроматографирования.

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Этим методом можно проанализировать газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т.е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется из колонки без разложения.

## 2.1 Газоадсорбционная хроматография

В газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью ( $10,00 - 1000,00 \text{ м}^2/\text{г}$ ), поглощающие газы или пары. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородных связей, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры.

Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами:

- необходимой селективностью;
- отсутствием каталитической активности;
- химической инертностью к компонентам разделяемой смеси;
- достаточной механической прочностью;
- однородным по форме и размерам.

Основными адсорбентами, применяемыми в газоадсорбционной хроматографии, являются активированные угли, силикагели, оксид алюминия. Наиболее широко метод ГАХ применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Например, для разделения  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  с успехом применяют глинистые материалы, сорбенты, называемые порапаками, используют для разделения гидридов металлов ( $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ). На колонках с пористыми полимерными сорбентами определяют содержание воды в неорганических и органических материалах.

## 2.2 Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано с большим разнообразием жидких неподвижных фаз. В ГЖХ неподвижной фазой служит практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый пористый носитель или на

стенки длинной капиллярной трубки. Количество жидкой фазы составляет 5,00 – 30,00% от массы твердого носителя.

**К жидкой фазе** предъявляется ряд жестких требований:

- способность хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро, что ухудшает идентификацию компонентов смеси);
- инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю;
- малая летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки);
- термическая устойчивость;
- достаточно высокая селективность, т.е. способность разделять смесь компонентов;
- небольшая вязкость (иначе замедляется процесс диффузии и засоряется колонка);
- способность образовывать при нанесении на носитель равномерную пленку, прочно с ним связанную.

Природа жидкой фазы является тем основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки. В качестве жидких фаз применяются неполярные (например, сквалан, вазелиновое масло, апиезоны), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полиэтиленгликоли или карбоваксы, гидроксиламины и др.) производные углеводов.

*Твердым носителем* обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкую фазу. Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке – удерживать жидкую фазу на своей поверхности в виде однородной пленки. В связи с этим твердый носитель должен:

- иметь значительную удельную поверхность (0,50 – 10,00 м<sup>2</sup>/г);
- не обладать каталитической активностью;
- быть механически прочным;
- быть стабильным при повышенных температурах;

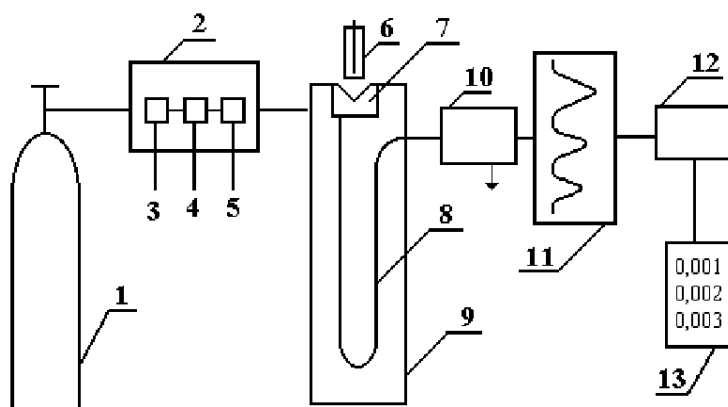
– быть однородным по размерам и по форме.

В качестве твердых носителей в ГЖХ используются диатомиты (кieselгур, инфузорная земля), синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели), полимерные носители на основе политетрафторэтилена и т.д.

Часто используют модифицированные носители, ковалентно связанные с «жидкой» фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки. Химически связанная неподвижная фаза более эффективна.

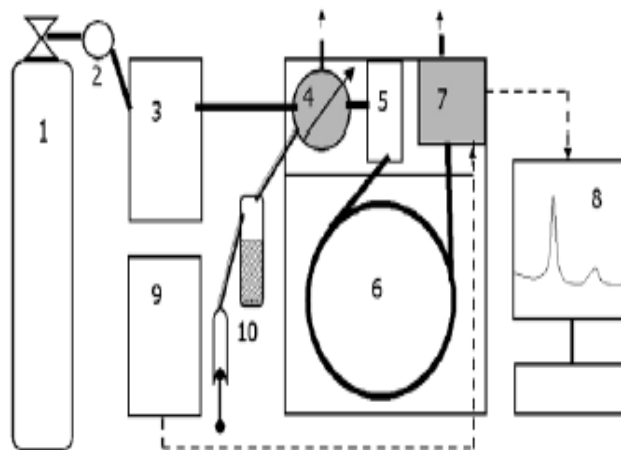
### 2.3 Основные узлы газового хроматографа

Схематично газовый хроматограф представлен на рис. 2.1. и 2.2



**Рисунок 2.1** - Блок-схема газового хроматографа

1 – баллон со сжатым газом; 2 – блок подготовки газа-носителя; 3 – регулятор расхода газа; 4 – измеритель расхода газа; 5 – фильтр; 6 – микрошприц для введения пробы; 7 – испаритель; 8 – хроматографическая колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11 – самописец; 12 – интегратор; 13 – цифровое печатающее устройство



**Рисунок 2.2** - Блок-схема хроматографа, оснащенного компьютером

*1 – баллон с газом-носителем; 2 – редуктор; 3 – блок подготовки газов; 4 – кран дозатор; 5 – испаритель; 6 – колонка в термостате; 7 – детектор; 8 – управляющий компьютер; 9 – блок питания детектора; 10 – система парофазного ввода пробы*

Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей:

- устройства подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз);
- баллона с газом-носителем и блока подготовки газаносителя, который включает в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа;
- устройства для ввода пробы и для ее испарения – (дозатор-испаритель);
- блока анализатора, который включает в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее;
- детектора, преобразующего изменение состава компонентов в электрический сигнал;

- регистратора, записывающего результаты хроматографического анализа;
- электронного интегратора, автоматически фиксирующего площадь пика и время его выхода; (цифропечатающее устройство, дисплей).

### 2.3.1 Дозатор

Одним из узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. В каждом хроматографе дозатор-испаритель устанавливается непосредственно у входа в хроматографическую колонку. Он представляет собой небольшую емкость, соединенную с началом хроматографической колонки и снабженную самоуплотняющейся термостойкой резиновой мембраной. В дозаторе следует поддерживать такую температуру, при которой происходило бы полное и быстрое испарение жидкого образца. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, впуск газообразных проб часто осуществляют медицинским шприцем. В зависимости от концентрации и числа разделяемых компонентов объем вводимого газообразного образца колеблется от 1,00 до 10,00 см<sup>3</sup>, а объем жидкого образца от 0,10 до 10,00 мм<sup>3</sup>. Вместе с газом-носителем введенный паробразный образец поступает в колонку, где происходит его сорбция.

### 2.3.2 Колонки

*Хроматографические колонки* различны по форме, размерам и материалам. В *набивных* колонках неподвижная фаза нанесена на гранулированный материал-носитель. Этот наполнитель помещается в колонку с внутренним диаметром от 3,00 до 8,00 мм и длиной от 1,00 до 3,00 м. *Капиллярные* колонки не содержат материала-носителя. В этом случае жидкая неподвижная фаза распределена на стенках капилляров. Капилляры могут быть длиной до 100,00 м и внутренним диаметром 0,15-1,00 мм.

Короткие набивные колонки устанавливаются внутри термостата колонки выпрямленными, U- и W – образной форме.

Более длинные набивные колонки и капилляры монтируют в термостатах в виде спиралей диаметром от 10,00 до 30,00 см.

Хроматографическая колонка должна отвечать ряду *требований*:

- обладать *химической* инертностью по отношению к компонентам пробы;
- диаметр колонки должен быть постоянным по длине;
- колонка должна быть прочной и термостойкой.

Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла или плавленого кварца. Большое влияние на сорбируемость газа оказывает температура, поэтому хроматографические колонки, как правило, термостатируются. Обычно термостатирование производится при температурах, значительно превышающих комнатные, однако в некоторых случаях создаются температуры ниже 0°C (при разделении низкокипящих газов).

### 2.3.3. Детекторы

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Последний непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором.

Одним из наиболее распространенных детекторов является *детектор по теплопроводности* (ДТП или *катарометр*).

Принцип действия ДТП основан на регистрации изменений температуры нагретых термочувствительных элементов в зависимости от теплопроводности окружающего газа, которая зависит от его состава. ДТП измеряет различие в теплопроводности чистого газа–носителя и смеси газа–носителя с веществом, выходящим из хроматографической колонки. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород или гелий, теплопроводность которых примерно в 6-10 раз выше, чем у органических соединений. Другие газы носители не используются в

этом детекторе, поскольку отличие их теплопроводности от теплопроводности детектируемых веществ слишком мало. В целях техники безопасности чаще применяется гелий.

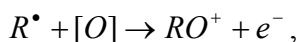
Конструктивно ДТП представляет собой металлический блок, в цилиндрических камерах которого расположены два термочувствительных элемента – элемент сравнения и рабочий элемент. Камеры детектора через входной и выходной каналы продуваются газом–носителем (элемент сравнения) или смесью газа–носителя с разделенным в колонке компонентом анализируемого вещества (рабочий элемент). Теплопроводность омывающего газа снижается в присутствии определяемого вещества. Теплопроводность определяют, измеряя сопротивление нагретой металлической нити. Измеряемое сопротивление и сопротивление сравнения включены в электрический мост. Когда температура и, следовательно, сопротивление чувствительных элементов  $R_{\text{раб}}$  и  $R_{\text{срав}}$  одинаковы, мост сбалансирован и на регистрирующий прибор подается нулевой сигнал. При прохождении через измерительную ячейку определяемого компонента сопротивление чувствительного элемента  $R_{\text{раб}}$  изменяется, а значение сопротивления  $R_{\text{срав}}$  остается постоянным. Схема моста при этом выходит из равновесия и возникает разность потенциалов, которая преобразуется в сигнал, непрерывно регистрируемый потенциометром.

Катарометр – неизбирательный детектор, его можно использовать для детектирования как органических, так и неорганических соединений.

Достоинствами катарометра являются простота, достаточная точность и надежность в работе. Однако из-за невысокой чувствительности он не применяется для определения микропримесей.

Наибольшей чувствительностью обладают *ионизационные детекторы*, например, пламенно-ионизационный (ПИД), позволяющий обнаруживать до  $1,00 \cdot 10^{-12}$  г. Принцип детектирования основан на изменении электрической проводимости водородного пламени в электрическом поле при попадании в пламя органических веществ. Органические соединения, выходящие из

колонок, подвергаются пиролизу и, следовательно, распадаются на фрагменты. При последующем окислении кислородом, попадающем в пламя, образуются ионы:



где  $R^{\bullet} = CH_3^{\bullet}, C_2H_5^{\bullet}$  и т.д.

Поток ионов регистрируется как падение напряжения на собирающем электроде.

ПИД чувствителен ко всем соединениям, содержащим связи С-С или С-Н. Именно поэтому он получил широкое распространение. Относительно низкая чувствительность вплоть до полной нечувствительности может наблюдаться по отношению к таким функциональным группам, как карбонильная, спиртовая, галогенная или аминогруппа. Детектор также нечувствителен к негорючим газам, таким как аммиак, сероводород, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода и т.д.

### 2.3.4 Система обработки сигналов детекторов

Сигналы детекторов по теплопроводности и по плотности записываются непосредственно с помощью стандартных автоматических компенсационных потенциометров общего назначения.

Для регистрации сигнала ионизационных детекторов используют усилители, преобразующие весьма малый ток детекторов в пропорциональное напряжение, соответствующее шкале применяемого автоматического потенциометра.

Количественная обработка хроматограмм может производиться *вручную* или *с помощью интегратора*, автоматически фиксирующего площадь пика и время его выхода.

В настоящее время почти все хроматографы, поступающие на мировой рынок, имеют встроенные электронные интеграторы и микропроцессорные системы обработки хроматографической информации.

Новейшие системы для газохроматографического анализа, выпускаемые ведущими фирмами, состоят из трех важнейших узлов: газового хроматографа, персонального компьютера, основой которого является микропроцессор, и принтера – печатающего устройства для вывода информации.

### 3 Качественный и количественный хроматографические анализы

#### 3.1 Качественный хроматографический анализ

Качественный хроматографический анализ основан на *сравнении* времени удерживания или удерживаемых объемов известных соединений с соответствующими характеристиками, полученными для анализируемых неизвестных веществ.

Когда рабочие условия поддерживаются постоянными на одной и той же колонке, время удерживания является характеристикой соединения. Чтобы исключить влияние некоторых колебаний условий анализа, можно применять относительное удерживание, которое определяется как отношение исправленного удерживаемого объема компонента к соответствующему показателю известного соединения. На относительное удерживание не влияет длина колонки и количество жидкой фазы на носителе, но оно зависит от температуры и природы неподвижной фазы. Последнее обстоятельство – влияние природы неподвижной фазы на время удерживания – широко используется в качественном анализе.

#### 3.2 Количественный хроматографический анализ

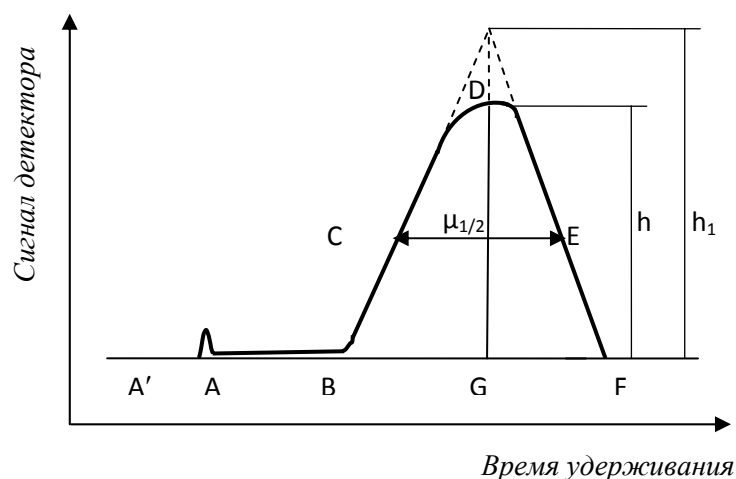
##### 3.2.1 Методы обработки хроматограмм.

Методы измерения параметров пиков можно разбить на две группы: *ручные* методы и *автоматические*. Ручные методы отличаются простотой, при этом используется обычный чертежный инструмент и измерительная лупа.

При *автоматической* обработке хроматограмм, интегрирование проводится одновременно с записью хроматограммы. Здесь исключаются ошибки оператора, и погрешности самописца.

##### 3.2.2. Количественные параметры хроматографических пиков.

Количественный газохроматографический анализ основан на пропорциональности между количеством вещества в пробе и высотой  $h$  или площадью  $S$  соответствующего хроматографического пика.



**Рисунок 3.1** - Хроматографический пик

Под **площадью пика** ( $S$ ) понимается площадь, ограниченная контуром пика и его основанием — отрезком, соединяющим начало и конец пика. Площадь пика измеряется в  $\text{мм}^2$  (при использовании автоматизированного расчета хроматограмм площадь измеряется в  $\text{мВ} \cdot \text{мин}$ ).

**Высота пика** ( $h$ ) - расстояние от вершины пика до его основания, измеренное в направлении параллельной оси сигналов детектора, измеряется в  $\text{мм}$ .

Площадь и высота пика может измеряться как вручную, так и автоматически. При ручных способах измерения площади пика используют вспомогательный параметр — **ширина** пика.

**Шириной пика** ( $\mu_{1/2}$ ) называют расстояние ( $CE$ ) между точками контура на половине его высоты.

Измерение высоты пика является более быстрым, чем расчет его площади. Однако графики зависимости высоты пика от величины пробы имеют меньший диапазон линейности по сравнению с соответствующими графиками для площадей пиков. Площадь пика меньше, чем высота пика зависят от усло-

вий эксперимента. В настоящее время графики площадей пиков находят наиболее широкое применение.

В связи с тем, что обычные пики приближенно представляют собой треугольники, площадь пика рассчитывается как высота пика, умноженная на ширину пика на половине его высоты:

$$S = h \cdot \mu_{1/2},$$

где  $h$  – высота пика,

$\mu_{1/2}$  – ширина пика, измеренная на половине его высоты.

Для симметричных пиков, имеющих достаточно большую ширину, этим методом получают хорошие результаты. Точность измерения может быть повышена за счет увеличения скорости диаграммной ленты потенциометра.

Наиболее точным и быстрым методом определения площади хроматографического пика является преобразование площади хроматографического пика в электрический сигнал (по принципу электронного интегратора) и вывод его через соответствующий адаптер в компьютер, где по программе рассчитывается полный количественный состав сложных смесей.

Основным преимуществом электронных «преобразователей» является их широкий линейный диапазон, так, например, могут быть зарегистрированы сигналы от 0 до 1400 мВ и более. Переключения чувствительности не требуется даже в том случае, когда фиксируются пики, соответствующие компонентам с наибольшей и наименьшей концентрацией.

### **3.2.3 Методы расчета состава смеси по хроматограмме**

Существует несколько способов связывания характеристик пика с количеством введенного вещества.

#### **3.2.3.1 Абсолютная градуировка (метод внешнего стандарта)**

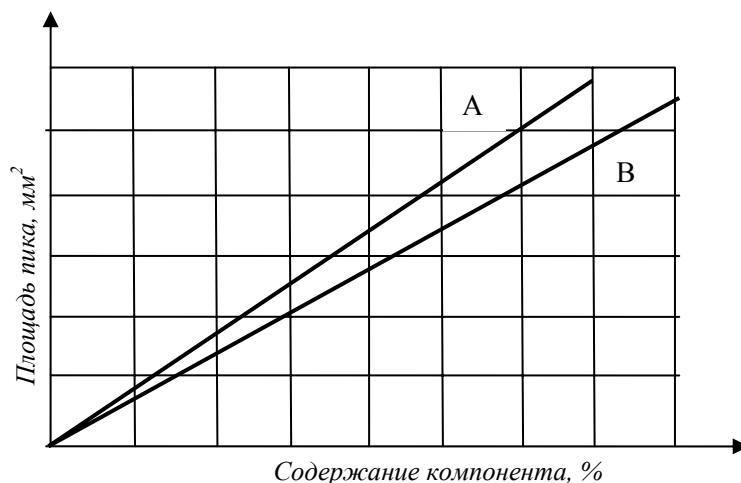
Метод основан на использовании зависимости между количеством компонента в пробе и параметрами пика. Эту зависимость определяют экспериментально, хроматографируя искусственные смеси, и выражают либо в виде графика «параметр пи-

ка – количество (концентрация)» (рис. 3.2), либо в виде градуировочного коэффициента  $K$ . Затем в хроматографическую колонку вводят точное количество смеси неизвестного состава и по площади (или по высоте) пика интересующего соединения определяют его концентрацию ( $\rho$ , %) по графику, либо рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{S_B}{K},$$

где  $K$  – тангенс угла наклона прямой, полученной на градуировочном графике;

$S_B$  – площадь пика вещества,  $\text{мм}^2$ .



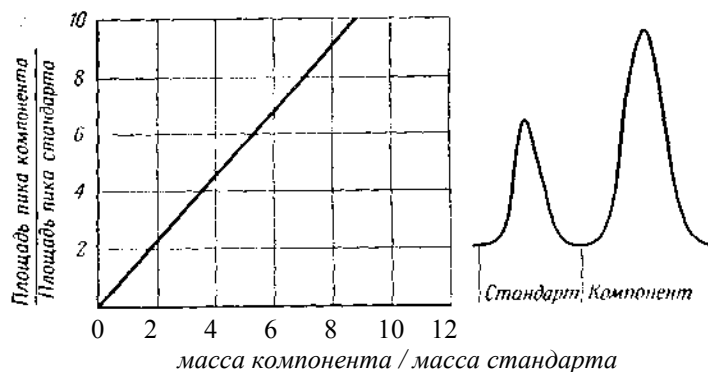
**Рисунок 3.2.** - График абсолютной градуировки для вещества А и вещества В

Недостатками описанного градуировочного метода является необходимость ввода точного количества пробы, а также то, что сам процесс градуировки отнимает много времени.

Кроме того, повышаются требования к детектору, чувствительность которого должна оставаться постоянной от опыта к опыту для того, чтобы можно было проводить сравнение полученных результатов с градуировочным графиком.

### 3.2.3.2 Метод внутренней стандартизации

Этот метод известен также под названием относительной, или косвенной градуировки. Хроматографируют специально приготовленные смеси с известным массовым соотношением анализируемого вещества и стандарта. Измеряют площади пиков. Затем строят график зависимости отношения площадей пиков ( $K_S$ ) от величины массового соотношения компонента и стандарта в смеси ( $m_{\text{комп.}}/m_{\text{ст.}}$ ) (рис. 3.3).



**Рисунок 3.3** - График относительной градуировки

При анализе смеси неизвестного состава к ней добавляют точное количество внутреннего стандарта и хроматографируют. Измеряют отношение площадей пиков и по градуировочному графику определяют массовое отношение интересующего вещества к стандарту. Концентрацию определяемого компонента вычисляют пользуясь соотношением:

$$K_S = m_{\text{комп.}}/m_{\text{ст.}}$$

Достоинствами этого метода является то, что нет необходимости вводить точные количества пробы и знать коэффициенты чувствительности детектора. Изменение чувствительности детектора не окажет влияния на величину отношения площадей. Основной недостаток этого метода связан с тем, что обычно трудно найти стандарт, который не мешал бы определению интересующего вещества.

Внутренний стандарт должен удовлетворять следующим требованиям:

- а) проявляться на хроматограмме в виде пика, хорошо отделенного от остальных пиков;
- б) отстоять на хроматограмме недалеко от веществ, представляющих интерес;
- в) иметь концентрацию, близкую к концентрации исследуемого компонента;
- г) иметь строение, близкое к строению исследуемого компонента.

### 3.2.3.3 Метод стандартной добавки

В ряде случаев при анализе сложных смесей выбор внутреннего стандарта вызывает затруднение. Здесь можно воспользоваться методом стандартной добавки. Для определения концентрации этим методом необходимо записать две хроматограммы:

- анализируемой смеси;
- обогащенной определяемым компонентом исходной смеси (анализируемая смесь + добавка определяемого компонента).

К достоинствам метода стандартной добавки следует отнести то, что не требуются знания калибровочных коэффициентов. Недостаток – возрастающая продолжительность анализа.

### 3.2.3.4 Метод простой нормировки (нормализации площадей)

Метод применяют для нахождения процентной концентрации всех компонентов в пробе. При этом сумму каких-либо параметров пиков (площадь или высота) принимают за 100 %. Отсюда, отношение площади пика вещества  $B_i$  к сумме площадей всех пиков хроматограммы, умноженное на 100, равно процентной концентрации, присутствующего в пробе вещества, ( $B_i$  %):

$$B_i = \frac{S_{B_i}}{\sum_{i=1}^{i=n} S_{B_i}} \cdot 100,$$

### 3.2.3.5 Метод нормировки с градуировочными коэффициентами

Метод простой нормировки не дает точных результатов в случае различной чувствительности детектора по отношению к разделяемым компонентам смеси. В таком случае используют поправочные коэффициенты  $K$ , учитывающие чувствительность детектора к данному компоненту. Расчетная формула при этом примет вид

$$X = \frac{S_x K_x}{\sum_{i=1}^{i=n} S_n \cdot K_n} \cdot 100,$$

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$K_x = \frac{S_{cm} \cdot c_x}{S_x \cdot c_{cm}},$$

где  $S_x$ ,  $S_{cm}$  – площади пиков определяемого и стандартного вещества;  $c_x$ ,  $c_{cm}$  – концентрации, соответственно.

## 4 Лабораторная работа

### Количественный анализ воздуха

**4.1 Цель работы.** Изучение газоадсорбционного варианта хроматографии на примере количественного определения основных компонентов воздуха.

**4.2 Сущность метода.** При хроматографировании воздушных проб на колонках, заполненных молекулярными ситами (цеолитами) в качестве сорбента, содержащиеся в воздухе кислород и азот полностью разделяются. Для определения количественного состава анализируемой смеси используют зависимость между содержанием данного компонента в смеси и размерами соответствующего ему пика на хроматограмме.

Расчет проводят методом простой нормировки количественного определения компонентов, основанным на предположении, что при постоянстве температуры колонки, скорости потока газа и выполнении ряда других условий, площадь каждого

хроматографического пика пропорциональна концентрации соответствующего компонента образца. Эта зависимость приближенно выполняется, если в качестве газа-носителя применяется газ, теплопроводность которого приблизительно на порядок отличается от теплопроводности анализируемых веществ (детектор – катарометр). Такими обычно являются водород и гелий. При этом процентное содержание каждого компонента определяют делением площади пика компонента на сумму площадей всех пиков.

#### **4.3 Средства измерений, приборы и реактивы**

- хроматограф Хроматэк Кристалл 5000.2;
- колонка стальная длиной 2,00 м, внутренним диаметром 3,00 мм, заполненная твердым сорбентом – цеолитом NaX;
- газ-носитель – гелий;
- детектор по теплопроводности (катарометр).

#### **4.4 Требования безопасности**

Источниками опасности на рабочем месте являются:

- токоведущие части хроматографа, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (0,40 МПа);
- внутренние поверхности термостатов хроматографа, имеющие высокую температуру.

При выполнении измерений следует руководствоваться общими правилами техники безопасности (ТБ) при работе в химической лаборатории и инструкциями по ТБ при работе со сжиженными и сжатыми газами, электрооборудованием.

Работа выполняется лицом имеющим опыт работы с хроматографическим оборудованием, знающим правила техники безопасности при работе с хроматографом и прошедшим медицинское освидетельствование.

#### 4.5 Условия выполнения измерений

|                                                        |                |
|--------------------------------------------------------|----------------|
| Режим измерения.....                                   | изотермический |
| Температура испарителя, °С.....                        | 150 ± 10       |
| Температура детектора, °С.....                         | 100 ± 10       |
| Температура термостата колонок, °С.....                | 50 ± 10        |
| Газ-носитель.....                                      | гелий          |
| Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин.....        | 30,00 ± 5,00   |
| Длина колонки, м.....                                  | 2,00           |
| Диаметр колонки, мм.....                               | 3,00           |
| Ток моста детектора, мА.....                           | 75,00 ± 5,00   |
| Дозирующий объем крана-дозатора, см <sup>3</sup> ..... | 0,50           |

#### 4.6 Проведение анализа

##### 4.6.1 Подготовка хроматографа к работе

4.6.1.1 Устанавливают давление на входе в хроматограф (не более 3,5 кгс/см<sup>2</sup>) с помощью редуктора высокого давления, установленного на баллоне с инертным газом (гелий).

4.6.1.2 Включают последовательно блок анализатора, компрессор, фильтр, компьютер и принтер.

**Внимание!** Напоминаем, что сначала подается газ-носитель, только после этого включают ток детектора. При отсутствии газа-носителя детектор может выйти из строя.

4.6.1.3 Задают необходимые параметры хроматографического анализа (температуру колонки, температуру детектора, расход газа-носителя).

##### 4.6.2 Выполнение измерений

После подготовки по пункту 4.6.1 хроматограф выводят на заданный режим работы в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Вводят пробу воздуха с помощью крана-дозатора. Вместе с газом-носителем введенная смесь поступает в хроматографическую колонку, где происходит разделение компонентов пробы. Прошедшие через колонку газы поступают в детектор, кото-

рый непрерывно измеряет концентрацию компонентов и преобразует в электрический сигнал. Сигнал детектора в виде хроматограммы регистрируется компьютером.

Снимают пять воспроизводимых хроматограмм анализируемого воздуха.

#### 4.7 Обработка результатов хроматографирования

**4.7.1** Рассчитывают объемные доли компонентов (кислорода и азота) в анализируемом воздухе в процентах, по формуле:

$$\varphi_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100,$$

где  $\varphi_i$  – содержание  $i$ -го компонента, % об.;

$S_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента, мм<sup>2</sup> (мВ\*мин);

$\sum_{i=1}^n S_i$  – сумма площадей пиков всех компонентов, мм<sup>2</sup> (мВ\*мин).

**4.7.2** Рассчитывают массовые доли компонентов (кислорода и азота) в анализируемом воздухе в процентах, пользуясь соотношением:

$$\omega = \rho \cdot \varphi,$$

где  $\omega$  – массовая доля компонента воздуха (кислорода, азота) в процентах,

$\varphi$  – объемная доля компонента воздуха в процентах,

$\rho$  – относительная плотность компонента воздуха по отношению к воздуху (безразмерная величина); ее определяют по соотношению:

$$\rho = \frac{\text{Молекулярная масса компонента воздуха}}{29},$$

где 29 – молекулярная масса воздуха, г/моль.

Результаты анализов и вычислений оформляют в виде таблицы 4.1.

**Таблица 4.1-Результаты анализов**

| № | Время удерживания компонента, с |                | Площадь пика компонента, мм <sup>2</sup> |                | Содержание компонента |                |                |                |
|---|---------------------------------|----------------|------------------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
|   |                                 |                |                                          |                | φ, %об.               |                | ω, %масс.      |                |
|   | O <sub>2</sub>                  | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>                           | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>        | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 1 |                                 |                |                                          |                |                       |                |                |                |
| 2 |                                 |                |                                          |                |                       |                |                |                |
| 3 |                                 |                |                                          |                |                       |                |                |                |
| 4 |                                 |                |                                          |                |                       |                |                |                |
| 5 |                                 |                |                                          |                |                       |                |                |                |

#### **4.8 Оценка эффективности разделения компонентов**

По полученной хроматограмме рассчитывают:

**а) коэффициент разделения**

$$R = \frac{\Delta l}{\mu'_{1/2} + \mu''_{1/2}},$$

где  $\Delta l$  - расстояние между максимумами двух соседних пиков, мм (рис-4.1);

$\mu'_{1/2}, \mu''_{1/2}$  - ширина пика первого и второго компонентов на половине высоты, мм;

**б) коэффициент селективности**

$$K_c = \frac{2(\tau'' - \tau')}{\tau'' + \tau'},$$

где  $\tau'$ ,  $\tau''$  - время удерживания для первого и второго компонентов пробы, соответственно;

**с) число теоретических тарелок**

$$N = 5,54 \left( \frac{x}{\mu_{1/2}} \right)^2,$$

где  $x$  – расстояние от ввода пробы до выхода максимума пика, мм;

d) высоту эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), мм

$$H = \frac{L}{N},$$

где  $L$  – длина хроматографической колонки, мм (2000 мм).

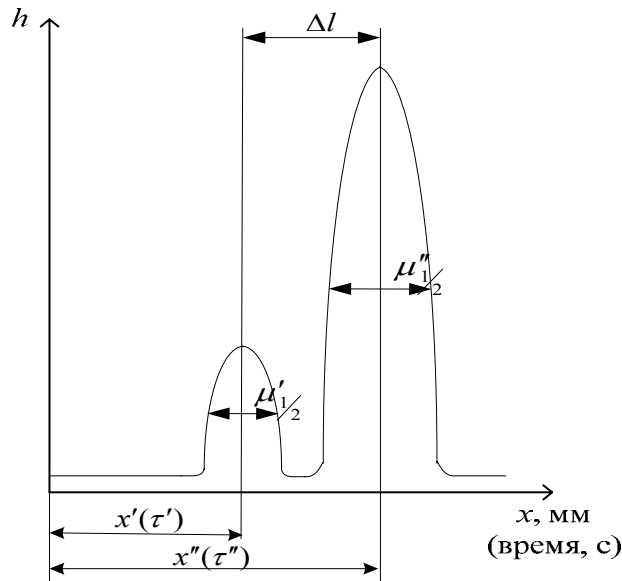


Рисунок 4.1 - Хроматограмма

## 5 Статистическая обработка экспериментальных данных

Перед обработкой данных с применением математической статистики выявляют промахи (грубые ошибки) и исключают их из числа рассматриваемых результатов. Используем для этого метод  $Q$ -критерия, суть которого заключается в следующем:

Рассчитывают величину  $Q^{эксн}$ , равную отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования. Для этого результаты анализов располагают в порядке убывания в ряд:

$$X_{max} > X_2 > X_3 > ..... > X_{min-1} > X_{min},$$

затем составляют соотношения:

$$Q_1^{\text{эксн}} = \frac{X_{\max} - X_2}{X_{\max} - X_{\min}} \quad \text{и} \quad Q_2^{\text{эксн}} = \frac{X_{\min-1} - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}},$$

где  $(X_{\max} - X_{\min})$  – размах варьирования – разность между наибольшим и наименьшим результатами серий измерений.

Вычисленные значения  $Q_1^{\text{эксн}}$  и  $Q_2^{\text{эксн}}$  сопоставляют с табличными значениями  $Q_{(p,n)}$ , приведенными в таблице 5.1.

**Таблица 5.1**-Значение критерия  $Q_{(p,n)}$ ,  $p = 0,95$

| $n$         | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| $Q_{(p,n)}$ | 0,94 | 0,77 | 0,64 | 0,56 | 0,51 | 0,48 |

Если вычисленные значения  $Q_1^{\text{эксн}}$  и  $Q_2^{\text{эксн}}$  меньше табличного, т.е. соблюдаются условия:

$$Q_1^{\text{эксн}} < Q_{(p,n)} \quad \text{и} \quad Q_2^{\text{эксн}} < Q_{(p,n)}, \quad (*)$$

то результаты анализа  $X_{\max}$  или  $X_{\min}$  не содержат грубую ошибку (не являются «промахом»).

Результат анализа  $X_{\max}$  или  $X_{\min}$  является грубой ошибкой если  $Q_1^{\text{эксн}} > Q_{(p,n)}$  или  $Q_2^{\text{эксн}} > Q_{(p,n)}$ . В этом случае результат анализа, который является грубой ошибкой, отбрасывают, снова рассчитывают  $Q_1^{\text{эксн}}$  и  $Q_2^{\text{эксн}}$  уже для нового ряда и сравнивают их с табличными данными. Расчеты проводят до достижения условия (\*).

После этого проводят оценку статистически достоверных результатов и заносят полученные значения в таблицу 5.2.

Рассчитывают стандартное отклонение ( $S$ , % масс):

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}},$$

где  $n$  – число анализов ( $n = 5$ ).

**Таблица 5.2-**Результаты статистической обработки результатов анализа

| Результаты анализа,<br>$X_i$ ,<br>% масс. | Среднее значение,<br>$\bar{X}$ ,<br>% масс. | Квадрат отклонения от среднего,<br>$(X_i - \bar{X})^2$ ,<br>(% масс.) <sup>2</sup> | $S_x$ ,<br>% масс. | $S_x \cdot t_{p,n}$<br>% масс. |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| $X_1$                                     | $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{5}$              |                                                                                    |                    |                                |
| $X_2$                                     |                                             |                                                                                    |                    |                                |
| $X_3$                                     |                                             |                                                                                    |                    |                                |
| $X_4$                                     |                                             |                                                                                    |                    |                                |
| $X_5$                                     |                                             |                                                                                    |                    |                                |
| $\sum X_i$                                |                                             |                                                                                    |                    |                                |

Рассчитывают стандартное отклонение среднего:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Затем рассчитывают доверительный интервал:

$$S_{\bar{X}} \cdot t_{(p,n)},$$

где  $t_{(p,n)}$  – коэффициент Стьюдента (его значения при  $p=0,95$  приведены в табл. 5.3)

**Таблица 5.3-** Значения коэффициента Стьюдента ( $t_{(p,n)}$ ),  $p = 0,95$

| n           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t_{(p,n)}$ | 12,7 | 4,30 | 3,18 | 2,78 | 2,54 | 2,45 | 2,36 | 2,31 |

Окончательные результаты анализов представляют следующим образом

$$X = \bar{X} \pm S_x \cdot t_{(p,n)},$$

$$[\bar{X} - S_x \cdot t_{(p,n)}] < X < [\bar{X} + S_x \cdot t_{(p,n)}].$$

## 6 Проверка нормальности распределения результатов анализа

Нормальное распределение результатов анализа и случайных погрешностей является необходимым условием полной аттестации аналитических методик. Для этого необходимо оценить, в какой мере характер распределения случайных погрешностей близок к нормальному распределению. Эта оценка проводится путем вычисления особых параметров выборочной совокупности результатов анализа, носящих название «асимметрия» ( $A$ ) и «эксцесс» ( $E$ ) и дисперсий этих величин, которые являются функциями от кратности анализа.

Для удобства вычислений асимметрии и эксцесса составляют таблицу расчетных данных.

**Таблица 6.1-**Расчетные данные для вычисления асимметрии и эксцесса

| № | Результат единичного анализа, $X_i$ , %масс. | Среднее значение, $\bar{X}$ , %масс. | Отклонение от среднего (с указанием знака), $(X_i - \bar{X})$ , %масс. | Отклонение от среднего в кубе, (с указанием знака), $(X_i - \bar{X})^3$ , (%масс.) <sup>3</sup> | Отклонение от среднего в четвертой степени, $(X_i - \bar{X})^4$ , (%масс.) <sup>4</sup> |
|---|----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 |                                              | $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{5}$       |                                                                        |                                                                                                 |                                                                                         |
| 2 |                                              |                                      |                                                                        |                                                                                                 |                                                                                         |
| 3 |                                              |                                      |                                                                        |                                                                                                 |                                                                                         |
| 4 |                                              |                                      |                                                                        |                                                                                                 |                                                                                         |
| 5 |                                              |                                      |                                                                        |                                                                                                 |                                                                                         |
|   | $\sum X_i$                                   |                                      |                                                                        | $\sum (X_i - \bar{X})^3$                                                                        | $\sum (X_i - \bar{X})^4$                                                                |

**1. Асимметрия вычисляется:**

$$A = \frac{1}{n \cdot s^3} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^3.$$

**2. Эксцесс вычисляется:**

$$E = \frac{1}{n \cdot s^4} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^4 - 3.$$

**3. Дисперсии** этих величин, которые являются функциями от кратности анализа, находят:

$$D(A) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n-3)},$$
$$D(E) = \frac{24(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}.$$

Далее эти величины сопоставляют с помощью критерия согласия и смотрят, приводит ли данная методика к нормальному распределению результатов анализа. Критерий согласия формулируется следующим образом: если выборочная асимметрия и эксцесс удовлетворяют неравенствам

$$|A| \leq 3 \cdot \sqrt{D(A)} \quad \text{и} \quad |E| \leq 5 \cdot \sqrt{D(E)},$$

то наблюдаемое распределение результатов анализа можно считать нормальным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. Т.1 : пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М. : Мир : ООО «Издательство АСТ», 2004.- (Лучший зарубежный учебник). – 608 с.: ил.

2 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии : в 2 кн. : учебник для вузов / Ю.А. Золотов [и др.]. - М.: Высш. шк. 2002. – 420 с.: ил.

3 Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа : учеб. пособие для вузов / А.К. Чарыков. – Л. : Химия, 1984. – 168 с.: ил.

4 Васильев, В.П. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа : учебник для вузов, обуч. по хим.-технол. спец. / В.П. Васильев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2002. – (Высш. образование). – 382 с.: ил.

5 Яшин, Я.И. Газовая хроматография : учеб. пособие / Я.И. Яшин [и др.]. – М. : Транслит, 2009. – 528 с.: ил.

6. Столяров, Б.В. Практическая газовая и жидкостная хроматография : учеб. пособие / Б.В. Столяров [и др.]. – СПб. : Изд. С.-Петербург. ун-та, 2002. – 612 с.: ил.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1 Основы хроматографического процесса.....                      | 3  |
| 2 Газовая хроматография.....                                    | 4  |
| 2.1 Газоадсорбционная хроматография.....                        | 5  |
| 2.2 Газожидкостная хроматография.....                           | 5  |
| 2.3 Основные узлы газового хроматографа.....                    | 7  |
| 2.3.1 Дозатор.....                                              | 9  |
| 2.3.2 Колонки.....                                              | 9  |
| 2.3.3 Детекторы.....                                            | 10 |
| 2.3.4 Система обработки сигналов детекторов.....                | 12 |
| 3 Качественный и количественный хроматографические анализы..... | 13 |
| 3.1 Качественный хроматографический анализ.....                 | 13 |
| 3.2 Количественный хроматографический анализ.....               | 13 |
| 3.2.1 Методы обработки хроматограмм.....                        | 13 |
| 3.2.2 Количественные параметры хроматографических пиков.....    | 13 |
| 3.2.3 Методы расчета состава смеси по хроматограмме.....        | 15 |
| 3.2.3.1 Абсолютная градуировка (метод внешнего стандарта).....  | 15 |
| 3.2.3.2 Метод внутренней стандартизации.....                    | 17 |
| 3.2.3.3 Метод стандартной добавки.....                          | 18 |
| 3.2.3.4 Метод простой нормировки (нормализации площадей).....   | 18 |
| 3.2.3.5 Метод нормировки с градуировочными коэффициентами.....  | 19 |
| 4 Лабораторная работа. Количественный анализ воздуха....        | 19 |
| 4.1 Цель работы.....                                            | 19 |
| 4.2 Сущность метода.....                                        | 19 |
| 4.3 Средства измерений, приборы и реактивы.....                 | 20 |
| 4.4 Требования безопасности.....                                | 20 |

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 4.5 Условия выполнения измерений.....                          | 21 |
| 4.6 Проведение анализа.....                                    | 21 |
| 4.6.1 Подготовка хроматографа к работе.....                    | 21 |
| 4.6.2 Выполнение измерений .....                               | 21 |
| 4.7 Обработка результатов хроматографирования.....             | 22 |
| 4.8 Оценка эффективности разделения компонентов.....           | 23 |
| 5 Статистическая обработка экспериментальных данных....        | 24 |
| 6 Проверка нормальности распределения результатов анализа..... | 27 |
| <i>Список литературы</i> .....                                 | 29 |

Учебное издание

**Ковалевская И.В.**  
старший преподаватель

**Ахметова Т.И.**  
кандидат химических наук

# **ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**к лабораторному практикуму по курсу**  
**«Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»**

Корректор Габдурахимова Т.М.  
Худ. редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 18.03.2013  
Подписано в печать 10.04.2013.  
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 2. Тираж 100.  
Заказ №18.

НХТИ (филиал) ФГОУ ВПО «КНИТУ»,  
г. Нижнекамск, 423570, ул.30 лет Победы, д.5а.