



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Аналитический исследовательский центр

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Методические указания к лабораторной работе

Казань, 2020

УДК 543.544

Кривошеев Е.А., Саяхов Р.И.

Газовая хроматография. Методические указания к лабораторной работе: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: Е.А. Кривошеев, Р.И. Саяхов. Казань, 2021. 23 с.

В данной работе рассматриваются физико-химические основы хроматографического анализа, принцип работы газовых хроматографов и обработка полученных результатов. Включены контрольные вопросы, основные термины и понятия. Практическая работа выполняется с использованием современного газового хроматографа «Clarus 680», что дает возможность студентам на практике освоить современное аналитическое оборудование, научиться уверенно и грамотно применять полученные теоретические знания при прохождении производственных практик, а также использовать полученные навыки в своей профессиональной деятельности.

Методическое указание предназначено для студентов, магистров, аспирантов ФГБОУ ВО «КНИТУ».

СОДЕРЖАНИЕ

1. Теоретические основы.....	4
2. Газовая хроматография	5
2.1. Газотвердофазная хроматография	6
2.2. Газожидкостная хроматография	7
3. Хроматографические параметры	8
4. Принципиальная схема хроматографа	12
5. Лабораторная работа №1 «Качественный анализ смеси веществ методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором»..	17
5.1. Вводные данные	17
5.2. Порядок подготовки хроматографа к работе	17
5.3. Обработка результатов измерений. Идентификация компонентов ...	19
Контрольные вопросы	23
Список литературы	23

1. Теоретические основы

Термин «**хроматография**» (происходит от греческих слов *chromatos* – цвет, окраска и *grapho* – пишу, описываю) был предложен русским ботаником и био-химиком Михаилом Семёновичем Цветом. В 1903–1906 гг. М.С. Цвет в результате экспериментов разделил сложную смесь растительных пигментов из листьев растений при пропускании ее петролейно-эфирного раствора через вертикальную стеклянную колонку, заполненную порошкообразным карбонатом кальция. При этом возник ряд окрашенных зон, по числу которых можно было судить о сложности состава анализируемой смеси. Пропуская через колонку различные растворители (полярные, неполярные), оказалось возможным регулировать степень распределения зон по длине колонки: сдвигать или раздвигать их, тем самым способствуя повышению точности последующего качественного и количественного определения. Так была создана **жидкостная адсорбционная хроматография**.

В последствие в качестве **подвижной фазы** стали использовать не только жидкость, но также пар или газ.

Любую разновидность хроматографии можно определить как **динамический метод разделения смеси веществ**, основанный на многократно повторяющемся процессе **перераспределения** компонентов между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая – подвижной:

– **неподвижная фаза** – твердый адсорбент или суспензия адсорбента в жидкости, или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя;

– **подвижная фаза** – газ или жидкость, протекающие вдоль слоя неподвижной фазы.

Разделение при хроматографировании начинается, когда вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество **сорбируется**, а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы **десорбируется**. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). **Сорбция** – общее понятие, которое включает в себя **адсорбцию** (поглощение на поверхности фазы) и **абсорбцию** (поглощение в объеме фазы). Перемещение подвижной фазы происходит непрерывно, поэтому непрерывно происходит сорбция и десорбция вещества. При этом часть вещества находится в неподвижной фазе в сорбированном состоянии, а часть - в подвижной фазе и перемещается вместе с ней. В результате скорость движения вещества оказывается меньше, чем скорость движения подвижной фазы. Чем сильнее сорбируется вещество, тем медленнее оно перемещается.

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения ($K_{\text{распред}}$), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2).

$$K_{\text{распред}} = c_1 / c_2 \quad (1)$$

Константа распределения зависит от природы определяемого вещества; природы подвижной и неподвижной фаз; температуры; pH; концентрации и ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

Отличия хроматографии от других методов разделения, основанных на распределении компонентов между фазами:

- сочетание термодинамического (установление равновесия между фазами) и кинетического (движение компонентов с разной скоростью) аспектов;
- многократность повторения элементарных актов (сорбция-десорбция, осаждение-растворение, испарение-растворение, экстракция-реэкстракция) при прохождении подвижной фазы через слой неподвижной;
- динамические условия разделения компонентов.

Эти особенности хроматографического процесса обуславливают большую эффективность хроматографического метода разделения по сравнению с одноступенчатыми методами разделения (сорбция и экстракция в статических условиях).

Хроматография дает возможность проводить **качественный** и **количественный анализ** исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография – один из основных методов контроля окружающей среды.

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 используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газа-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его

физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

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. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ чаще используют как метод анализа органических соединений, хотя этим методом можно определять почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений.

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.

2.1. Газотвердофазная хроматография

В газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью (10–1000 м²/г), поглощающие газы или пары. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородной связи, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры.

Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами: необходимой селективностью, отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам разделяемой смеси, достаточной механической прочностью.

Основными адсорбентами, применяемыми в газо-адсорбционной хроматографии, являются активированные угли, силикагели, оксид алюминия. Неоднородность поверхности активных адсорбентов не дает возможности определять сильно адсорбирующиеся полярные молекулы, однако, в последнее время промышленностью выпускаются адсорбенты с достаточно однородной поверхностью, такие, как пористые стекла, пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), позволяющие проводить анализ смесей сильнополярных веществ.

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы, сорбенты, называемые порапаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами – удобный и быстрый способ определения воды в неорганических и органических материалах.

2.2. Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз. В газожидкостной хроматографии неподвижной фазой служит практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель. Количество жидкой фазы составляет 5-30% от массы твердого носителя.

К жидкой фазе предъявляется ряд жестких требований:

1) способность хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро); 2) инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю; 3) малая летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки); 4) термическая устойчивость; 5) достаточно высокая селективность, т.е. способность разделять смесь компонентов; 6) небольшая вязкость (иначе замедляется процесс диффузии); 7) 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 парафины (например, сквалан, вазелиновое масло, апиезоны), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полиэтиленгликоли или карбоваксы, гидроксилламины и др.)

Каждая жидкая фаза имеет температурные пределы применения. Нижний температурный предел – минимальная рабочая температура, соответствующая застыванию жидкой фазы. Обычно выбирают минимальную рабочую температуру колонки выше точки застывания жидкой фазы на 10-15 °С. Верхний температурный предел – максимальная допустимая рабочая температура (МДРТ) жидкой фазы, выше которой она начинает разрушаться, при этом образуются летучие соединения, уносимые из колонки. Практика использования жидких фаз для анализа показывает, что необходимо работать с ними при температурах на 20-30 °С ниже МДРТ жидкой фазы.

Наибольшим температурным диапазоном использования в газо-жидкостной хроматографии обладают кремнийорганические полимеры, например, метилсиликоны – жидкости при комнатной температуре, а МДРТ их достигает 300-350 °С. Наиболее термостабильными жидкими фазами являются карборан-

силоксановые полимеры, в которые входят атомы бора, кремния и углерода. МДРТ этих соединений достигает 400 °С.

Твердым носителем обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкость. 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 (0,5-10 м²/г), причем она должна быть макропористой во избежание адсорбции компонентов пробы. Кроме того, твердый носитель должен обладать следующими качествами: отсутствием каталитической активности, достаточной механической прочностью, стабильностью при повышенных температурах, однородностью пор по размерам, максимальной однородностью размера зерен. Однако до настоящего времени не создано универсального носителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям.

В качестве твердых носителей в газо-жидкостной хроматографии используются диатомиты (кизельгур, 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.

3. Хроматографические параметры

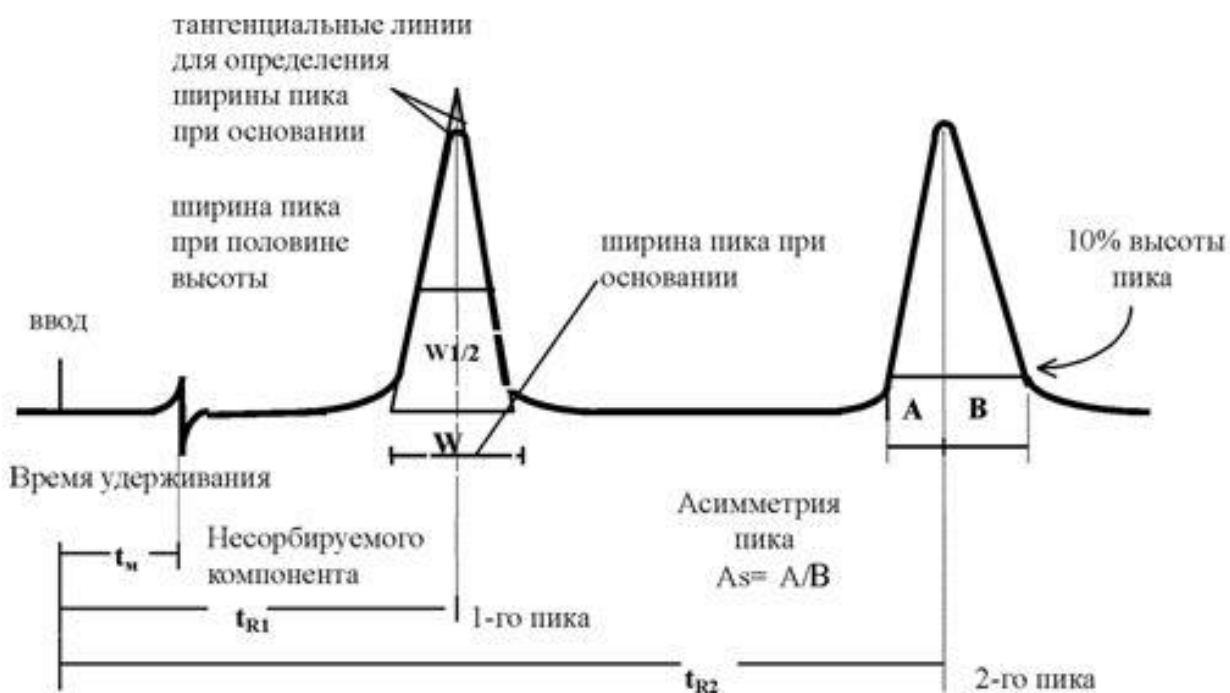


Рис. 1. Хроматограмма

Нулевая (базовая) линия хроматограммы - линия, соответствующая нулевой концентрации анализируемых веществ в элюате.

Шум - помехи, статистические флуктуации нулевой линии хроматограммы. Уровень шума складывается из статистических флуктуаций всех параметров, принимающих участие в образовании сигнала детектора.

Дрейф нулевой линии - постепенное смещение, регистрируемое на хроматограмме.

Хроматографический пик - участок хроматограммы, соответствующий площади, ограниченной функцией хроматограммы в момент выхода определяемого вещества из колонки и базовой линией.

Основание пика - продолжение нулевой линии, соединяющее начало и конец хроматографического пика.

Площадь пика, S - площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием. В первом приближении

$$S = hW_{1/2} \quad (2)$$

Высота пика, h - расстояние от максимума пика до его основания, измеренное вдоль оси отклика детектора.

Ширина пика у основания, W - отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика.

Ширина пика на полувысоте, $W_{1/2}$ - отсекаемый пиком отрезок линии, проведенной параллельно основанию пика на середине его высоты.

Геометрический объем колонки, V_c - внутреннее пространство пустой колонки.

Свободный объем, V_o - часть объема колонки, не занятая сорбентом.

Объем удерживания вещества, V_R - объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. Объем удерживания определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум сигнала детектора.

Мертвый объем, V_M - объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения (кюветой детектора). Мертвый объем включает в себя свободный объем

Приведенный объем удерживания, V_R' - объем удерживания вещества за вычетом мертвого объема:

$$V_R' = V_R - V_M \quad (3)$$

Абсолютное время удерживания вещества, t_R - время пребывания исследуемого вещества в хроматографе. Практически время удерживания

определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума соответствующего хроматографического пика.

Мертвое время, t_M - время пребывания несорбируемого вещества в хроматографе. На практике мертвое время определяют от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.

Приведенное время удерживания, t_R' - абсолютное время удерживания за вычетом мертвого времени:

$$t_R' = t_R - t_M. \quad (4)$$

Эффективность хроматографической системы - количество ступеней установления равновесия между подвижной и неподвижной фазой в выбранных условиях для данного сорбата, способность к образованию узкой концентрационной зоны индивидуального компонента разделяемой смеси. Эффективность в численном выражении определяется значениями числа теоретических тарелок и высотой, эквивалентной теоретической тарелке.

Число теоретических тарелок, N - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая по параметрам удерживания выбранного вещества по формуле

$$N = 16(t_R/W_{1/2})^2 = 5,545(t_R/W)^2, \quad (5)$$

где t_R - время удерживания пика, $W_{1/2}$ - ширина пика на его полувысоте, W - ширина пика у основания.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, H - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая как отношение длины колонки L к числу теоретических тарелок

$$H = L/N \quad (6)$$

Приведенное число теоретических тарелок N' - отношение числа реально полученных теоретических тарелок на колонке данной длины к условной колонке длиной 1 м.

$$N' = 100N/L, \quad (7)$$

где L - длина колонки в см.

Приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке

$$H' = H/d, \quad (8)$$

где d - средний (эффективный) диаметр частиц сорбента (мкм), она также является характеристикой эффективности колонки. Вполне удовлетворительным принято считать колонки со значением N равным $3-3,5d$. Очень хорошими считаются колонки с N равным $2d$.

Фактор удерживания (коэффициент емкости), k' - один из основополагающих параметров удерживания в жидкостной хроматографии, безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению абсолютного объема удерживания к свободному объему колонки

$$k' = V_N/V_O, \quad (9)$$

а также отношению приведенного времени удерживания к мертвому времени

$$k' = t_R/t_M. \quad (10)$$

Селективность (относительное удерживание, $\alpha_{R/cm}$, фактор разделения, α) хроматографической системы - избирательность, способность к специфическим взаимодействиям подвижной и неподвижной фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными структурными признаками, приводящая к разной скорости перемещения концентрационных зон индивидуальных компонентов. Количественно селективность выражается как:

- безразмерная величина, равная отношению приведенного объема (времени) удерживания определенного вещества, взятого для сравнения (стандарта) и хроматографируемого в идентичных условиях

$$\alpha_{R/cm} = k_R/k_{cm} = t_R'/t_{cm}' = V_R'/V_{cm}' \quad (11)$$

- величина, которая пропорциональна отношению приведенных времен удерживания двух пиков

$$\alpha \sim (t_{R2} - t_M) / (t_{R1} - t_M) \quad (12)$$

- безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания

$$\alpha_{A/B} = k_A'/k_B' = t_A'/t_B' = V_A'/V_B'. \quad (13)$$

Селективность колонки зависит от многих факторов, варьируя которые можно подобрать оптимальные условия хроматографии интересующей экспериментатора смеси компонентов. Исходя из химической природы разделяемых компонентов, хроматографист должен выбрать подходящий состав растворителя (подвижную фазу) и соответствующий по химической природе сорбент. Определенное влияние на селективность имеют и такие термодинамические факторы, как температура и давление в колонке, изменяющие коэффициенты распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами.

Коэффициент асимметрии A_S - отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика. При этом берется отношение «тыльного» отрезка к «фронтальному»

$$A_S = A/B \quad (14)$$

Разрешение пиков, R_S - расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширин у основания (выраженных в одних и тех же единицах измерения)

$$R_S = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (W_{b1} + W_{b2}) \quad (15)$$

Разрешение как параметр, характеризующий разделение пиков, увеличивается по мере возрастания селективности, отражаемой ростом числителя, и роста эффективности, отражаемой снижением значения знаменателя из-за уменьшения ширины пиков.

Экстраколоночное расширение пика (ЭКР) - размывание хроматографической зоны, происходящее в инжекторе, соединительных капиллярах, в ячейке детектора.

Эффективность колонки - характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки. Эффективность колонки тем выше, чем уже ширина пика при том же времени удерживания. Эффективность колонки измеряется числом теоретических тарелок N . Чем выше эффективность, тем больше величина N , тем меньше расширение первоначально узкой концентрационной зоны по мере прохождения ее через колонку, а значит, уже пик на выходе из колонки.

4. Принципиальная схема хроматографа

Газовый аналитический хроматограф представляет собой совокупность взаимодействующих систем, предназначенных для проведения анализа в оптимальном режиме хроматографического разделения исследуемой смеси с целью определения ее состава. Газовый хроматограф состоит из следующих основных частей: системы подготовки газа-носителя, дозатора, хроматографической колонки, детектора, системы термостатирования, регистрирующего устройства.

Принципиальная (функциональная) схема аналитического лабораторного газового хроматографа представлена на рис. 2.

Газ-носитель из баллона высокого давления 1 через регулятор расхода 2, захватив из крана-дозатора или испарителя пробу анализируемой смеси, направляется в хроматографическую колонку 5. После колонки газ-носитель вместе с компонентом смеси поступает в детектор 6 и далее – в атмосферу. Детектор преобразует изменение физических или физико-химических свойств бинарных смесей (компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом-носителем) в электрический сигнал, который регистрируется самописцем 7. Температура колонки и детектора поддерживается постоянной термостатами 4.

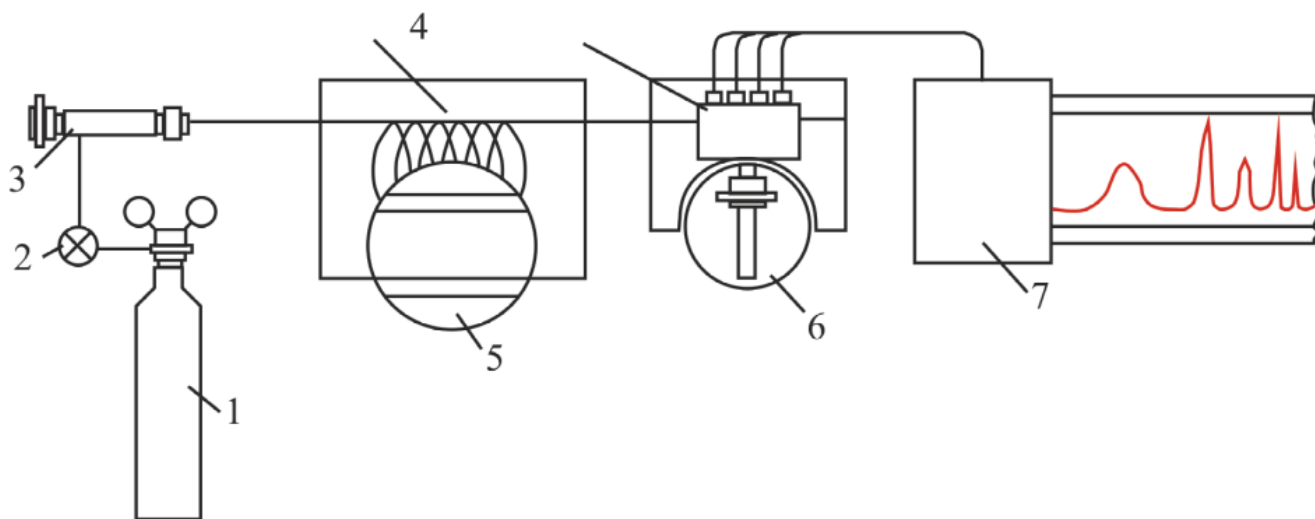


Рис. 2. Принципиальная схема газового хроматографа:

1 – баллон с газом–носителем; 2 – регулятор расхода; 3 – место ввода пробы (кран–дозатор, испаритель); 4 – термостаты; 5 – колонка; 6 – детектор; 7 – регистратор

Система подготовки газа - носителя. Газ - носитель из баллона загрязнен примесями кислорода, воды и органических соединений. Система детектирования, природа разделяемых веществ и неподвижной жидкой фазы предъявляют жесткие требования к чистоте газа–носителя. Незначительные примеси кислорода приводят к изменению характеристик сорбента и изменяют времена удерживания. Поэтому требуется тщательная очистка газа от примесей. Кислород удаляется с помощью катализаторов при комнатной температуре. Молекулярные сита хорошо очищают газ от паров воды. Органические соединения удаляются активированным углем.

На характеристики удерживания компонента сильное влияние оказывает скорость газа–носителя. Чтобы исключить колебания скорости потока во время опыта, хроматографы снабжаются устройствами для стабилизации и измерения скорости газа–носителя. Расход газа устанавливают с помощью дросселей. Стабилизация расхода газа осуществляется регулятором давления или регулятором расхода.

Дозирующие устройства. На эффективность разделения влияет величина и способ ввода пробы в хроматограф. При введении пробы необходимо обеспечить идентичность ее состава с анализируемой смесью. Нарушение идентичности может быть вызвано потерей части пробы при введении ее в колонку (например, вследствие испарения), наличием в дозаторе непродуваемых («мертвых») объемов и другими причинами.

Величина пробы выбирается с учетом чувствительности детектора и сорбционной емкости колонки. Объем или масса пробы должны

воспроизводиться в пределах 1–3 %. Проба должна вводиться в колонку по возможности мгновенно, чтобы уменьшить размывание пиков на хроматограмме и не нарушить установившийся режим хроматографа.

Для дозирования и ввода газообразных смесей применяют краны– дозаторы. Объем сменных калиброванных петель позволяет вводить пробы от 0,1 до 10 мл.

Жидкие пробы вводят в колонку с помощью специальных микрошприцев через термостойкое резиновое уплотнение испарителя. Объем пробы в зависимости от типа детектора колеблется в пределах 0,1– 50 мкл.

Хроматографические колонки. Различают три основных типа аналитических колонок – насадочные (набивные), микронасадочные и капиллярные (рис. 3). Эффективность работы насадочных колонок зависит от типа и количества жидкой фазы, размера частиц твердого носителя и метода заполнения колонки. Капиллярные колонки для ГЖХ представляют собой трубки диаметром 0,2–0,5 мм, внутренние стенки которых покрыты тонким слоем жидкой фазы. Длина таких колонок от 10 до 100–200 м. Эффективность капиллярных колонок доходит до 1000 теоретических тарелок на метр длины.

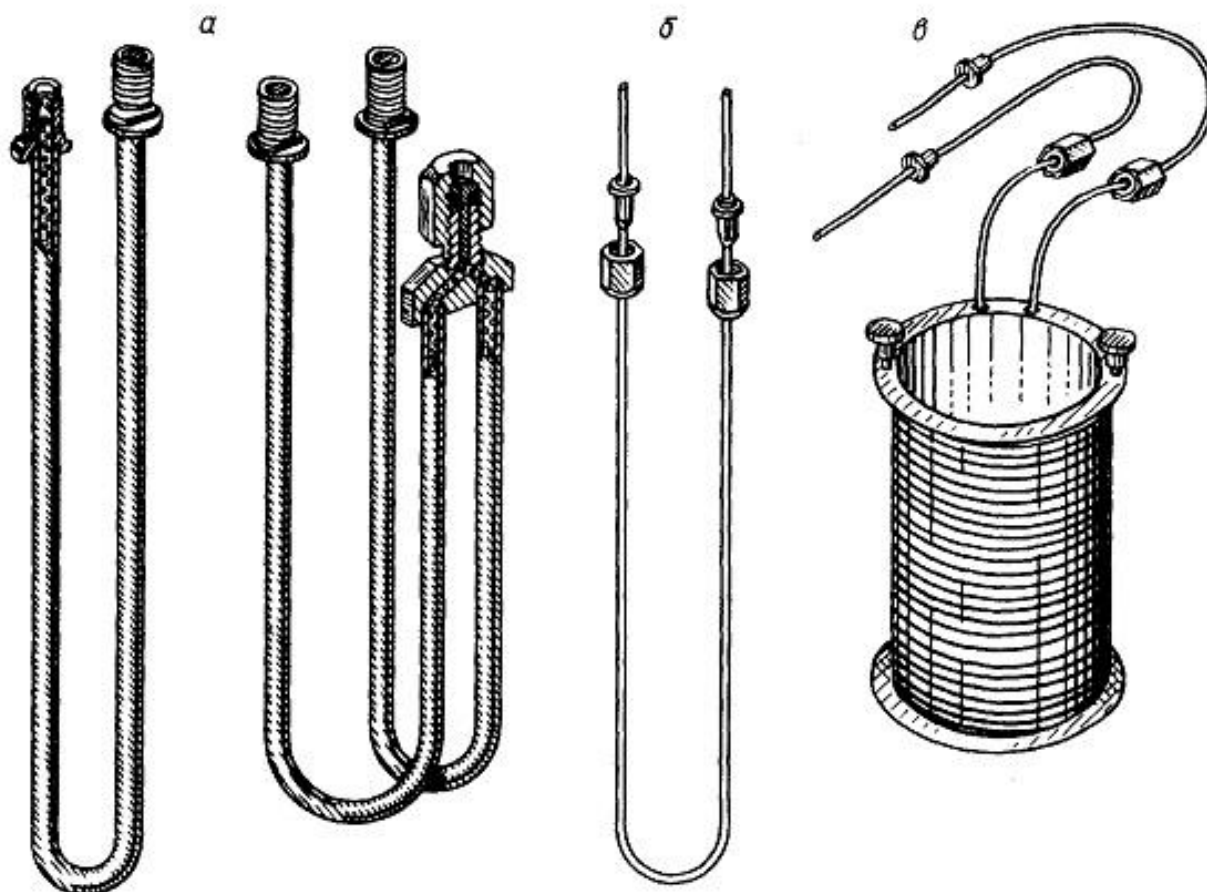


Рис. 3. Хроматографические колонки:

а – насадочная колонка, б – микронасадочная колонка, в – капиллярная колонка

Детекторы. Хроматографический детектор – это устройство, предназначенное для обнаружения и количественного (в некоторых случаях и качественного) определения выходящих из колонки в потоке газа–носителя компонентов анализируемой смеси.

В газовой хроматографии чаще используют дифференциальные детекторы, которые в отличие от интегральных измеряют мгновенную концентрацию компонента в потоке газа–носителя.

В настоящее время создано несколько десятков типов детекторов. В современных хроматографах применяют детекторы, использующие некоторые физические свойства газа, такие как: теплопроводность, плотность, теплота сгорания, способность молекул газа ионизироваться (приобретать электрический заряд) и некоторые другие. Во всех случаях используется различие физических свойств газа–носителя, с одной стороны, и компонентов газа, с другой.

Если через детектор проходит только газ–носитель, то детектор не реагирует (его сигнал равен нулю); как только в него начнет поступать газ–носитель с каким-либо компонентом анализируемой смеси, то возникает **сигнал, пропорциональный концентрации компонента** в газе-носителе.

Подчеркнем, что поскольку детектор установлен после хроматографической колонки, то он имеет дело уже не со сложной многокомпонентной смесью, а лишь с чистым газом–носителем или его смесью с одним из компонентов пробы газа.

Рассмотрим некоторые из них.

Электронно-захватный детектор (ЭЗД)

Детектор электронного захвата является наиболее часто используемым селективным газохроматографическим детектором. ЭЗД применяется для определения соединений, обладающих большим сродством к электронам. Эти вещества захватывают свободные тепловые электроны в камере с радиоактивным источником с образованием стабильных ионов. Он успешно применяется для определения малых концентраций галоген-, серо- и кислородсодержащих веществ.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

В основу работы ПИД положена ионизация органических веществ в пламени водорода и регистрация электрического тока, протекающего через пламя под действием электрического поля. Величина тока пропорциональна массовой скорости органических веществ, поступающих в детектор. Газ-носитель в смеси с анализируемой смесью и водородом подается в форсунку горелки, где происходит ионизация. Одновременно горелка выполняет функцию одного из электродов, а нержавеющей пластинка, свернутая в цилиндр, укрепленная на небольшом расстоянии над пламенем, образует второй – собирающий электрод.

Азотно-фосфорный детектор (АФД)

АФД используется для анализа азот- и фосфорсодержащих соединений. Так же, как для детектора ПИД для его работы требуется подача смеси воздух-водород для сжигания элюируемого соединения. Сжигаемые в пламени азот и фосфорсодержащие соединения реагируют с солями щелочного металла (К или Rb), нанесенного на керамический элемент (шарик), в результате чего образуются ионы, которые затем детектируются. В качестве газа-носителя используется гелий.

Масс-спектрометрический детектор (МСД)

В настоящее время этот высокочувствительный детектор - самый совершенный прибор для идентификации неизвестных веществ. Имеется библиотека масс для более 250 тыс. соединений. МСД - ионизационный деструктивный потоковый детектор, универсальный и одновременно селективный, т.к. всегда можно найти массу, типичную только для данного соединения. При исследовании МСД в режиме детектирования отдельных ионов чувствительность его очень высока (в 1000 раз больше, чем в режиме сканирования) около 10-13 г (100 фемтограмм). Международный стандарт ионизации 70 эВ ($1,1 \cdot 10^{-17}$ Дж) общепризнан, на многих современных хромато-масс-спектрометрах предусмотрен только такой фиксированный режим ионизации. Создана библиотека масс с этим источником ионизации.

Система термостатирования. Хроматографические колонки, детекторы, испарители работают при определенных температурных режимах. Выбранная температура колонки должна поддерживаться постоянной с погрешностью, не превышающей 0,2 °С

Требуемые температурные режимы колонки, детектора и дозирующих устройств достигаются помещением их в соответствующие термостаты, управляемые терморегулятором. Если необходимо повышать температуру колонки в процессе анализа, используют программатор температуры. Хроматографы снабжаются воздушными термостатами с вентиляторами.

Программирование температуры. Программирование температуры колонки применяется при анализе сложных смесей с широким диапазоном температур кипения. Общее время анализа значительно сокращается по сравнению с работой в изотермическом режиме.

Чаще всего используется линейный закон (постоянная скорость повышения температуры) или линейно - ступенчатый режим, при котором участки повышения температуры чередуются с изотермическими ступенями. Современные системы программирования обеспечивают скорости нагрева от 0,1 до 140 °С/мин.

Регистрация результатов анализа. На современных хроматографах система обработки данных строится на основе персонального компьютера со специальным программным обеспечением. Вывод визуальной информации осуществляется

через монитор и принтер. С помощью системы обработки данных оператор осуществляет управление работой хроматографа в диалоговом режиме.

5 Лабораторная работа №1

«Качественный анализ смеси веществ методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором»

Цель работы: ознакомиться с методами хроматографического анализа, провести качественное определение компонентов модельной смеси веществ на газовом хроматографе.

5.1. Вводные данные:

Объект исследования: модельная смесь бутилацетата и ксилолов.

Тип прибора: газовый хроматограф Perkin Elmer Clarus 680 с масс-спектрометрическим детектором SQ-8.

Режим хроматографа: нагрев термостата колонки от 70 до 180 °С. Время удерживания 10 минут. Скорость нагрева 10 °С/мин при скорости потока газа носителя 1 мл/мин, деление потока 1/50. Объем ввода пробы 0,1 мкл. Температура инжектора и детектора 230 °С. Колонка Elite 5MS 30m x 0.25mm, 0.25µm

5.2. Порядок подготовки хроматографа к работе

1. Открыть баллон с гелием (регуляторы редуктора не трогаем).
2. Включить компьютер.
3. Включить газовый хроматограф (тумблер на правой боковой поверхности). Дождаться инициализации прибора, на выносном ЖК-пульте нажать кнопку «ВОЙТИ» – вкладка «PSS» инжектора (канал В). Скорость газаносителя – 1 мл/мин, сплит – 50, температура инжектора – 230 °С.
4. Включить масс-спектрометрический детектор (тумблер на левой боковой поверхности). Дождаться инициализации детектора (~2 минуты).
5. Запустить программу на компьютере (иконка TurboMass Ver6.0.0 на рабочем столе). Запрос на ввод пароля: нажать ОК. Пользователь – Administrator, пароль – пустое поле (отсутствует). Дождаться инициализации программы.
6. В открывшейся программе в левой колонке основного окна нажать кнопку «Tune Page» (иконка «очки»). Открывается страница настроек с изображением вакуумной системы и масс-спектрометрического детектора в

верхнем левом углу и трёхцветным индикатором вакуума в правом верхнем углу. Убедиться, что в поле названия окна указан путь к файлу с настройками системы:

c:\TurboMass\work project.PRO \ACQUDB \SampleLR.ipr

«Включить вакуумную систему: пункт меню «OPTIONS» «Pump/Vacuum system on». Ожидать перемещение указателя вакуумметра в зелёную зону (не менее 1.0×10^{-4} , оптимум с 1.0×10^{-5} и ниже).

7. Проверить значения температур в полях «Inlet Line Temperature» - значение $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, «Source Temp (C)» - $230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8. После достижения заданных температур, необходимого вакуума (указатель вакуумметра должен находиться в зеленой зоне) нажать кнопку в нижнем правом углу «Press for Operate». Цветовой индикатор справа от кнопки изменит свой цвет с красного на зелёный, появятся сигналы соответствующих веществ – гелия, воды, азота и кислорода.

9. Убедиться в том, что пик воды (18) меньше пика гелия (4), пик азота (28) меньше пика воды (18). Удовлетворительным считается больший размер пика ОН-иона (17) по отношению к пику азота (28). Пик кислорода (32) должен быть меньше пика азота (28) - в идеале не более $1/4$.

10. Если соотношения пиков в норме, вакуум в норме - нажать кнопку в нижнем правом углу «Press for Standby», индикатор изменит цвет с зелёного на красный. Перейти во вкладку «TurboMass».

11. В основном окне программы «TurboMass» под пунктом меню «File» нажать кнопку «New». В пустом поле списка ввести: номер виалы, имя файла, выбрать из выпадающего списка метод для масс-спектрометра (Solvent.exp), метод для газового хроматографа (Solvent.mth) и настроечный файл. Выбрать тип пробы — Analyte. Ввести комментарий в поле «File text».

12. Нажать правую кнопку мыши в окне, в открывшемся окне выбрать «Add», ввести количество строк (вводим 1) для добавления. Нумерация осуществляется автоматически. Если необходимо клонировать информацию из одного поля на все или на выбранные строки, то с нажатой левой кнопкой мыши провести по столбцу, выделяя их, нажать правую кнопку мыши, выбрать пункт открывшегося окна «Fill Down». Пункт «Fill Series» позволяет нумеровать строки по возрастанию. Обязательное условие – названия файлов «File Name» должны быть уникальными для каждого проекта.

13. Сохранить список образцов нажатием кнопки «Save» (либо пункт меню «File» - «Save As»), присвоив имя.

14. Выделить левой кнопкой мыши нашу строку и нажать «Start Run» (иконка «плей») в верхнем левом углу окна.

15. Ожидаем окончания анализов согласно списку образцов.

5.3 Обработка результатов измерений. Идентификация компонентов

После анализа образцов ClarusMS сохраняет собранную информацию об образцах как .RAW файл в каталоге данных.

1. Выберите **Chromatogram** из меню **View** в окне Список Образцов (Sample List). Отображается окно Chromatogram.

2. Выберите **Open** из меню **File**, чтобы отобразить диалоговое окно просмотра хроматограмм (Chromatogram Data Browser). Выберите исходной .RAW файл хроматограммы из окна просмотра хроматограмм. Щелкните **Replace**, чтобы отобразить только одну хроматограмму, а затем щелкните **ОК**. Отображается хроматограмма:

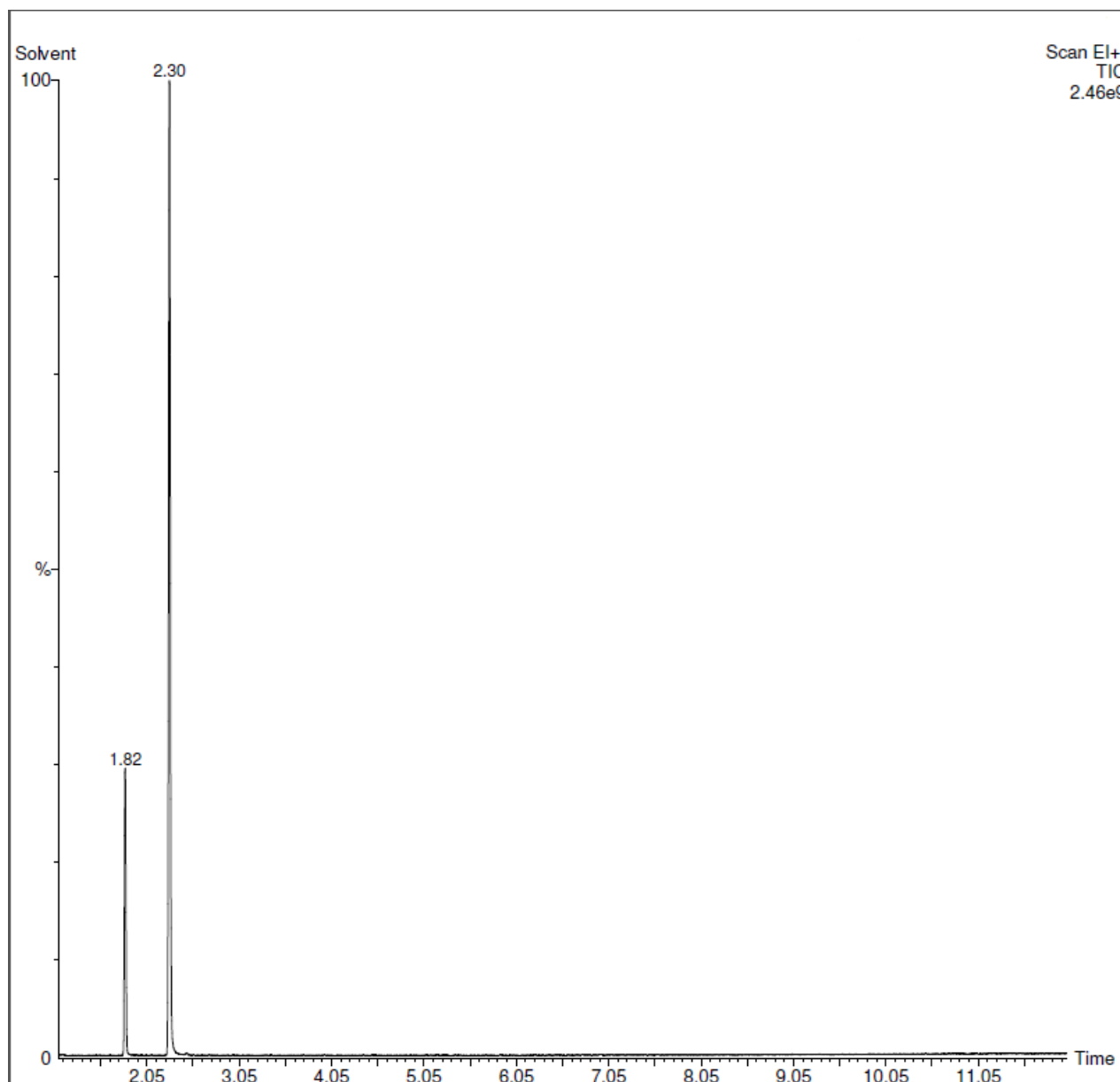


Рис. 4. Хроматограмма модельной смеси

3. Выделите ее около 1.82 мин. Для этого поместите курсор на отметку 1.6 мин., нажмите, и удерживая правую кнопку мыши, протяните мышь к отметке 2.6 мин., и отпустите кнопку мыши. Отобразится следующая хроматограмма:

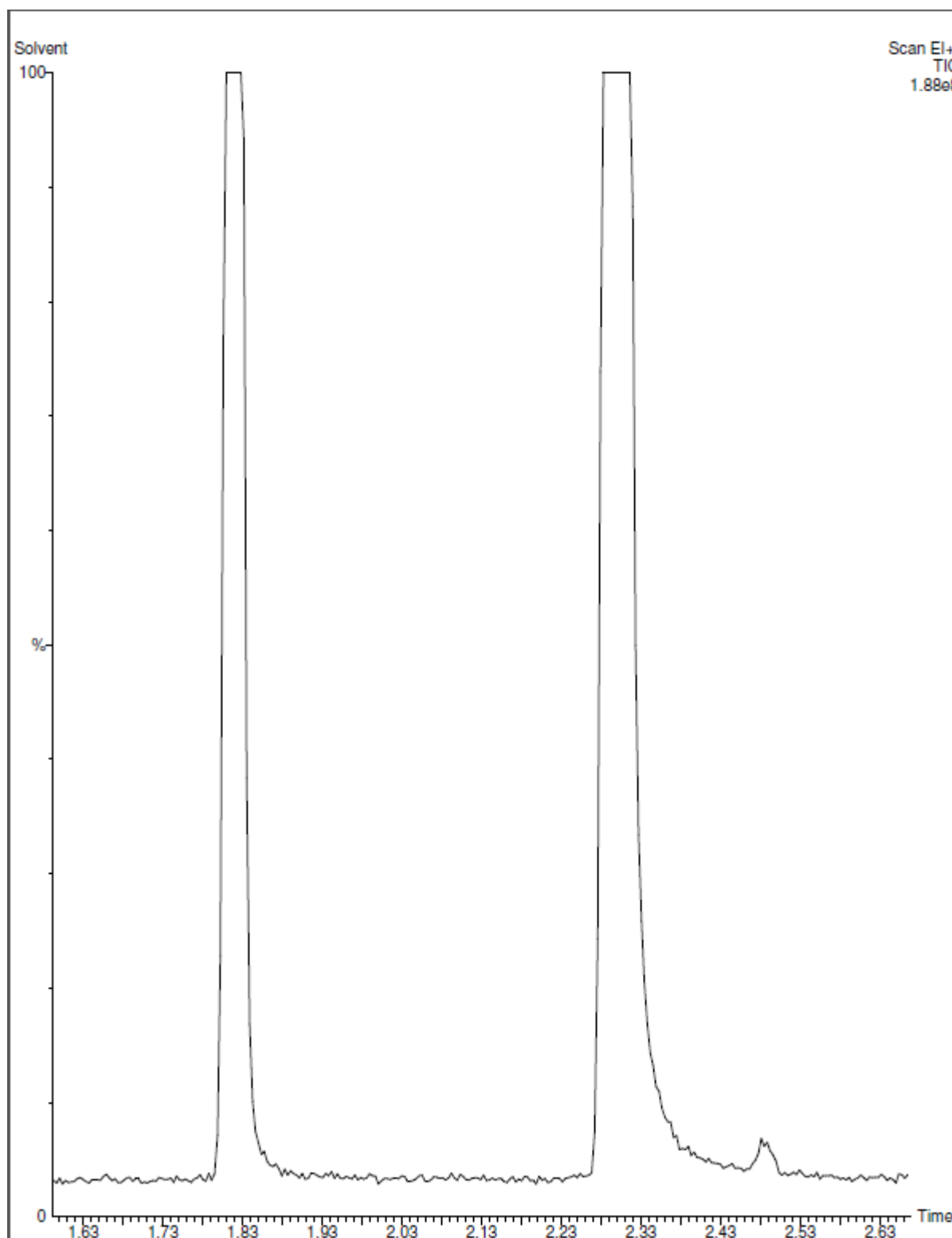
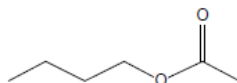
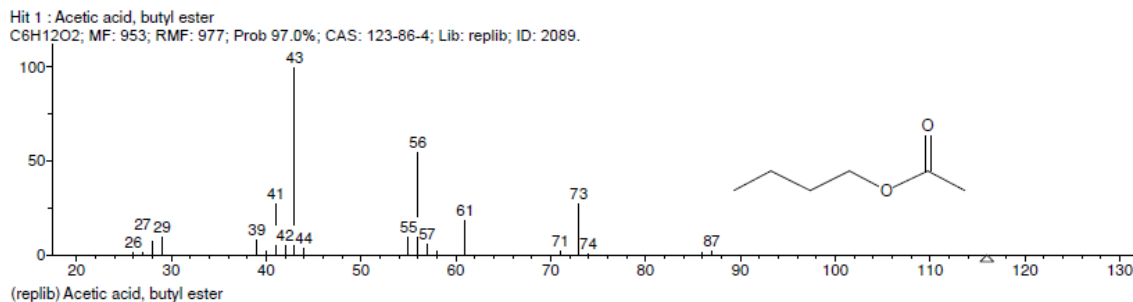


Рис. 5. Масштабированная хроматограмма модельной смеси

4. Наведите курсор мыши на середину первого пика (1.82) и нажмите правой кнопкой мыши. Отобразится окно Spectrum.

5. Выполните библиотечный поиск по этому пику, выбрав **Library Search** из меню **Tools** в окне Spectrum или нажмите клавишу **F1** на клавиатуре. Отобразится окно **Library**.

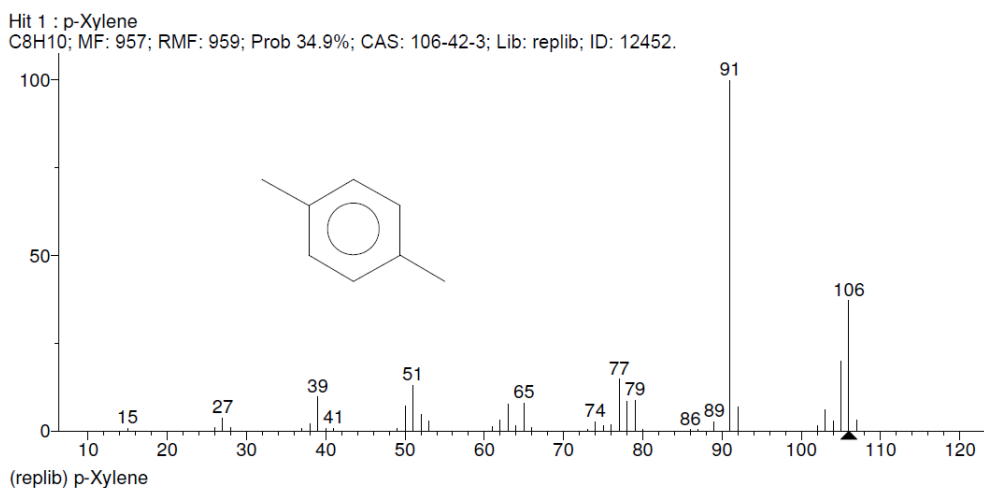
6. Библиотечный поиск идентифицировал этот пик как Бутилацетат.



Name: Acetic acid, butyl ester
Formula: C₆H₁₂O₂
MW: 116 Exact Mass: 116.0837297 CAS#: 123-86-4 NIST#: 288563 ID#: 2089 DB: replib
Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EPA, HODOC, NIH, EINECS, IRDB
Contributor: James Little, Eastman Chem. Co., Kingsport, TN
10 largest peaks:
43 999 | 56 550 | 41 279 | 73 273 | 61 187 | 27 118 | 29 100 | 55 100 | 39 85 | 28 68 |
Synonyms:
1. n-Butyl acetate
2. Butyl acetate
3. Butyl ethanoate

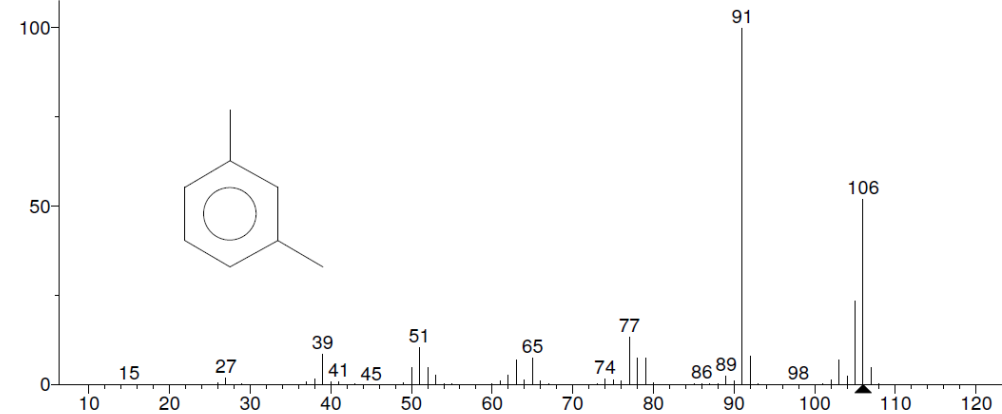
Рис. 6. Идентификация первого компонента

7. Повторите пункты с 4 по 6 для других пиков, у вас должна получиться примерно такая расшифровка:



a)

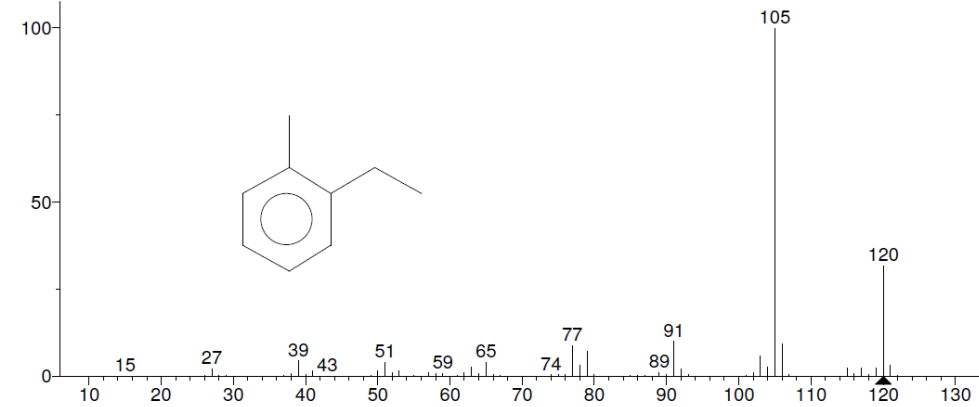
Hit 2 : Benzene, 1,3-dimethyl-
C8H10; MF: 949; RMF: 949; Prob 26.0%; CAS: 108-38-3; Lib: mainlib; ID: 55553.



(mainlib) Benzene, 1,3-dimethyl-

б)

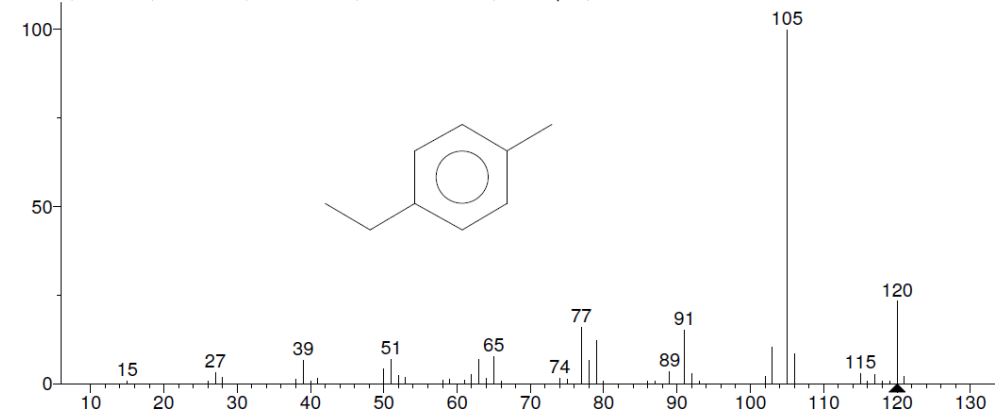
Hit 5 : Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
C9H12; MF: 667; RMF: 840; Prob 10.3%; CAS: 611-14-3; Lib: mainlib; ID: 72936.



(mainlib) Benzene, 1-ethyl-2-methyl-

в)

Hit 6 : Benzene, 1-ethyl-4-methyl-
C9H12; MF: 664; RMF: 858; Prob 9.06%; CAS: 622-96-8; Lib: replib; ID: 15145.



(replib) Benzene, 1-ethyl-4-methyl-

г)

Рис. 7. а), б), в), г) – Расшифровка последующих компонентов смеси

Контрольные вопросы

1. Что такое хроматография?
2. Кто является создателем этого метода и почему метод называется хроматографическим?
3. На каком принципе основаны хроматографические методы разделения?
4. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
5. Какие вы знаете виды хроматографических колонок?
6. Что такое хроматограмма?
7. Назовите основные блоки газового хроматографа?
8. Что такое абсолютное время удерживания вещества и приведенное время удерживания?

Список литературы

1. Рабочая инструкция по проведению работ на газовом хроматографе PerkinElmer Clarus 680.
2. Инструкция по охране труда при работе на газовом хроматографе PerkinElmer Clarus 680.
3. Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие /Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 80 с.
4. Я.И. Яшин, Е.Я.Яшин, А.Я.Яшин. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009.
5. Количественный хроматографический анализ. Авторы: Супрядкина Н.Я., Демина Л.А. Учебно-методическое пособие. – Дзержинск: ННГУ, 2017. - 41 с
6. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля (в 2-х книгах). Пер. с англ. – М.: Мир, 1991.
7. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2007. – 204 с.