

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА

Кафедра физической химии

ПРАКТИКУМ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Для студентов химического института им. А.М. Бутлерова

Казань – 2024

УДК 543; 544

ББК: 24.5

*Принято на заседании учебно-методической комиссии Химического
института им. А.М. Бутлерова
Протокол №11 от 30.05.2024*

Рецензент:

доктор химических наук,
профессор кафедры физической химии КФУ С.Р. Егорова

Авторы:

В.В. Горбачук, Р.Н. Нагриманов, И.А. Седов, А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин

Практикум по газовой хроматографии / В.В. Горбачук, Р.Н.
Нагриманов, И.А. Седов, А.В. Герасимов, М.А. Зиганшин. – Казань:
Казанский федеральный университет, 2024. – 32 с.

«Практикум по газовой хроматографии» написан в соответствии с программой курсов «Спецпрактикум по термодинамике и электрохимии» и «Газовая хроматография» и предназначен для использования в качестве учебно-методического пособия студентами Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

© Коллектив авторов, 2024

© Казанский федеральный университет, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	5
Газовая хроматография.....	5
Особенности работы с отдельными типами хроматографов.....	13
1. Порядок работы с газовым хроматографом PerkinElmer Clarus 580 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.	13
2. Порядок работы с газовым хроматографом Хроматэк Кристалл 2000 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.	16
3. Порядок работы с газовым хроматографом Аджилент 7820А.....	18
Работа 1 Определение мертвого времени удерживания	22
Работа 2 Определение объема удерживания, исправленного объема удерживания, константы межфазного распределения и предельного коэффициента активности в неподвижной фазе	22
Работа 3 Определение качественного и количественного состава бытового растворителя	22
Статический парофазный газохроматографический анализ.....	24
Работа 4 Определение коэффициентов активности этанола в воде.....	27
Работа 5 Определение предельного коэффициента активности этанола в бензоле	28
Определение давления насыщенного пара вещества на хроматографе Кристалл 2000	29
Работа 6 Определение давления насыщенного пара <i>n</i> -октана	30
Определение растворимости летучего вещества	31
Работа 7 Определение растворимости бензола в воде	31

ВВЕДЕНИЕ

«Практикум по газовой хроматографии» написан в соответствии с программой курсов «Спецпрактикум по термодинамике и электрохимии», «Газовая хроматография» и предназначен для использования в качестве учебно-методического пособия при выполнении практических работ по физико-химическим методам исследования студентами Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

В практикум включены описания лабораторных работ по темам: «Газовая хроматография», «Статический метод парофазного газохроматографического анализа». В каждой главе в краткой форме приведен соответствующий теоретический материал, описаны методы исследования, даны варианты работ и описан порядок их выполнения. В конце практикума указана рекомендуемая литература.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Газовая хроматография

Основные понятия и определения

Хроматография – экспериментальный метод, основанный на использовании равновесного распределения вещества между **неподвижной** и **подвижной фазами**, имеющими общую границу (поверхность) раздела. Газовая хроматография – хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ, или **газ-носитель**, а неподвижной – жидкость или твердая фаза. В связи с эти газовую хроматографию иногда делят на газо-жидкостную и газо-адсорбционную.

Газовая хроматография применяется для разделения смесей летучих веществ, определения их концентрации, а также для определения различных физико-химических параметров, характеризующих процесс распределения компонентов между двумя фазами: коэффициента распределения, предельных коэффициентов активности, тепловых эффектов сольватации, парообразования и адсорбции, а также удельной поверхности адсорбента.

Основными элементами газового хроматографа, рис. 1, являются **хроматографическая колонка**, источник газ-носителя, устройство ввода анализируемого образца в хроматографическую колонку (в стандартной конфигурации – **испаритель** жидких проб), **детектор**, **термостат** для хроматографической колонки, микропроцессорный контроллер для управления температурными режимами и расходом газов. Данные с детектора обрабатываются на компьютере с помощью специальной программы. В результате эксперимента пользователь получает зависимость сигнала детектора от времени (**хроматограмму**).

Хроматографическая колонка газового хроматографа обычно представляет собой либо кварцевую, стеклянную или металлическую капиллярную трубку, на внутреннюю поверхность которого нанесена неподвижная жидкая фаза (**капиллярная колонка**, рис. 2), либо стеклянную

или металлическую трубку, заполненную **твердым носителем**, на поверхность которого нанесена неподвижная жидкая фаза (**насадочная колонка**, рис. 3).

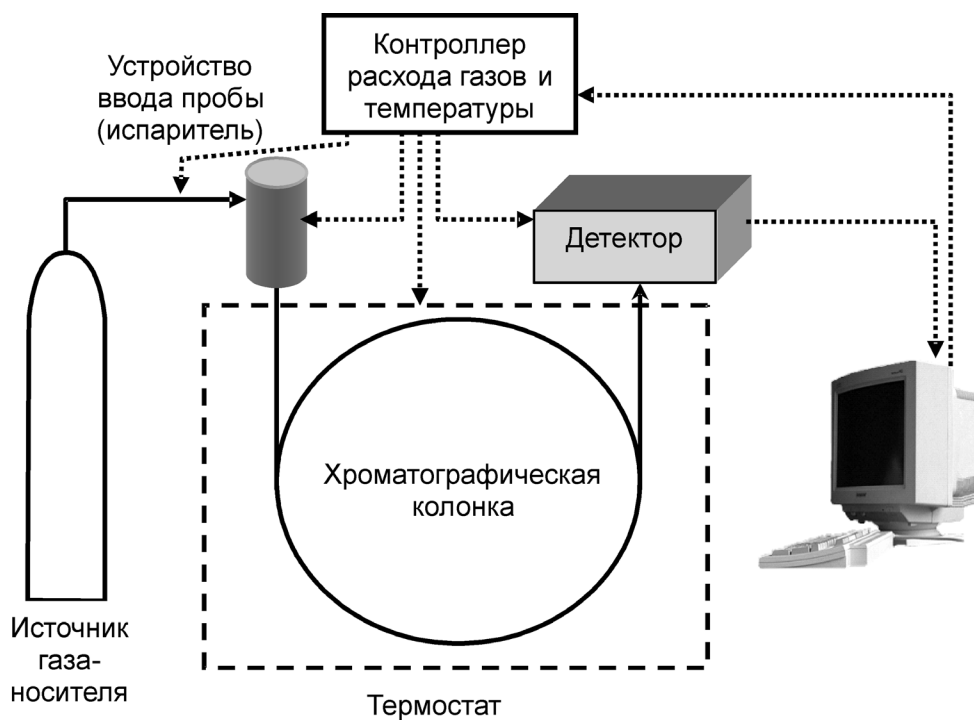


Рис. 1. Схема газового хроматографа

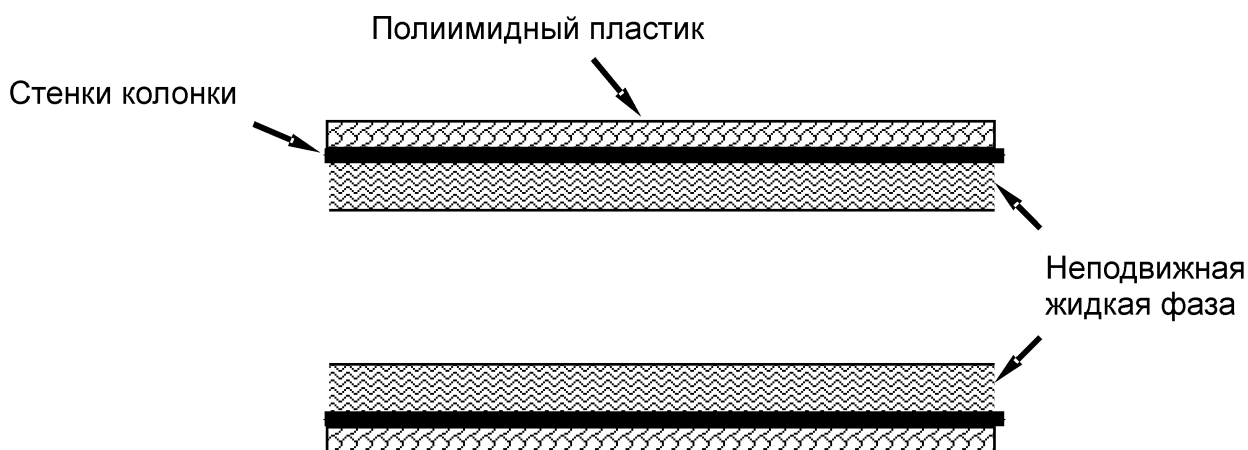


Рис. 2. Кварцевая капиллярная хроматографическая колонка

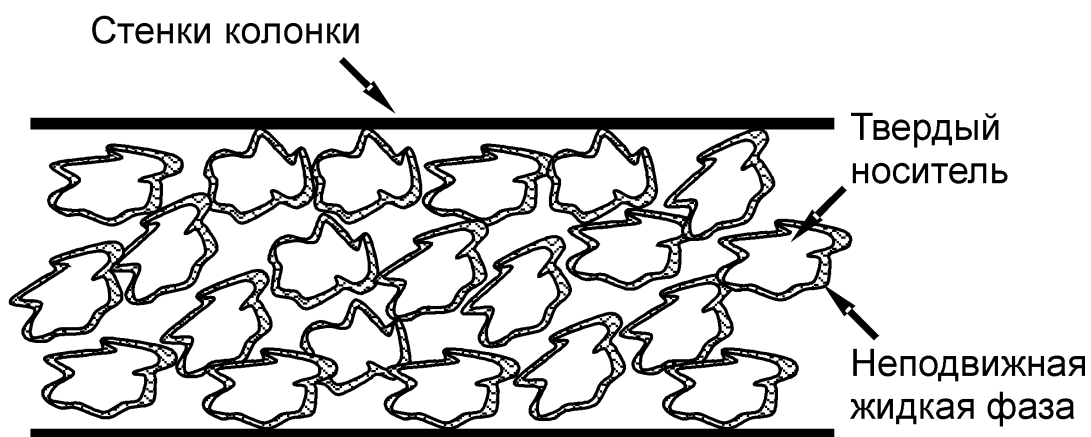


Рис. 3. Насадочная колонка для газовой (газо-жидкостной) хроматографии

Газ-носитель, обычно гелий или азот, подается из баллона с давлением до 150 атм через баллонный редуктор, понижающий давление до уровня менее 5-7 атм, на вход в хроматограф. В хроматографе имеется система пневмоавтоматики, регулирующая расход газа-носителя на входе в хроматографическую колонку и испаритель под управлением встроенного микропроцессорного контроллера и/или программы на компьютере.

Испаритель доступен через отверстие в верхней крышке хроматографа. Жидкая проба вводится в испаритель через мембрану с помощью микрошприца. Конструкция испарителя для капиллярных колонок схематично изображена на рис. 4. Он представляет собой цилиндрическую камеру, нагреваемую до заданной с компьютера и/или контроллера температуры, соединенную с колонкой, линиями подачи газа-носителя, сброса пробы, и сброса газа с мембраны. **Деление потока** в испарителе обеспечивает достаточную скорость газа-носителя в испарителе, чтобы предотвратить размывание пробы, и одновременно предотвращает перегрузку колонки анализируемой пробой. Стекловата в камере испарения служит для предотвращения образования аэрозоля из капелек малолетучих компонентов пробы и равномерного ее испарения. Испаритель для насадочной колонки отличается от изображенного на рис. 4 тем, что в нем нет сброса пробы делителя потока и сброса с мембраны.

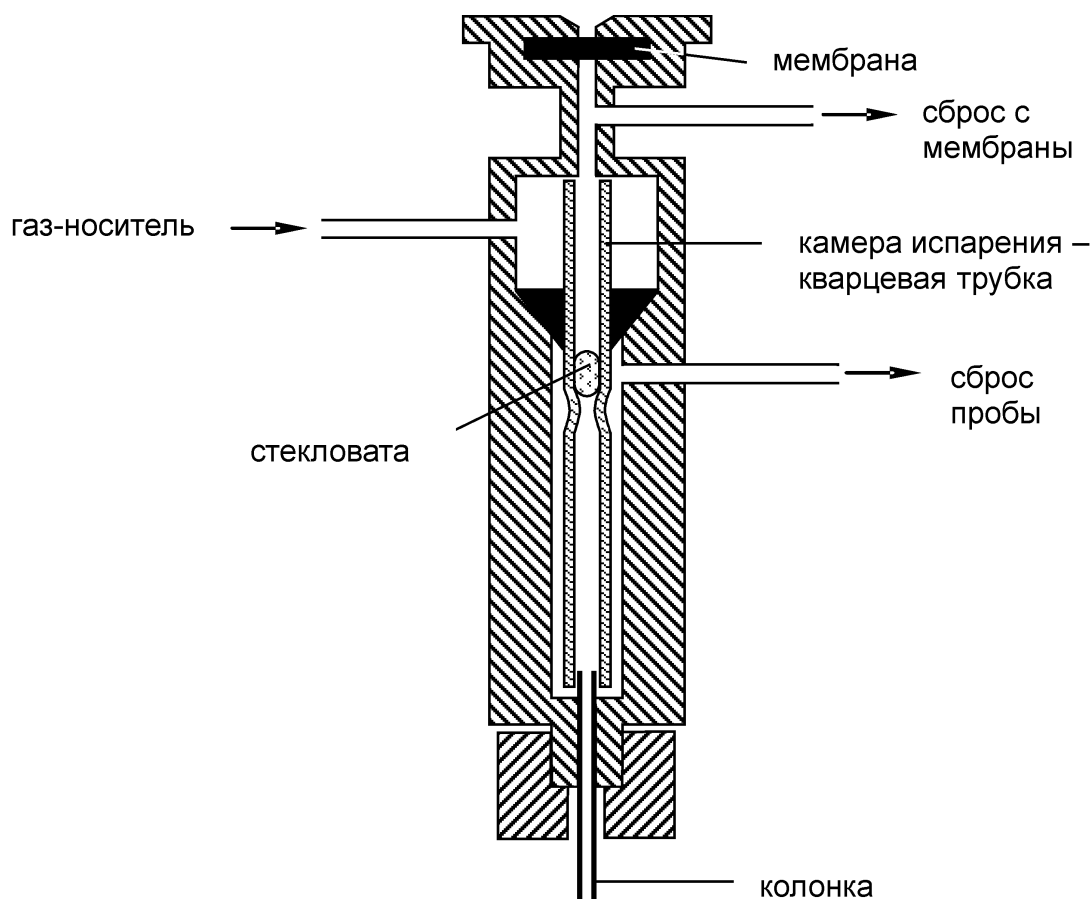


Рис. 4. Схема испарителя для капиллярной колонки

В газовых хроматографах применяют различные типы детекторов: детектор по теплопроводности (катарометр), пламенно-ионизационный детектор, электрозахватный детектор, масс-спектрометрический, пламенно-фотометрический, фото-ионизационный детекторы. Чаще всего применяется **пламенно-ионизационный детектор**, принцип действия которого основан на измерения тока пиролиза компонентов пробы в пламени водорода, рис. 5. Предел обнаружения с помощью этого детектора – 100 пикограмм.

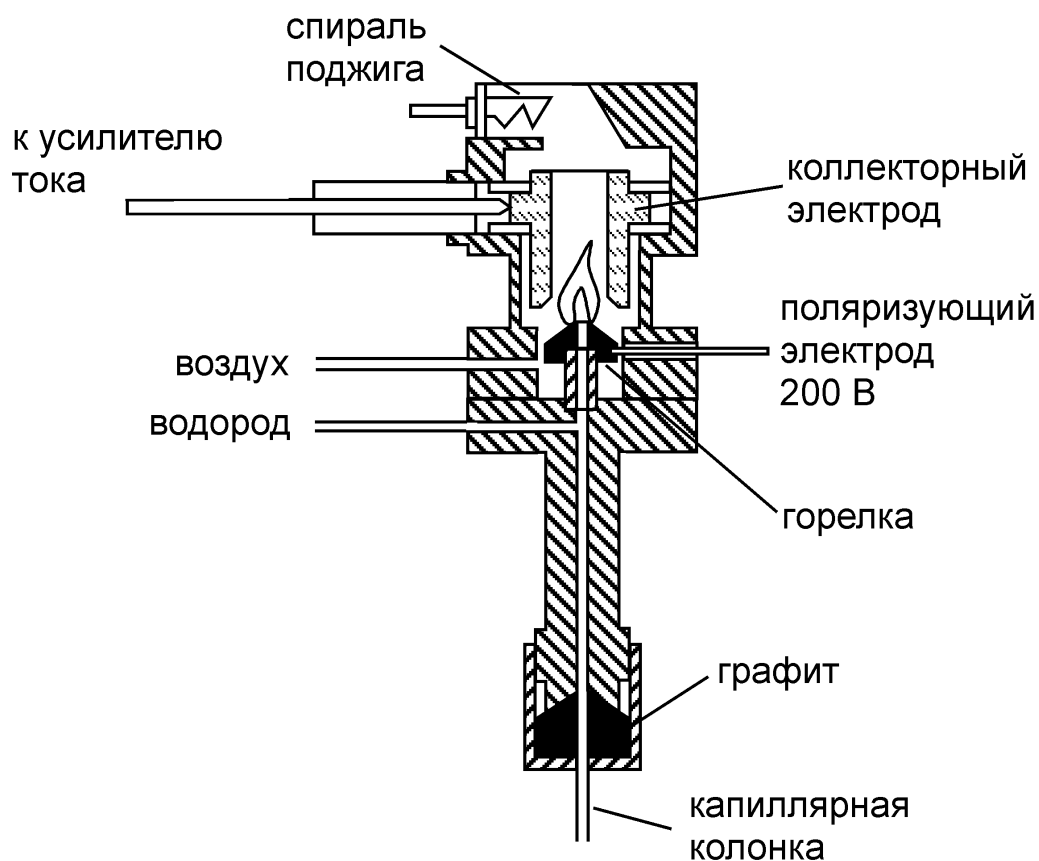


Рис. 5. Пламенно-ионизационный детектор

Непосредственным результатом измерений на газовом хроматографе является хроматограмма, рис. 6. На хроматограмме можно выделить точку ввода пробы, относительно которой отсчитывается время, время выхода несорбируемого вещества – мертвое время (t_A), время выхода анализируемого компонента пробы – время удерживания (t_R), высоту пика этого компонента (h), ширину пика на базовой линии (4σ), величину переднего (F) и заднего (B) фронта пика. Ширина пика на базовой линии связана с уширением пика σ^2 и высотой эффективной теоретической тарелки, $H = \sigma^2/L$, где L – длина колонки.

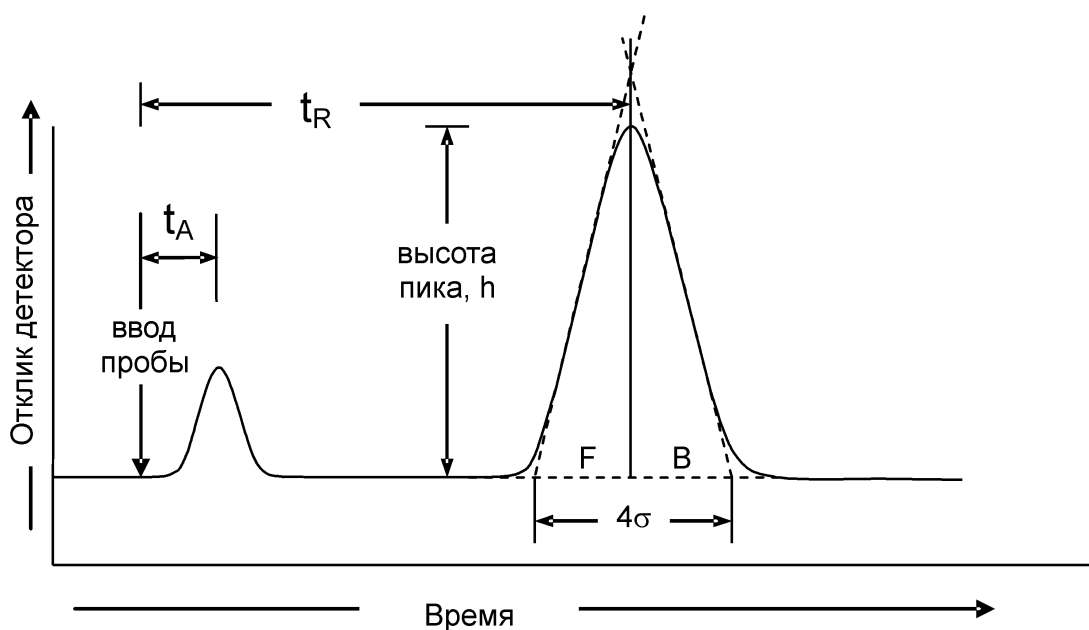


Рис. 6. Хроматограмма

Величина N характеризует эффективность хроматографической колонки – ее разделяющую способность, которая тем выше, чем выше число эффективных теоретических тарелок в колонке. Площадь пика компонента пропорциональна его концентрации в пробе, если эта величина находится в пределах линейного диапазона детектора, а состав пробы не меняется при ее прохождении через испаритель и колонку из-за протекания химических реакций или на входе в колонку в испарителе из-за преимущественного уноса в атмосферу тех или иных компонентов. Последний эффект полностью отсутствует при вводе пробы в насадочную колонку или при вводе в капиллярную колонку без деления потока газа-носителя (сброса большей части испарившейся пробы в атмосферу).

Время удерживания, t_R , прямо пропорционально объему удерживания, или объему газа-носителя, $V_R = t_R F$, который выходит из хроматографической колонки с момента ввода до момента выхода компонента из колонки, где F – объемная скорость газа носителя на выходе из колонки. Для компонента, не сорбирующегося в неподвижной фазе колонки, объем удерживания равен мертвому объему $V_A = t_A F$.

Если компонент проходит по колонке, образуя в неподвижной жидкой фазе предельно разбавленный раствор, перемещение компонента по колонке происходит только в паровой фазе, а равновесие неподвижная жидкая фаза – газовая фаза устанавливается мгновенно, то объем удерживания V_R^0 , пересчитанный с учетом фактора сжатия газа носителя в колонке j , связан с коэффициентом распределения анализируемого компонента между неподвижной и подвижной фазами колонки $K_c = C_S/C_M$ (C_S и C_M – концентрации компонента в неподвижной и подвижной фазах соответственно) и объемами этих фаз соотношением:

$$V_R^0 = jV_R = j(V_A + V_R') = V_M + K_c V_S.$$

Таким образом, объем подвижной фазы (т.е. пустого пространства в колонке) V_M связан с мертвым объемом V_A выражением $V_M = jV_A$, а объем неподвижной фазы V_S связан с коэффициентом распределения и исправленным объемом удерживания $V_R' = (t_R - t_A)F$ соотношением $jV_R' = K_c V_S$. Зная время удерживания вещества и мертвое время колонки,

можно вычислить K_c по формуле $K_c = \frac{(t_R - t_A)V_M}{t_A V_S}$.

Средний фактор сжатия газа в колонке относительно газа на выходе

из нее равен $j = \frac{p_o}{\bar{p}} = \frac{3}{2} \times \frac{(p_i / p_o)^2 - 1}{(p_i / p_o)^3 - 1}$, где \bar{p} , p_i , p_o – среднее давление в

колонке и давления на ее входе и выходе соответственно. Следует

помнить, что величина объемной скорости газа-носителя F вычисляется

при температуре колонки, если же измерять поток F_a газа на выходе после

его охлаждения, то он будет связан с ним соотношением $F_a = \frac{T_a}{T_c} F$, где T_c

и T_a – абсолютные температуры колонки и внешней среды

соответственно.

Коэффициент распределения K_c можно связать с предельным коэффициентом активности соединения в неподвижной жидкой фазе γ^∞ :

$$K_c = \frac{RT}{\gamma^\infty p_{sat} \overline{V}_L} = \frac{\rho_L RT}{\gamma^\infty p_{sat} MW_L},$$

где p_{sat} – давление насыщенного пара соединения, \overline{V}_L и MW_L – мольный объем и молярная масса неподвижной жидкой фазы. Пользуясь этим выражением, при известных величинах γ^∞ и p_{sat} и знании параметров колонки можно предсказать время выхода вещества из колонки.

Типичная хроматограмма, полученная на газовом хроматографе с капиллярной колонкой для тестовой смеси органических соединений приведена на рис. 7. Время выхода пика метана (1) примерно соответствует мертвому времени. Остальные вещества выходят позже.

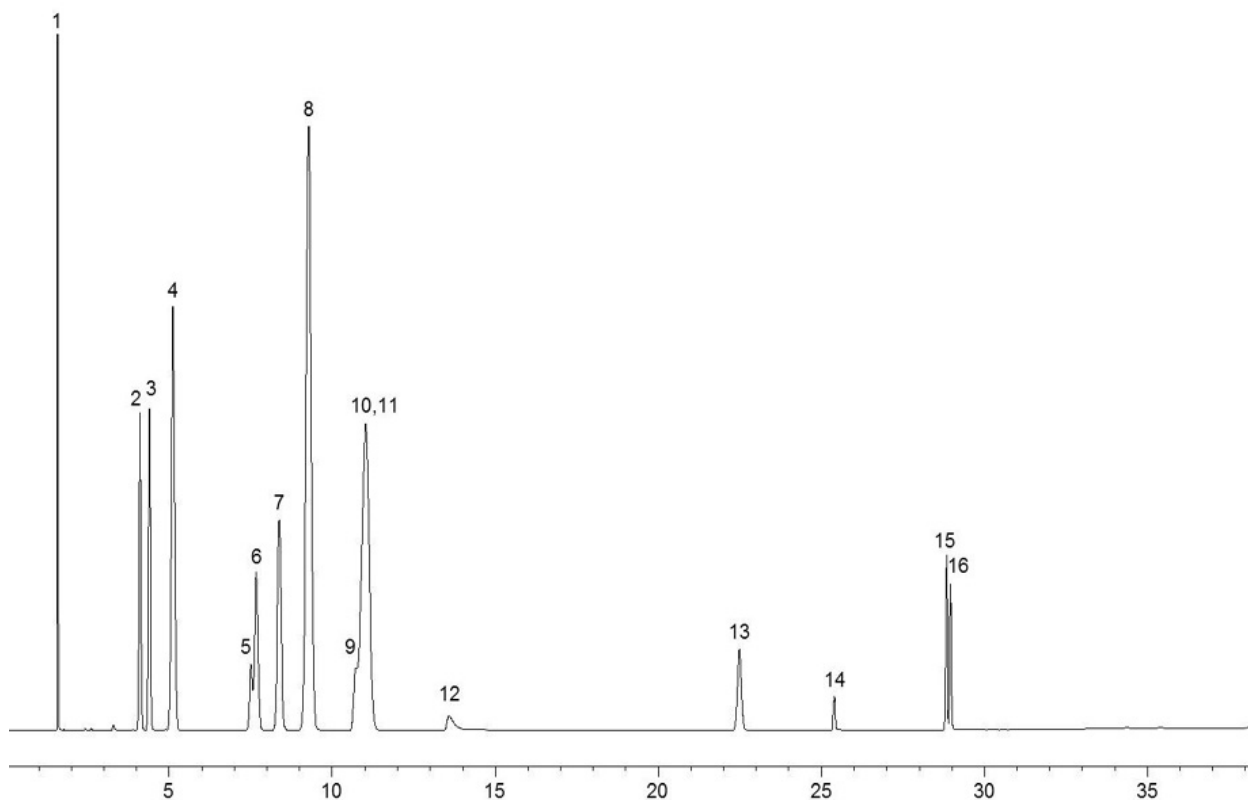


Рис. 7. Хроматограмма смеси органических соединений, полученная на газовом хроматографе с капиллярной колонкой

Особенности работы с отдельными типами хроматографов

1. Порядок работы с газовым хроматографом PerkinElmer Clarus 580 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.

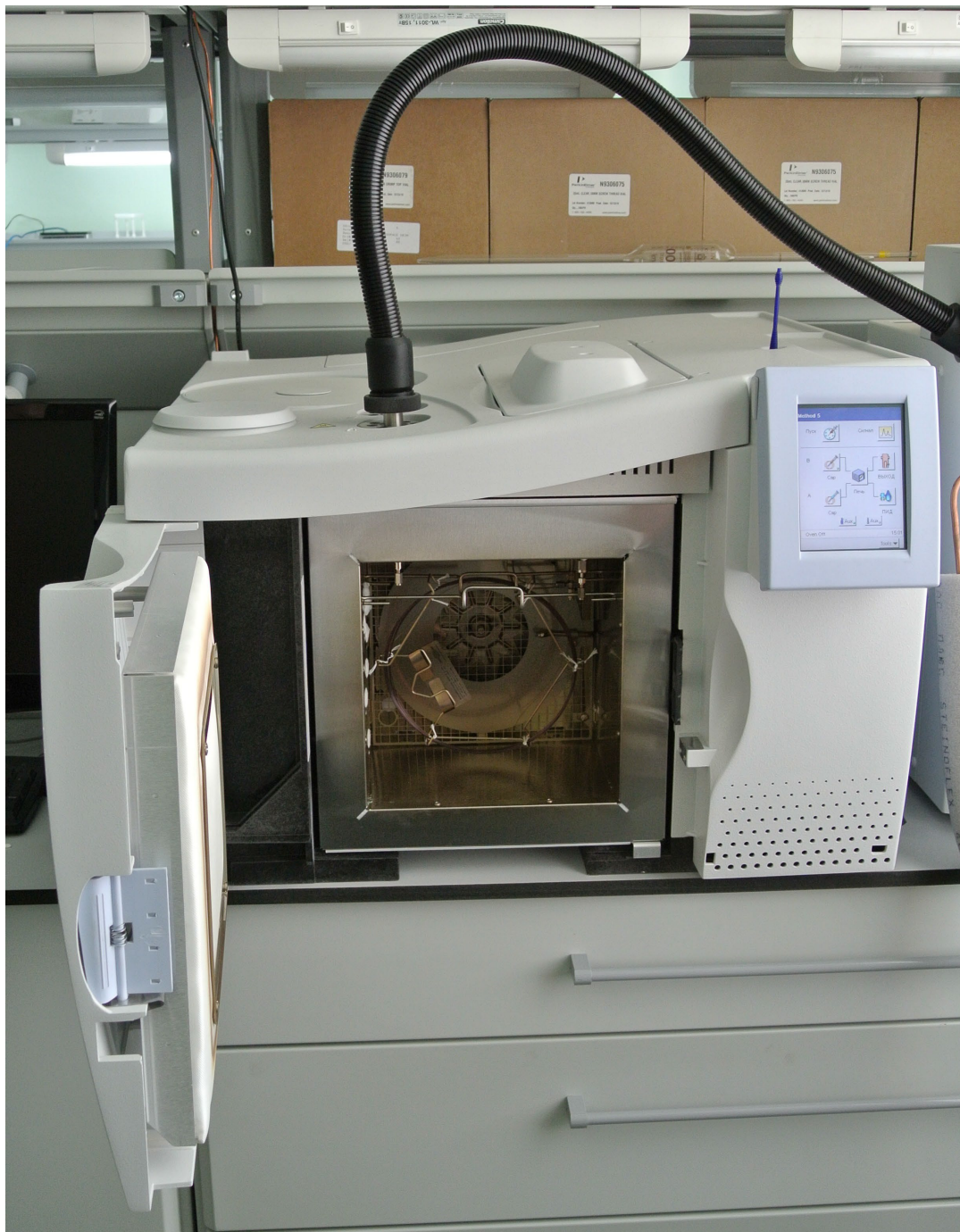


Рис. 8. Газовый хроматограф PerkinElmer Clarus 580

Откройте кран источника газа-носителя. Включите хроматограф, генератор водорода и компрессор воздуха, компьютер и запустите программу TotalChrom Navigator (рис. 9).

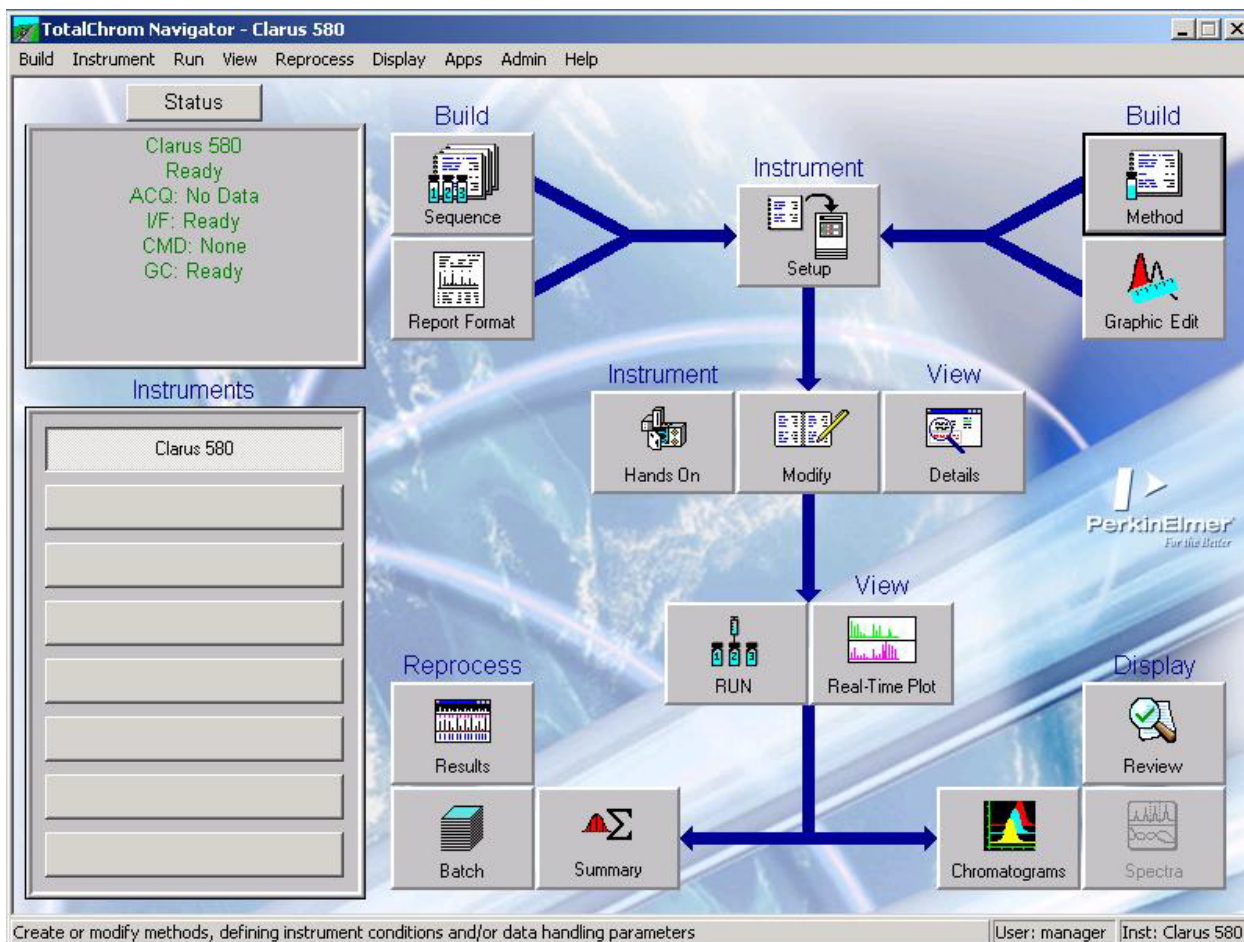


Рис. 9. Окно программы TotalChrom Navigator

Сначала необходимо создать файл метода работы. Нажмите на кнопку Method. Создайте новый метод или выберите один из существующих и задайте все параметры эксперимента: параметры колонки, температуры испарителя, детектора и колонки, расход водорода, воздуха и газа-носителя, коэффициент деления потока, предел чувствительности детектора, а также при необходимости программируемые события и некоторые другие опции.

Величина температуры испарителя и колонки задается, исходя из величины температуры кипения наиболее высококипящего компонента пробы, а также температуры начала разложения веществ, составляющих пробу.

Критерием правильного выбора температуры колонки является удовлетворительное качество разделения пиков хроматограммы, которая будет получена в последующем эксперименте. Если пики интересующих вас компонентов разделяются плохо или не разделяются, необходимо понизить температуру колонки. Если время анализа или уширение пиков слишком велико, необходимо повысить эту температуру. Повышение температуры испарителя требуется, если передний фронт пика анализируемого компонента заметно больше заднего. Обычно температура испарителя на 50-80 градусов выше температуры колонки. Также можно задать режим с переменной программируемой температурой колонки. Это необходимо, если смесь содержит как низко-, так и высококипящие компоненты. Время анализа должно быть больше времени выхода последнего из компонентов.

На данной модели хроматографа можно также вместо режима постоянного потока выбрать режим постоянного давления газа-носителя на входе колонки, либо запрограммировать изменение скорости потока или давления газа-носителя в ходе эксперимента. Предел чувствительности детектора выбирается так, чтобы пики интересующих нас компонентов не зашкаливали и не были слишком маленькими.

Затем нажмите на кнопку Setup. В появившемся окне выберите опцию Method, выберите файл с методом и укажите рабочую папку, а также начало имен рабочих файлов (Base file name). Нажмите ОК, после чего данные метода будут переданы на хроматограф.

На сенсорном экране хроматографа перейдите на вкладку A-FID и нажмите кнопку “Зажечь”.

После того, как хроматограф будет готов (индикация Ready в окне программы и на экране), нажмите на сенсорном экране кнопку Старт и быстро введите пробу в хроматограф так, чтобы момент ввода пробы совпадал с окончанием обратного отсчета и звуковым сигналом.

Ввод жидкой пробы в количестве 1-10 мкл осуществляют с помощью микрошприца, рис. 10. При вводе шприц держат в правой руке, а левой

придерживают его иглу за середину, чтобы она не погнулась при прокалывании мембраны испарителя (рис. 4).

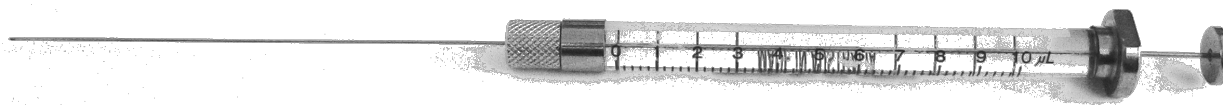


Рис. 10. Микрошприц

Хроматограмма автоматически записывается на компьютере. Ее вид можно просматривать в процессе записи (кнопка Real-Time Plot). После окончания записи можно просмотреть хроматограмму, нажав на кнопку Results. В диалоговом окне выберите файл с нужной хроматограммой. Чтобы получить данные о максимумах пиков, их площадях и высотах, выберите пункт меню Display → Peak Report или File → Print Preview Report. При необходимости указать границы пиков можно вручную, выбрав в меню Process → Manual Integration.

2. Порядок работы с газовым хроматографом Хроматэк Кристалл 2000 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.



Рис. 11. Газовый хроматограф Хроматэк Кристалл 2000

Откройте кран источника газа-носителя. Включите хроматограф, генератор водорода и компрессор воздуха, компьютер и запустите панель управления программы Хроматэк Аналитик. Многие настройки уже заданы, и изменять их не нужно. Для задания температуры испарителя, детектора и колонки, а также расхода водорода, воздуха и газа-носителя в меню Режим выберите команду Хроматограф. Для газа-носителя задаются два параметра «Газ 1» и «Газ 2» - представляющие собой величины скорости его потока на входе в капиллярную колонку и в делителе потока (сброс пробы, см. рис. 4).

Если хроматограф не включали длительное время, может потребоваться настройка режима поджига в соответствующем окне.



Рис. 12. Панель контроллера хроматографа «Кристалл 2000»

Хроматограф готов к проведению анализа, когда зажигается сигнал «ГОТОВ» на панели встроенного контроллера, рис. 9. С помощью микрошприца вводят пробу в испаритель. Микрошприц удаляют из испарителя через 0.5 сек после того, как введена проба, и сразу же нажимают кнопку «СТАРТ» на панели контроллера или запускают сеанс из панели управления.

Хроматограмма автоматически записывается на компьютере. Необходимо заполнить ее паспорт перед выходом из сеанса программы.

Чтобы обработать хроматограмму, выберите команду «Интегрирование» в меню «Обработка» и нажмите кнопку «ОК». Если качество обработки хроматограммы вас не устраивает, повторите эту операцию, изменив параметры интегрирования в предложенном меню. Чтобы получить количественные характеристики хроматограммы, в меню «Количественный расчет» раздела «Обработка» выберите подходящий вариант и нажмите кнопку «ОК». Результатом будет таблица со значениями времен выхода компонентов – максимумов пиков, их площадей и высот.

3. Порядок работы с газовым хроматографом Аджилент 7820А

Перед началом работы необходимо включить генератор азота, водорода и компрессор воздуха. Если хроматограф не включали длительное время, выхода генератора азота на рабочий режим может составлять несколько часов. После появления на панели генератора азота индикации «работа» включить хроматограф, компьютер и запустите панель управления программы Аджилент.



Рис. 13. Панель контроллера хроматографа «Аджилент 7820А»

Хроматограф готов к проведению анализа, когда погаснет оранжевый сигнал «Not Ready» загорится зелёный сигнал «Run» на панели хроматографа, рис. 13.

Хроматограф позволяет вводить пробы в ручном и автоматическом режиме. Ввод проб в ручном режиме осуществляется аналогичным образом, как и в хроматографа «Кристалл 2000». После ведения пробы на панели нажимают кнопку «Start», рис. 13. Хроматограмма автоматически записывает сигнал, полученный от детектора.

Работа в автоматическом режиме может проводиться в режиме одиночного образца с повторением анализов через установленное время. Для этого необходимо выбрать раздел «Control» и нажать кнопку «Single Run». После этого, в появившемся окне (Рис. 14), необходимо заполнить информацию о названии образца, выбрать метод анализа, указать информацию о числе повторений и позицию виалы в устройстве автоматического ввода образцов.

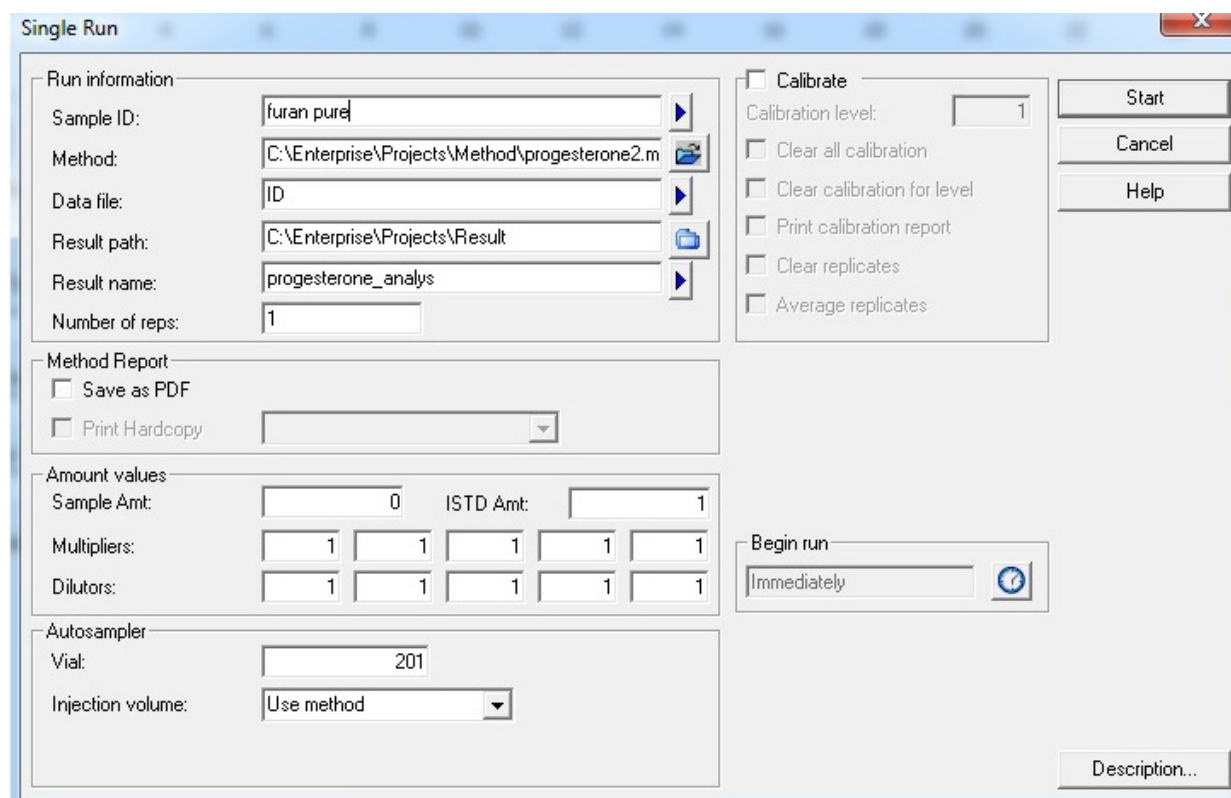


Рис. 14 Окно управления в режиме одиночного образца.

Следует учесть, что согласно программному обеспечению, первая позиция в устройстве автоматического ввода образцов будет соответствовать номеру 201 в отображающемся окне. Для начала эксперимента необходимо кнопку «Start». После это анализ образца будет идти в автоматическом режиме.

В случае необходимости анализа большого числа проб необходимо воспользоваться режимом последовательности - «Sequence». Для этого необходимо в разделе Навигация «Navigation» нажать кнопку Последовательность («Sequence») и в появившемся разделе нажать кнопку редактировать («Edit»). После это в открывшемся окне (Рис. 15) заполнить таблицу с названием всех образцов (виал), числом проб, отбираемых из каждого образца, позицию виал в устройстве автоматического ввода образцов, методом анализа и названием образцов.

Run #	Status	Run Type	Level	Conc Override	Custom Parameters	Repts	Vial	Volume	Sample ID	Method	Filename	Sample #
1		Summary Run	0	n/a	Unconfigured	3	212	Use Method	1	ambroxide 5.met	100+200.dat	
2		Summary Run	0	n/a	Unconfigured	3	213	Use Method	1	ambroxide 5.met	100+150.dat	
3		Summary Run	0	n/a	Unconfigured	3	214	Use Method	1	ambroxide 5.met	100+125.dat	
4		Summary Run	0	n/a	Unconfigured	3	215	Use Method	1	ambroxide 5.met	100+100.dat	
5		Summary Run	0	n/a	Unconfigured	3	216	Use Method	1	ambroxide 5.met	100+250.dat	
6												

Рис. 15 Таблица с информацией об анализируемых пробах в режиме последовательность.

Для изменения метода измерения необходимо напротив названия метода нажать на зеленый квадрат и в появившемся окне выбрать новый метод. При необходимости процедура может быть повторена для других образцов. После того, как таблица заполнена, необходимо запустить измерение. Для этого в разделе «Control» нажать кнопку «Sequence Run». В появившемся окне (рис. 16) заполнить информацию о названии последовательности и имени файла, куда будут записаны результаты измерений.

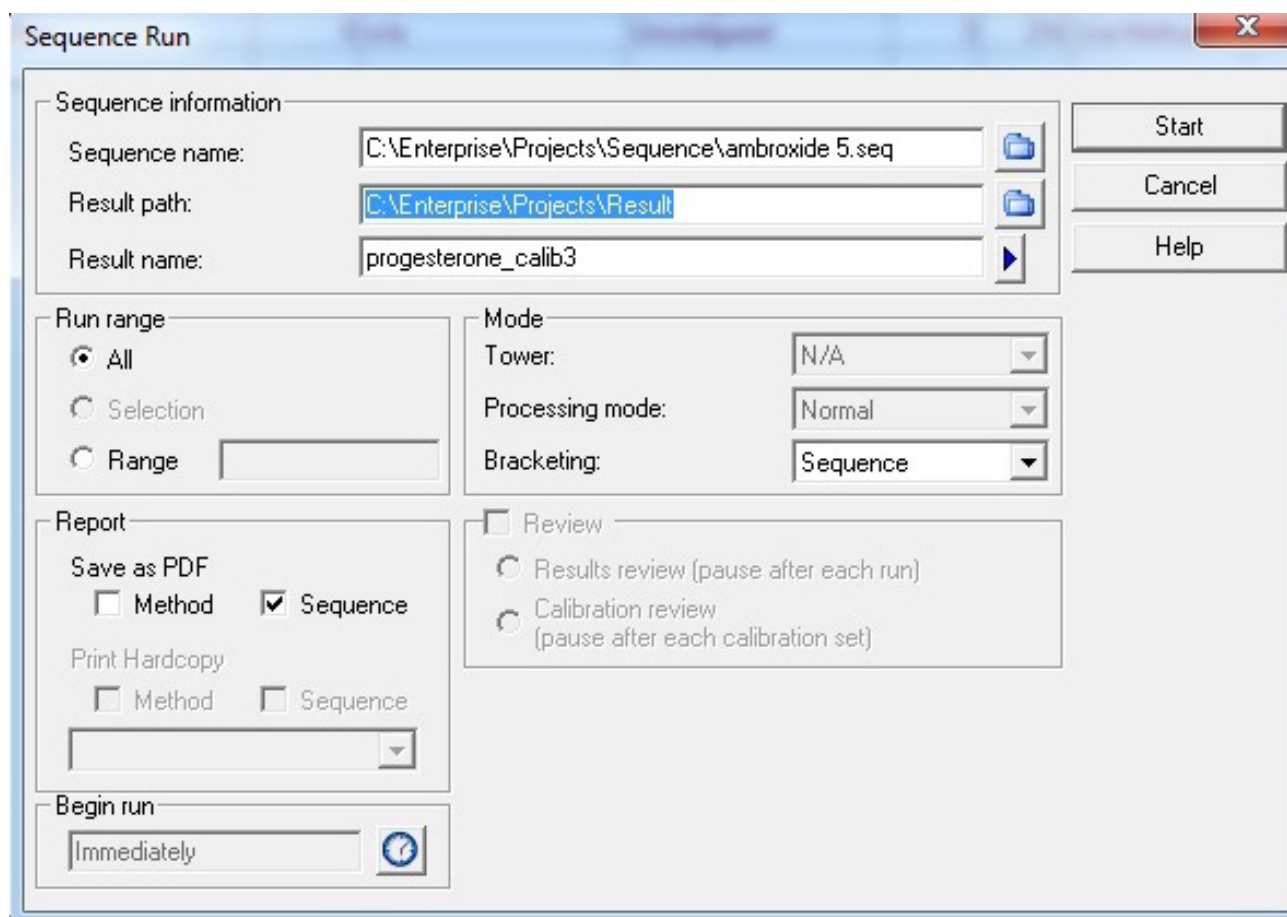


Рис. 16 Окно управления в режиме последовательность.

Для запуска измерений необходимо нажать кнопку «Start». После этого начнётся эксперимент в автоматическом режиме, который можно прервать в любое время нажатием кнопки «Stop» на панели быстрого доступа.

Чтобы обработать хроматограмму, выберите команду «Интегрирование» в меню быстрого доступа и нажмите кнопку «ОК». Если качество обработки хроматограммы вас не устраивает, повторите эту операцию, изменив параметры интегрирования в предложенном меню. Чтобы получить количественные характеристики хроматограммы, в меню «Navigation» нужно выбрать отчет («Reports»). Результатом будет таблица со значениями времен удерживания компонентов, их площадей и высот.

Работа 1 Определение мертвого времени удерживания

Используя данные о параметрах колонки и метода, рассчитайте значение мертвого времени с помощью газового калькулятора. Затем измерьте мертвое время экспериментально, введя в хроматограф с помощью микрошприца газообразный метан. Сравните полученные значения.

Работа 2 Определение объема удерживания, исправленного объема удерживания, константы межфазного распределения и предельного коэффициента активности в неподвижной фазе

Введите в хроматограф какое-либо летучее индивидуальное жидкое вещество, измерьте его время удерживания и, используя данные о параметрах колонки и метода, определите значения объема удерживания, исправленного объема удерживания, константы межфазного распределения и предельного коэффициента активности в неподвижной фазе.

Работа 3 Определение качественного и количественного состава бытового растворителя



Рис. 13. Бытовой растворитель 646

Растворитель 646, Рис. 13, пользуется широкой популярностью. Он применяется для разбавления красок, выведения пятен и других целей. Растворитель 646 содержит компоненты с различной полярностью: толуол, этанол или изопропанол, бутанол, этилцеллозольв, ацетон и бутил- или амилацетат.

Методом хроматографического анализа установите качественный и количественный состав растворителя 646.

Для этого сначала запишите хроматограммы точно измеренных количеств чистых компонентов растворителя. Произведите идентификацию пиков на хроматограмме растворителя на основе значений времен удерживания. По соотношению площади пика и количества введенного чистого вещества определите чувствительность детектора по каждому компоненту. Используя полученные значения чувствительности детектора, определите содержание каждого компонента в растворителе.

Статический парофазный газохроматографический анализ

В парофазном газохроматографическом анализе определяется состав пара над образцом. Этот метод позволяет исследовать свойства твердых или жидких образцов, которые невозможно ввести в испаритель хроматографа по тем или иным причинам, путем анализа их пара, а также изучать равновесия жидкость – пар. В статическом варианте парофазного метода анализируется проба пара, который был предварительно уравновешен с конденсированной фазой в замкнутом пространстве. В динамическом варианте анализ проводится для пара, который получен продувкой газа через изучаемый твердый или жидкий образец, непосредственно в ходе этой продувки. Статический парофазный анализ имеет преимущество перед динамическим по простоте применяемых аппаратных решений и физико-химической интерпретации полученных результатов. Недостатком статического метода является его более низкая чувствительность по сравнению с динамическим вариантом.

Существует несколько вариантов статического парофазного анализа, которые различаются способом отбора пробы пара из замкнутой исследуемой системы. Один из таких вариантов реализуется в устройстве, изображенном на рис. 14. Устройство работает на основе принципа электропневматического дозирования за счет остановки на короткое время подачи газа-носителя на вход хроматографической колонки и делителя потока. Управление подачей гелия осуществляется компьютером при помощи электропневматического клапана. Все линии на пути пробы пара сорбата от стеклянной ампулы с изучаемой системой до капиллярной колонки, включая полую иглу ввода, нагреваются до температуры 100°C и выше. Такой нагрев исключает искажение результатов анализа, обусловленное сорбцией паров малолетучих веществ на внутренних частях дозирующего устройства. Для того чтобы можно было ввести в хроматографическую колонку достаточно большую пробу пара за короткое время, в ампуле с образцом создается избыточное давление газа-носителя, обычно 2.4 атм. При времени дозирования не более 1-

2 с объем отбираемой пробы пара гостя составляет малую часть от общего объема паровой фазы в исследуемой системе.

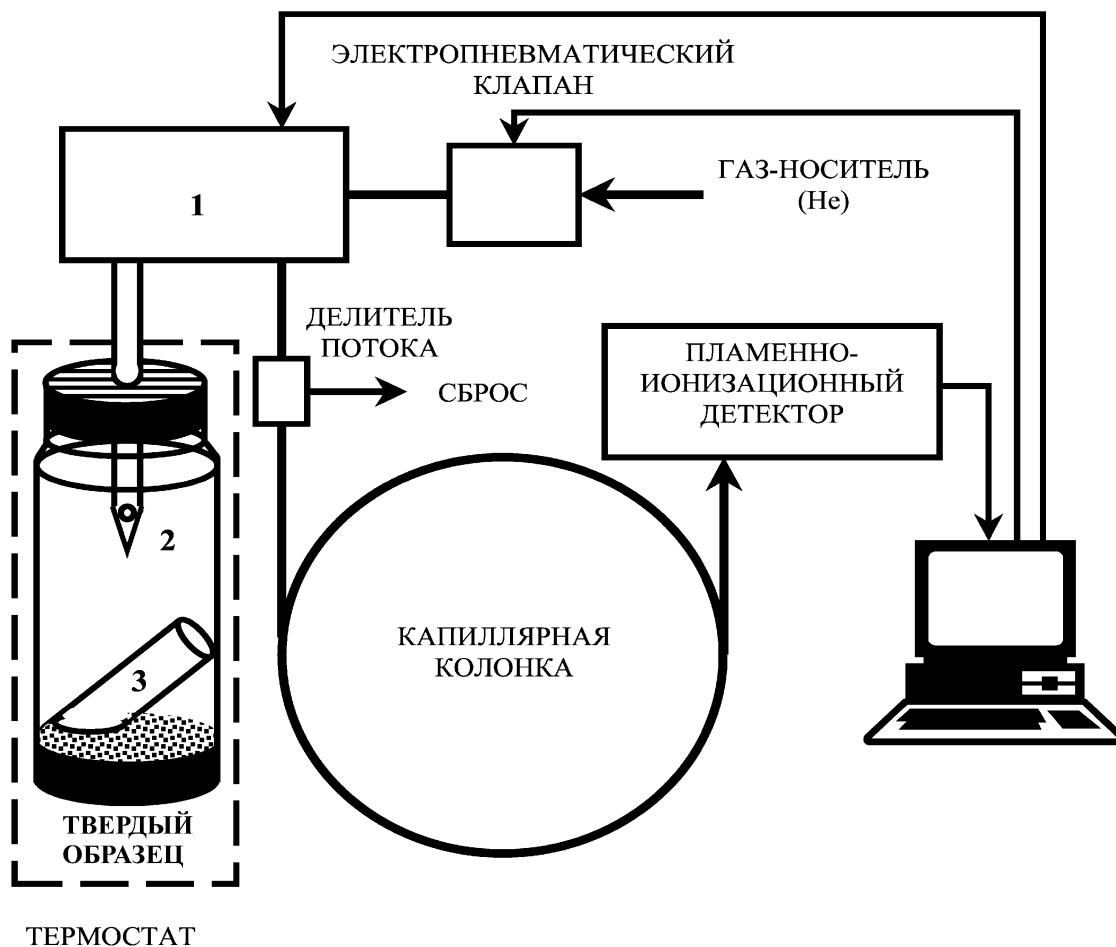


Рис. 14. Принципиальная схема хроматографа с устройством статического паровозного анализа: 1 – нагреваемая линия переноса пробы от дозатора к колонке, 2 – нагреваемая полая игла дозатора, 3 – стеклянный контейнер для жидкого сорбата, используемый при изучении сорбционных равновесий

Подготовка образцов

Навески твердых образцов или заданные объемы исследуемых жидкостей, помещенные в стеклянные ампулы, герметично запечатывают с помощью специального обжимного устройства. Затем ампулы помещают в барабан. При работе с паровозной приставкой TurboMatrix к хроматографу PerkinElmer Clarus 580 на сенсорном экране приставки задаются все параметры эксперимента: температура печи, иглы и линии переноса пробы,

времена термостатирования, нагнетания и отбора пробы, число отборов пробы из каждой ампулы, давление газа-носителя и другие. Перед началом анализа необходимо задать метод для хроматографа и дождаться его выхода в режим готовности. Для установления равновесия между паром и раствором обычно достаточно 10 минут термостатирования. Для сорбции на твердых образцах это время намного больше, на скорость установки равновесия влияет летучесть определяемых компонентов, величина навески сорбента, степень его измельчения, насыпная плотность и вид сорбции. Равновесие устанавливается быстрее при сорбции на границе раздела фаз и медленнее при образовании клатратов или набухании полимеров в процессе сорбции.

В тех случаях, когда необходимо определить предельный коэффициент активности летучего вещества, его дозируют в нужном количестве с помощью микрошприца, опустив кончик иглы непосредственно в растворитель. При определении параметров сорбции летучих соединений твердыми веществами берут 10-15 одинаковых навесок твердого сорбента в стеклянных ампулах. Затем в каждую ампулу помещают открытые стеклянные контейнеры, рис. 14, куда дозируют разные количества жидкого сорбата с помощью микрошприца.

Определение коэффициентов активности

Чтобы определить коэффициент активности растворенного вещества необходимо провести парофазный анализ соответствующего раствора, а также растворенного вещества в чистом виде.

Если суммарное давление пара всех компонентов раствора меньше 30-40 кПа (0.3-0.4 атм), то неидеальностью паровой фазы в системе можно пренебречь. В этом случае площадь пика S компонента на хроматограмме будет пропорциональна парциальному давлению пара P этого компонента в системе. Соответственно, термодинамическая активность компонента в системе может быть вычислена по уравнению:

$$a = \frac{P}{P_0} = \frac{S}{S_0},$$

где S_0 – площадь пика на хроматограмме пробы пара над чистым компонентом.

Для расчета коэффициента активности γ растворенного вещества необходимо знать его концентрацию в растворе X , выраженную в мольных долях. Эта величина вычисляется на основе данных о числе молей растворенного вещества n_1 и растворителя n_2 в системе, объема паровой фазы в системе V , температуры T , измеряемой величины термодинамической активности растворяемого соединения $a = P/P_0$, и его давления насыщенного пара P_0 :

$$X = \frac{n_1 - \frac{aP_0V}{RT}}{n_1 + n_2}$$

Величина коэффициента активности γ рассчитывается по уравнению:

$$\gamma = \frac{P}{P_0X} = \frac{S}{S_0X}$$

Для малолетучих растворенных веществ с небольшими значениями γ величина aP_0V/RT мала, и их концентрация в растворе примерно равна величине, рассчитанной по данным о количестве компонентов в системе, $X \approx n_1/(n_1+n_2)$.

Работа 4 Определение коэффициентов активности этанола в воде

Определите значения коэффициентов активности этанола в воде в предельно разбавленном растворе и растворе с мольной долей этанола 0,163 в диапазоне температур 25 – 60 °С с шагом 5 °С. Оцените энтальпию растворения этанола в воде при предельном разбавлении. Сравните полученные результаты с литературными данными.

Работа 5 Определение предельного коэффициента активности этанола в бензоле

(на хроматографе PerkinElmer Clarus 580)

Определите предельный коэффициент активности этанола в бензоле. С этой целью приготовьте раствор этанола в бензоле с концентрацией $X=0.002$.

Подготовка образцов и проведение измерений

Навески твердых образцов или заданные объемы исследуемых жидкостей, помещаются в ампулы объемом 22 мл, герметично закрывают с помощью фторопластовых и силиконовых прокладок. Затем образцы встряхиваются и перемещаются в барабан автосамплера хроматографа PerkinElmer Clarus 580. С помощью сенсорной панели приставки парофазного анализа задаются требуемые параметры отбора проб. Необходимое время термостатирования ампулы в приставке перед отбором пробы для жидких растворов зависит от летучести компонентов, скорости растворения, разности заданной и комнатной температур. Для твердых образцов на скорость установки равновесия влияет летучесть определяемых компонентов, величина навески сорбента, степень его измельчения, насыпная плотность и вид сорбции. Равновесие устанавливается быстрее при сорбции на границе раздела фаз и медленнее при образовании клатратов или набухании полимеров в процессе сорбции.

В тех случаях, когда необходимо определить предельный коэффициент активности летучего вещества, его дозируют в нужном количестве с помощью микрошприца, опустив кончик иглы непосредственно в растворитель. При определении параметров сорбции летучих соединений твердыми веществами берут 10-15 одинаковых навесок твердого сорбента в стеклянных ампулах. Затем в каждую ампулу помещают открытые стеклянные контейнеры, рис. 14, куда дозируют разные количества жидкого сорбата с помощью микрошприца.

Определение давления насыщенного пара вещества на хроматографе Кристалл 2000

Для определения давления насыщенного пара исследуемое соединение добавляют в пустую стеклянную ампулу объемом 15 мл в количестве, на 20-50% превышающее величину, минимально необходимую для существования равновесной жидкой фазы. Ампулу герметизируют и после термостатирования насаживают на полую иглу автоматического парофазного дозатора хроматографа Кристалл 2000, рис. 14. Затем из ампулы последовательно отбирают от 100 до 300 проб паровой фазы одинакового объема (контролируется компьютером) через равные промежутки времени. Пример зависимости высоты хроматографического пика исследуемого вещества от номера дозы для *трет*-бутилацетата приведен на рис. 15.

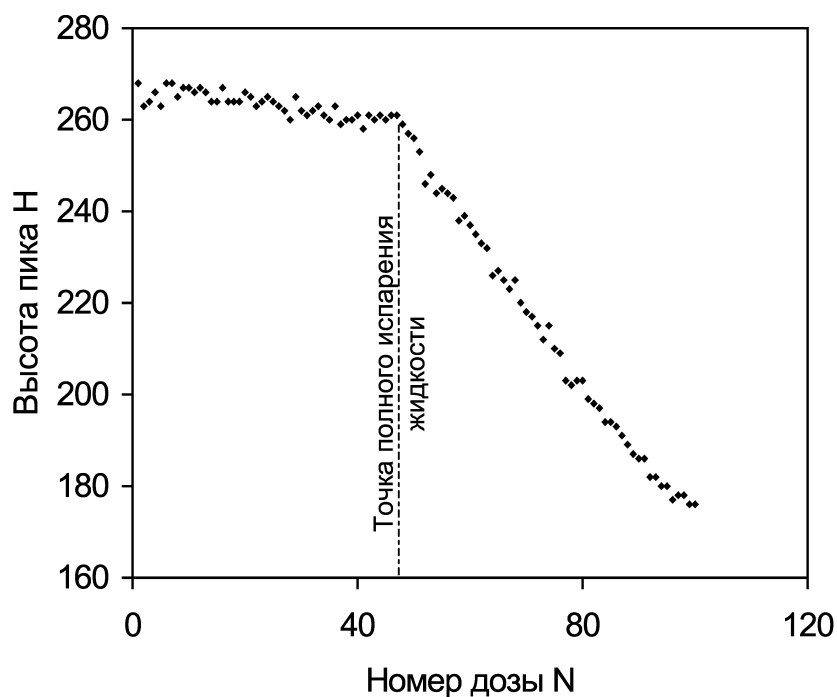


Рис. 15. Зависимость высоты хроматографического пика от номера дозы для паров *трет*-бутилацетата при определении давления его насыщенного пара, $T = 298 \text{ K}$

По положению точки излома на этой зависимости определяли количество доз, необходимое для удаления жидкой фазы в ампуле. Далее рассчитывали среднее значение объемной доли паровой фазы v , отбираемой из ампулы с образцом при каждом дозировании, по следующему уравнению:

$$v = 1 - \exp(\ln(H_{\text{кон}}/H_{\text{нач}}) / N)$$

где $H_{\text{нач}}$ и $H_{\text{кон}}$ – высоты хроматографических пиков для первой и последней точки зависимости высоты хроматографического пика исследуемого вещества от номера дозы после точки полного испарения жидкости, N – количество дозирования после этой точки, $\exp(\ln(H_{\text{кон}}/H_{\text{нач}})/N)$ – средняя степень разбавления паровой фазы в ампуле с образцом за одну дозу.

Полученная величина v позволяет вычислить количество насыщенного пара вещества $V_{\text{нас}}$, пересчитанное на объем чистой жидкости, в объеме ампулы с образцом $V_{\text{амп}}$ по следующему уравнению:

$$V_{\text{нас}} = V_{\text{доб}} / (1 + v N_I)$$

где $V_{\text{доб}}$ – объем жидкого вещества, добавленного в ампулу, N_I – количество точек, снятых до излома зависимости величины H от N . Давление насыщенного пара исследуемого вещества рассчитывается по величине $V_{\text{нас}}$ по уравнению:

$$P_0 = \frac{V_{\text{нас}} RT}{V_M V_{\text{амп}}}$$

где V_M – мольный объем исследуемого вещества. Точность определения величины P_0 составляет $\pm 10\%$.

Работа 6 Определение давления насыщенного пара *n*-октана (на хроматографе Кристалл 2000)

Определите давление насыщенного пара *n*-октана при 298 К. С этой целью в пустую ампулу ($V_{\text{амп}} = 15$ мл) добавьте 3 мкл жидкого *n*-октана. Время термостатирования – 10 мин.

Определение растворимости летучего вещества

Определение этого параметра осуществляется аналогичным образом. При этом долю паровой фазы, отбираемой из ампулы с образцом при каждом дозировании, v , определяют по методике, описанной выше для определения давления насыщенного пара вещества. В стеклянную ампулу объемом 15 мл дозируют заданный объем растворителя и добавляют количество растворяемого вещества, которое выше уровня его растворимости на величину, примерно равную половине его содержания в 14 мл насыщенного пара. Ампулу герметично закрывают, термостатируют и насаживают на полую иглу парофазного автоматического дозатора, рис. 11. Затем производят отбор 100-300 проб пара из этой ампулы. Строят график зависимости высоты хроматографического пика H растворяемого вещества от номера дозы N . При удачном выборе соотношения компонентов полученный график будет похож по форме на зависимость, приведенную на рис. 12.

$$X_{нас} = \frac{1}{n_1 + n_2} \left(n_{01} - \frac{P_0 V}{RT} (1 + v N_1) \right)$$

где $n_1 = n_{01} - P_0 V (1 + v N_1) / (RT)$ - число молей растворяемого вещества в насыщенном растворе, n_2 - число молей растворителя, n_{01} - начальное число молей растворяемого соединения в системе, P_0 - давление насыщенного пара растворяемого соединения, V - объем паровой фазы в ампуле с образцом раствора, N_1 - число доз на графике зависимости величины H от N до точки излома, при которой исчезает отдельная фаза растворяемого соединения в системе и остается гомогенный насыщенный раствор.

Работа 7 Определение растворимости бензола в воде (на хроматографе Кристалл 2000)

Определите растворимость бензола в воде при 298 К. С этой целью в пустую ампулу ($V_{амп} = 15$ мл) добавьте 2 мл дистиллированной воды и 15 мкл жидкого бензола. Время термостатирования – 10 мин.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Руденко Б.А.* Капиллярная хроматография / Б.А. Руденко. – М.: Наука, 1978. – 221 с.
2. *Столяров Б.В.* Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. – Л.: Химия, 1988. – 335 с.
3. Руководство по газовой хроматографии: в 2 т. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. – М.: Мир, 1988. – 508 с.
4. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам: в 2 т. / под ред. О.Микеша. – М.: Мир. 1982. – 396 с.
5. *Винарский В.А.* Хроматография / В.А. Винарский. – Минск: БГУ, 2003. – 170 с.
6. *Гиошон Ж.* Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля / Ж. Гиошон, К. Гийемен – М.: Мир, 1991. – 582 с.