



university

Тюменский  
Индустриальный  
университет

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ФИЛИАЛ ТИУ В Г. ТОБОЛЬСКЕ

## Профессиональный учебный центр

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Методические указания  
к лабораторным работам по дисциплинам*

«Нефтепродукты и продукты нефтехимии»,  
«Первичная переработка нефти и газа»  
«Спецпрактикум»

для слушателей курсов профессионального обучения  
«Лаборант химического анализа»

**Тобольск**

**2017**

**Составители:** И.В.Александрова, к.т.н., доцент  
З.Р. Тушакова, ассистент

© Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Тюменский индустриальный  
университет», 2017

## ВВЕДЕНИЕ

В природных условиях вещества находятся, как правило, в смесях, а продукты синтеза и любых химических реакций, обычно не получают сразу в чистом виде. Сами исходные вещества могут быть довольно сложными по составу. Поэтому разделение смесей на отдельные компоненты и количественная характеристика их состава является весьма распространенной операцией в технике и, прежде всего, в химической технологии. Этим целям и служит хроматографический метод анализа.

Создателем хроматографического метода анализа является русский ученый М.С. Цвет, который в 1903 г. разработал хроматографический метод разделения компонентов красящего вещества зеленых листьев растений - хлорофилла. Изучая пигменты зеленого листа (хлоропласты), он разделял их на колонке, заполненной карбонатом кальция. При промывании колонки петролейным эфиром, наблюдалось разделение исходной смеси на окрашенные зоны в соответствии с различной адсорбцией пигментов на адсорбенте. Цвет назвал этот метод хроматографией, хотя таким способом можно разделять и бесцветные соединения.

К настоящему времени разработано большое количество различных хроматографических методов, отличающихся друг от друга принципом разделения, природой контактирующих фаз, аппаратным оформлением и т.д.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Хроматография - это физико-химический метод разделения веществ, основанный на разделении компонентов между двумя фазами - *подвижной* и *неподвижной*. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (его часто называют *сорбентом*) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза (*элюент*) представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Хроматографический процесс легко представить на качественной основе. Рассмотрим колонку, заполненную гранулированным твердым веществом, через которую протекает поток жидкости. Вещество, растворенное в жидкости, перемещается вместе с нею, но в то же время имеет тенденцию удерживаться на поверхности твердого вещества за счет адсорбции или по другому механизму. Каждая молекула растворенного вещества часть времени находится в подвижной фазе и движется вместе с нею, а часть времени удерживается на поверхности неподвижной фазы. Возможность разделения двух и более таких растворенных веществ обусловлена различием их относительного сродства к обеим фазам, т.е. одно из них больше времени находится в подвижной фазе и поэтому скорее достигает конца колонки, и наоборот.

Хроматографический метод позволяет решать следующие задачи.

1. Разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты; разделение и выделение растительных и животных пигментов; обогащение изотопов, редкоземельных и других веществ.
2. Очистка веществ от примесей.
3. Концентрирование вещества из сильно разбавленных растворов.
4. Определение молекулярной структуры некоторых соединений путем установления связи между сорбируемостью и строением данного веще-

ства.

5. Определение качественного и количественного состава смесей веществ.

Хроматографический метод настолько надежен, что вещество можно считать однородным, если не удастся разделить его этим методом.

### **1.1. Классификация методов хроматографического анализа**

Классификация хроматографических методов довольно обширна и разнообразна в зависимости от признака положенного в ее основу. Следует, однако, иметь в виду, что на практике часто встречаются методы, которые нельзя отнести к одной какой-либо группе. Поэтому рассматриваемая классификация в известной степени условна.

Классификацию хроматографических методов проводят по механизму (принципу) разделения, по способу разделения, по агрегатному состоянию фаз, между которыми происходит процесс разделения, и некоторым другим признакам.

*1.1.1. Классификация по механизму разделения.* В основу этой классификации положена природа процесса разделения.

*Адсорбционная хроматография* основана на явлении *адсорбции*. Адсорбция - это поглощение частиц какого-либо вещества поверхностью другого вещества, приводящее к повышению концентрации поглощаемого вещества на поверхности раздела фаз, по сравнению с концентрацией этого же вещества внутри объема данной фазы. В случае смеси веществ, степень концентрирования компонентов пропорциональна их коэффициентам адсорбции. Различие в коэффициентах определяет различие в концентрациях компонентов на границе раздела фаз. Если одна фаза перемещается относительно другой, то происходит хроматогра-

фическое разделение. Наиболее часто используется адсорбция на границе жидкой и твердой фаз. В этом случае в стеклянной трубке или на поверхности плоской подложки находятся частицы твердого адсорбента, которые омываются соответствующим растворителем, имеющим в растворенном виде анализируемую смесь компонентов. Разделение смеси происходит на поверхности адсорбента.

Аналогичное разделение может происходить также между газовой и твердой фазой. В этом случае растворитель заменен на газ-носитель, который переносит по колонке анализируемую смесь.

*Распределительная хроматография* основана на распределении смеси компонентов между двумя несмешивающимися или ограничено смешивающимися фазами. Распределение происходит в зависимости от растворимости компонента в этих фазах. Количественно процесс распределения характеризуется константой распределения  $K_p$ . В случае перемещения фаз относительно друг друга также происходит хроматографическое разделение. Эффективность разделения компонентов определяется различием в их константах распределения. Часто, в распределительной хроматографии одна фаза является органическим растворителем, а другая водой. Последняя, обычно, закрепляется на твердых гидрофильных носителях. Органический растворитель в таком случае выполняет роль подвижной фазы. В некоторых случаях носитель, пропитанный гидрофобным веществом, насыщают органической фазой, а водную фазу используют как подвижную. Такой способ разделения называется обращенной хроматографией.

Распределительная хроматография может проводиться с использованием подвижной газовой и нелетучей жидкой фазы, которая закреплена на соответствующем твердом носителе. В этом случае более летучие или менее растворимые компоненты быстрее переносятся газом-носителем, бла-

годаря чему и происходит их разделение.

**Ионообменная хроматография** основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Если разделяемые компоненты образуют в растворе ионы, то эти ионы могут электростатически взаимодействовать с ионогенными (то есть несущими заряд) функциональными группами ионообменника. Такое взаимодействие сопровождается ионным обменом. Если компоненты различаются по зарядам их ионов, константам диссоциации ионогенных групп или по размерам ионов, то они будут обладать различным сродством к частицам ионообменника. Все эти факторы влияют на степень распределения компонентов между фазой ионообменника и фазой раствора. Если одна из этих фаз перемещается относительно другой, то вследствие неодинаковой способности к обмену различных ионов, компоненты смеси разделяются. Ионообменную хроматографию проводят в колонках, заполненных ионообменником, подвижной фазой часто служит вода.

**Эксклюзионная хроматография** представляет собой метод разделения молекул, основанный на различии их размеров. В качестве неподвижной фазы в этом виде хроматографии используют частицы, имеющие определенные размеры пор. Подвижной фазой служат водные или органические элюенты. Наиболее простое объяснение механизма распределения в эксклюзионной хроматографии состоит в том, что молекулы анализируемых веществ распределены между неподвижным растворителем в порах сорбента и растворителем, протекающим через слой неподвижной фазы. Молекулы, которые имеют размеры, позволяющие им проникать в поры сорбента при движении вдоль колонки, часть времени теряют на пребывание в порах. Молекулы, имеющие размеры, превышающие размер пор, не проникают в сорбент и вымываются из ко-

лонки со скоростью движения элюента. Молекулы, которые проникают в поры всех размеров, движутся наиболее медленно. В качестве твердой пористой фазы используют обычно гели, которые перед использованием набухают в соответствующем растворителе. Набухшим гелем заполняют хроматографическую колонку, в которой он выполняет роль неподвижной фазы. При медленной фильтрации раствора через колонку происходит распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами и постоянное распределение смеси на компоненты с разными размерами молекул. Вначале элюируются самые большие, затем средние и потом небольшие молекулы.

Поэтому эксклюзионную хроматографию называют также молекулярноситовой. Эксклюзионная хроматография подразделяется на гель-проникающую и гель-фильтрационную. В гель-проникающей хроматографии разделение осуществляется на полимерах, набухающих в органических растворителях; если же полимеры набухают в воде, то обычно говорят о гель-фильтрационном варианте.

**Аффинная хроматография** является наиболее новым методом разделения веществ, основанным на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. Существуют пары веществ, реагирующих в растворах с высокой избирательностью, например антитело и антиген, фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор. Одно из соединений пары фиксируется на твердом, часто полимерном носителе, который помещается в хроматографическую колонку (обычно это соединение называют *лигандом*). При пропускании раствора компонентов через колонку, нужный компонент (второе вещество пары) за счет специфического взаимодействия связывается с аффинным лигандом и удерживается в колонке. После промывки ее десорбирующей жидкостью можно избиратель-



но элюировать этот компонент.

**Другие методы хроматографии.** Существует ряд методов разделения веществ, которые основаны на других принципах, отличных от описанных выше, но их также называют хроматографическими. Так, **хроматография высаливания** основана на зависимости растворимости отдельных компонентов от ионной силы раствора. **Осадочная хроматография** основывается на химической реакции, происходящей в процессе разделения и приводящей к продуктам с различной растворимостью. Для решения некоторых специальных задач разработаны также методы **окислительно-восстановительной хроматографии, электронного обмена и ионного запаздывания, лигандной хроматографии** и др. Следует помнить, что классификация по механизму весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

**1.1.2. Классификация по способу разделения.** Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют **элюентом**, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, - **элюатом**. В элюате тем или иным способом определяют содержание компонентов. Распределение разделяемых веществ в виде отдельных полос (зон) вдоль колонки представляет собой внутреннюю хроматограмму (рис.1). Графическое изображение (часто получаемое с помощью самописца) распределения веществ в элюате называют внешней хроматограммой, или просто хроматограммой.

По способу получения хроматограмм (или иначе по способу разделения) различают фронтальную, вытеснительную и элюентную хромато-

графии.

**Фронтальная хроматография.** При фронтальном анализе в колонку непрерывно вводят раствор разделяемых веществ и следят за появлением фракций отдельных компонентов в растворе. Например, если измерять показатель преломления элюата, то он будет резко возрастать в момент выхода нового компонента. Пусть сорбируемость разделяемых веществ увеличивается в ряду  $A < B < C$ , тогда из колонки сначала будет вытекать чистый растворитель, затем, когда сорбент насытится наименее сорбируемым веществом А, оно появится в элюате.

После насыщения сорбента веществом В, элюат будет содержать оба эти вещества и т.д. (рис. 1, а). Когда же сорбент будет полностью насыщен всеми компонентами смеси, состав элюата совпадет с составом раствора, вводимого в колонку. При фронтальном способе разделения в чистом виде можно выделить лишь одно вещество, да и то не полностью. Однако, внешняя хроматограмма дает представление о числе компонентов в анализируемом растворе.

**Вытеснительная хроматография.** Сначала в колонку вводят небольшое количество раствора разделяемых веществ. Затем через колонку непрерывно пропускают раствор вещества Р (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ (рис. 1, б). По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество С, которое в свою очередь вытесняет вещество В, и т.д. В результате анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения веществ равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом.

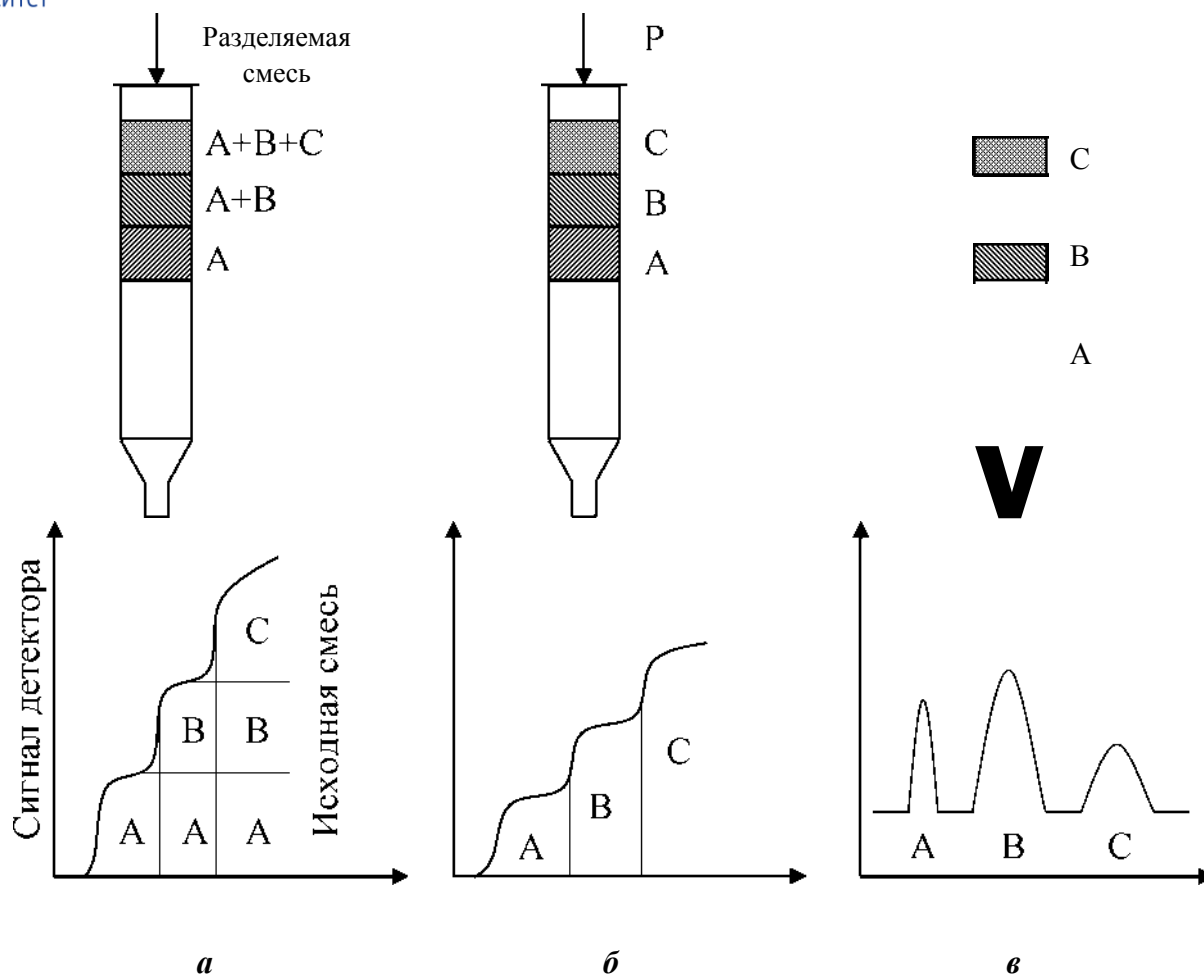


Рис. 1.1. Внутренние и внешние хроматограммы, полученные методом фронтальной (а), вытеснительной (б), элюентной (в) хроматографии (сорбируемость веществ увеличивается в ряду  $A < B < C$ ).

**Элюентная (проявительная) хроматография.** В этом методе, введенная в хроматографическую колонку, разделяемая смесь компонентов элюируется растворителем Р, обладающим меньшей сорбируемостью (т. е. меньшим сродством к неподвижной фазе), чем любое из разделяемых веществ. Продвижение компонентов по колонке происходит очень медленно и требует большого количества элюента (растворителя). Компоненты элюируются в порядке изменения их сродства, а их движение определяется тройным взаимодействием в системе компонент - растворитель - неподвижная фаза. Поэтому зоны отдельных компонентов разделены при



их движении в колонке зонами чистого растворителя. В результате компоненты выходят из колонки в виде полностью разделенных зон, которые называются *пиками* (рис. 1, в). Так как компоненты выходят из колонки раздельно и не загрязняют друг друга, элюентную хроматографию часто используют в аналитических целях, а также в препаративных, когда необходимо четкое разделение.

Существует несколько вариантов этого метода. Если элюирование проводят одним растворителем, то такой вариант называется *простым (изократическим) элюированием*. Его используют при разделении соединений с близким сродством к неподвижной фазе, когда промежутки между зонами компонентов не очень велики. В противном случае потребуется много растворителя для полного элюирования всех компонентов. Чтобы этого избежать используют *ступенчатое элюирование* - последовательное вымывание компонентов из колонки разными растворителями с возрастающей элюирующей способностью каждого последующего. Разновидностью данного метода является также *градиентное элюирование*, когда растворители заменяются не дискретно, а постепенно. Два или более растворителей постепенно смешиваются в смесителе, из которого они непрерывно подаются в колонку. При этом состав элюента в процессе разделения компонентов изменяется по заданному закону. Элюирующая сила подвижной фазы возрастает, в результате чего сокращается время удерживания сильно сорбируемых веществ и улучшается разделение смеси.

**1.1.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз, между которыми происходит разделение.** По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на *газовую* и *жидкостную*. Газовая хроматография включает *газожидкостную* и *газо-*



*т в е р д о ф а з н у ю , жидкостная - ж и д к о с т н о - ж и д к о с т н у ю , ж и д к о с т н о т в е р д о ф а з н у ю и ж и д - к о с т н о - г е л е в у ю .* Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе - неподвижной. В случае если неподвижной фазой является жидкость, то она закрепляется на соответствующем твердом носителе.

### Контрольные вопросы

1. Общая характеристика хроматографического метода разделения веществ. Применение хроматографии.
2. Виды хроматографических методов анализа, принципы разделения веществ, лежащие в их основе.
3. Классификация хроматографических методов по механизму разделения.
4. Принцип метода адсорбционной хроматографии.
5. Принцип метода распределительной хроматографии.
6. Классификация хроматографических методов по способу разделения.
7. Принцип метода фронтальной хроматографии, элюат, элюент, внутренняя хроматограмма.
8. Принцип метода элюентной (проявительной) хроматографии.
9. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз, между которыми происходит разделение.

## 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 каче-



стве 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. 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. 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.



## 2.1. Газотвердофазная хроматография

В газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью ( $10-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 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 сильно-полярных веществ.

Наиболее широко метод газоадсорбционной хроматографии 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 порипаками, используют для разделения гидридов металлов ( $\text{Ge}$ ,  $\text{As}$ ,



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. 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, гидроксил амины 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 - максимально 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 газожидкостной 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 м<sup>2</sup>/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.

### 2.3. Аппаратурное оформление газовой хроматографии

Для проведения газо-хроматографических анализов применяются специальные приборы - газовые хроматографы.

*Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы* предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. Это хроматографы марок ХЛ-3, ЛХМ-8МД, ЛХМ-80, модели лабораторных хроматографов, объединенных общим названием «Цвет-100». В настоящее время разработаны аналитические газовые хроматографы серии «Цвет- 500», «Цвет-500М», «Цвет-2000», «Милихром А02».

Кроме аналитических имеются *промышленные хроматографы* двух типов: автоматические - для контроля производственных процессов (ХТП-63, ХПА-4, ХП-499) и препаративные - для получения чи-



стых веществ (Эталон-1).

Промышленные газовые хроматографы отличаются от лабораторных устройством для автоматического ввода пробы, а также наличием устройства-преобразователя выходного сигнала прибора в форму, удобную для представления оператору. Промышленные хроматографы выполняются в виде двух самостоятельных блоков, один из которых устанавливается в производственном помещении вблизи точки отбора пробы. Второй блок может быть размещен на большом расстоянии от первого на пульте контрольно-измерительных приборов.

Промышленные хроматографы применяются для контроля процессов выделения и очистки (например, в производстве легких бензинов, синтетического каучука, этилового спирта), для контроля реакционных процессов, таких как полимеризация, пиролиз, синтез разнообразных продуктов (например, синтез формалина, аммиака, окиси этилена), для контроля токсических веществ в воздухе промышленных предприятий и т.д.

В настоящее время промышленные газовые хроматографы получили всеобщее признание как основное техническое средство контроля и регулирования технологических процессов химических и нефтехимических предприятий.

**2.3.1. Основные узлы газового хроматографа.** Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 2.1.):

1. Устройство подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз).
2. Баллон с газом-носителем и блок подготовки газа-носителя, включающий в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа.
3. Устройство для ввода пробы и для ее испарения - дозатор-



испаритель.

4. Блок анализатора, включающий в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее.

5. Детектор, преобразующий изменение состава компонентов в электрический сигнал.

6. Регистратор, записывающий результаты хроматографического анализа.

7. Электронный интегратор, автоматически фиксирующий площадь пика и время его выхода; цифropечатающее устройство, дисплей.

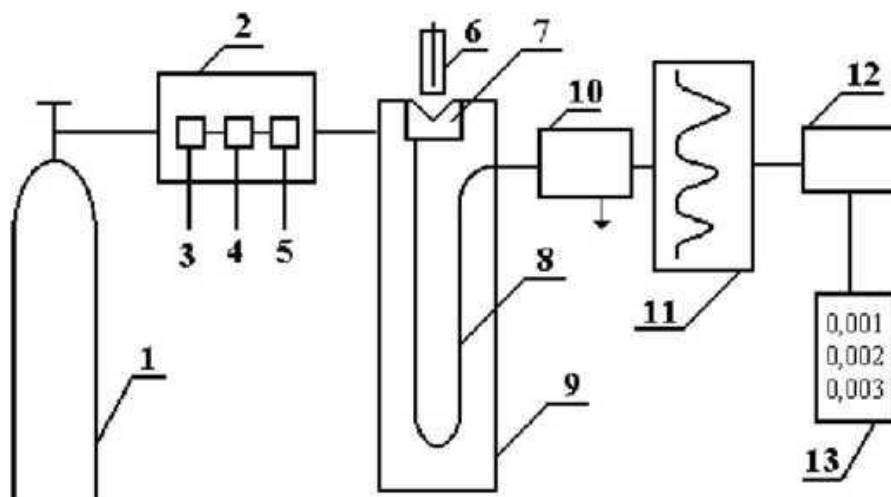


Рис. 2.1. Блок-схема газового хроматографа: 1- баллон со сжатым газом; 2 - блок подготовки газа-носителя; 3 - регулятор расхода газа; 4 - измеритель расхода газа; 5 - фильтр; 6 - микрошприц для введения пробы; 7- испаритель; 8 - хроматографическая колонка; 9 - термостат; 10 - детектор; 11- самописец; 12 - интегратор; 13 – цифropечатающее устройство

Одним из основных 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 тер-



мостойкой резиновой мембраной.

В дозаторе следует поддерживать такую температуру, при которой происходило бы полное и быстрое испарение жидкого образца. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, выпуск газообразных проб часто осуществляют медицинским шприцем. В зависимости от концентрации и числа разделяемых компонентов объем вводимого газообразного образца колеблется от 1 до 10 мл, а объем жидкого образца - от 0,1 до 10 мкл.

Вместе с газом-носителем введенный парообразный образец поступает в колонку, где происходит его сорбция.

Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W - образные колонки длиной от 2 и менее до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок обычно от 3 до 6 мм. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

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 °С при разделении низкокипящих газов.

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 катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой воль-



фрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при постоянных условиях, зависит от состава газа. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом-носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Однако, в целях техники безопасности чаще применяется гелий, теплопроводность которого также достаточно велика. 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, позволяющий обнаруживать до 10 г. В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Недостатком данного детектора является то, что он применим только для анализа органических веществ, а к неорганическим, таким как аммиак, сероводород, кислород, азот, оксид серы, оксид углерода и т.д., чувствительность детектора резко падает.

Таблица 2.1

Сравнительные характеристики хроматографических детекторов

Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности детектора
Катарометр	$10^{-12}$ г/мл	$10^5$
Пламенно-ионизационный	$10^{-12}$ г/с	$10^7$
Электронного захвата	$10^{-14}$ г/мл	$10^4$
Термоионный	$10^{-15}$ г/с	$10^3$
ИК-спектрометр	>1 мкг	$10^3$
Масс-спектрометр	$10^{-14}$ - $10^{-15}$ г	$10^4$



Очень высокой чувствительностью обладает аргонный детектор, ионизация в котором происходит при столкновении молекул определяемого вещества с метастабильными атомами аргона, образующимися под действием радиоактивного Р-излучения.

В термоионном детекторе в пламя горелки вводят соли щелочных металлов. При попадании в такое пламя соединений фосфора появляется ионный ток, пропорциональный содержанию атомов фосфора. Это селективный фосфорный детектор высокой чувствительности.

Известны другие типы детекторов: термохимические, пламенно-фотометрические, микрокулометрические, ультразвуковые и т.д.

### Контрольные вопросы

1. Роль подвижной фазы в газовой хроматографии.
2. Способы ввода пробы анализируемой смеси веществ в хроматографическую установку в газовой хроматографии?
3. Практическое значение газовой хроматографии.
4. Области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии.
5. Требования, предъявляемые к адсорбентам и растворителям. Устройство дозаторов.
6. Требования, предъявляемые к жидкой фазе в газожидкостной хроматографии. Какие вещества используют в качестве жидкой фазы? В качестве твердого носителя?
7. В каком хроматографическом методе основной фактор, определяющий удерживание компонента - растворение в неподвижной фазе?
8. Назовите три способа детектирования в газовой хроматографии.
9. Роль каждого из основных узлов в газовом хроматографе.



### **3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

#### **Лабораторная работа №1**

#### **Определение CO и CO<sub>2</sub> в пробах легких газообразных углеводородов методом газовой хроматографии**

Метод предназначен для измерения объемных концентраций диоксида углерода, оксида углерода в пробах легких газообразных углеводородов.

Интервал измеряемых концентраций 0,5-100 % об.

Метод основан на газохроматографическом разделении смеси газов в газоадсорбционном варианте.

Концентрацию диоксида, оксида углерода вычисляют методом внутренней нормализации.

#### **Аппаратура, реактивы и материалы**

Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл»

Детектор по теплопроводности (ДТП)

Испаритель насадочный

Термостат колонок

Колонка насадочная в соответствии с ГОСТ 10679

Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик»

Специализированное ПО «Хроматэк Диоксид углерода»

Генератор водорода

#### **Подготовка пробы**

Пробу газа, выдержанную при температуре помещения лаборатории не менее 1 ч, отбирают в резиновую камеру.

#### **Проведение анализа**

Включение и настройку хроматографа, установку заданных параметров проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору. Подсоединяют резиновую камеру с пробой газа к узлу ввода пробы – крану – дозатору. При





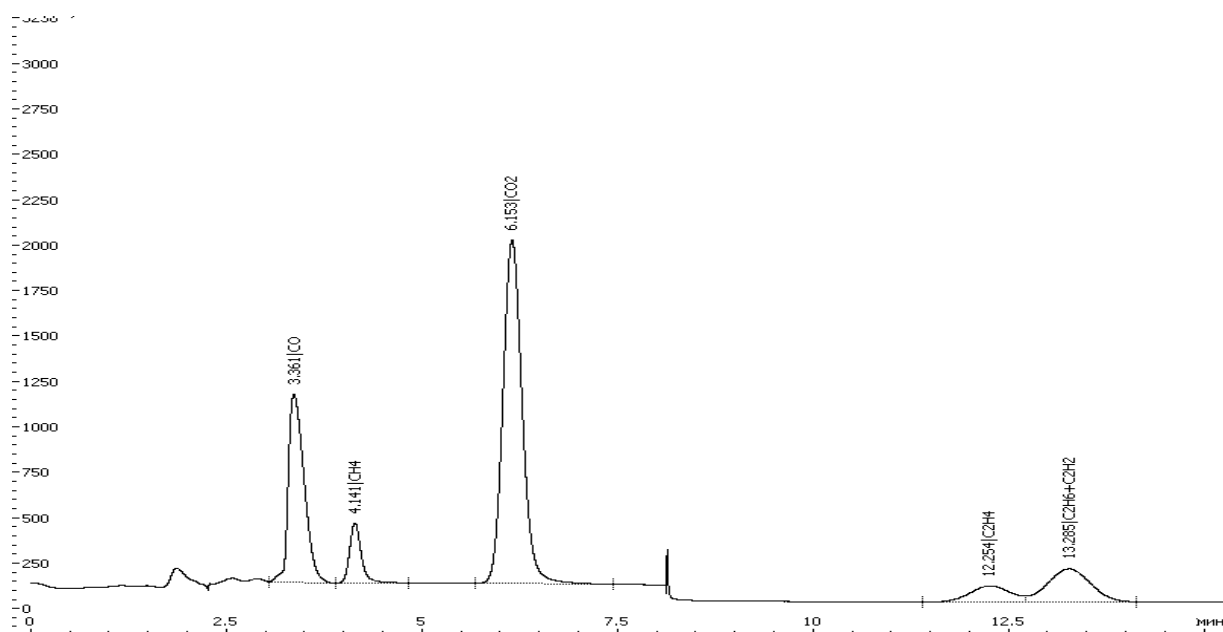
наличии на панели хроматографа сигнала «готовность», переключают рукоятку крана-дозатора в положение «анализ», нажимают кнопку «старт» на панели хроматографа.

Анализ проводят при рабочих условиях, указанных ниже.

### Условия анализа

Длина колонки, м	2
Диаметр колонки, мм, внутренний/внешний	3/4
Сорбент	Хромосорб РАW 60/80 mesh
Неподвижная жидкая фаза	30% OV-101
Температура колонки, °С	40
Температура испарителя, °С	100
Температура детектора, °С	160
Газ-носитель	водород
Расход газа - носителя, мл/мин	30
Продолжительность анализа, мин	15

После завершения регистрации хроматограммы осуществляют расчет значений объемной доли (%) диоксида, оксида углерода в пробе анализируемого газа с помощью программного обеспечения.





Расчет по компонентам

Вре- мя, мин	Компонент	Группа	Пло- щадь	Высо- та	Концентра- ция	Ед. концен- трации	Детек- тор
3.361	окись угле- рода		60.734	30.624	21.216	% об.	ДТП-1
4.141	метан		16.491	5.967	5.761	% об.	ДТП-1
5.153	двуокись уг- лерода		166.065	55.105	58.014	% об.	ДТП-1
12.254	этилен		8.631	2.169	3.015	% об.	ДТП-1
13.285	этан+ацетил ен		34.351	6.545	11.957	% об.	ДТП-1

Рис. 3.1. Пример хроматограммы и расчета концентраций CO и CO<sub>2</sub> в анализируемой пробе газа

Анализ пробы газа проводят дважды. За результат измерения объемной доли CO и CO<sub>2</sub> в анализируемой пробе газа принимают среднее арифметическое значение из двух последовательных нормализованных значений и округляют до десятичного знака.

Обосновывают полученный результат.

## Лабораторная работа №2

### Определение углеводородного состава сжиженных газов методом газовой хроматографии

Метод предназначен для измерения углеводородного состава сжиженных под давлением легких углеводородов с температурой кипения от -50 до 0 °С, массовая доля которых 0,01 % и выше. Основными компонентами сжиженных углеводородных газов (СУГ) являются пропан и бутан, в виде примесей в них содержатся более легкие углеводороды (метан и этан) и более тяжелые (пентан). Все перечисленные компоненты являются предельными углеводородами. В состав СУГ могут входить также непредельные углеводороды: этилен, пропилен, бутилен. Бутан-бутилены



могут присутствовать в виде изомерных соединений (изобутана и изобутилена).

Метод основан на газохроматографическом разделении углеводородов, входящих в состав сжиженных газов, в газоадсорбционном варианте.

Объемную долю индивидуального углеводорода в пробе СУГ вычисляют методом абсолютной градуировки.

#### **Аппаратура, реактивы и материалы:**

Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл»

Детектор по теплопроводности (ДТП)

Испаритель насадочный

Термостат колонок

Колонка насадочная в соответствии с ГОСТ 10679

Аттестованные газовые смеси для градуировки

Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик»

Специализированное ПО «Хроматэк Диоксид углерода»

Генератор водорода

Шприц хроматографический, 1 мл

#### **Подготовка пробы**

Пробу сжиженных углеводородных газов, выдержанную при температуре помещения лаборатории не менее 1 ч, отбирают в хроматографический шприц.

#### **Проведение анализа**

Включение и настройку хроматографа, установку заданных параметров проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору, с учетом состава СУГ. При наличии на панели хроматографа сигнала «готовность», быстро вводят (не более 2 с) пробу шприцем в испаритель, прокалывая иглой мембрану узла ввода пробы разовым движением штока. Нажимают кнопку



«старт» на панели хроматографа.

Анализ проводят при рабочих условиях, указанных ниже.

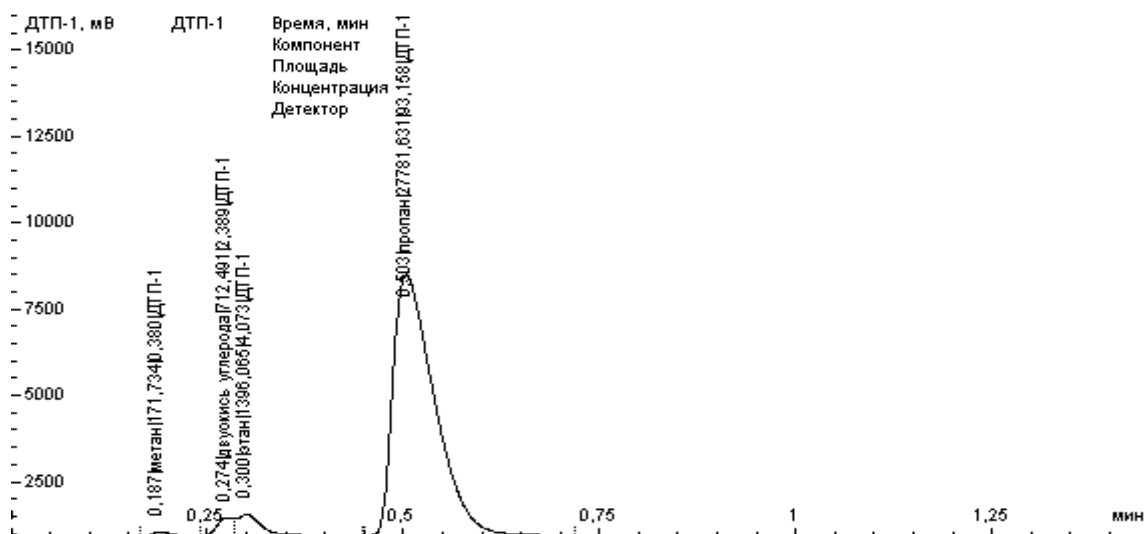
### Условия анализа

Длина колонки, м	1
Диаметр колонки, мм, внутренний/внешний	3/4
Сорбент	Хромосорб РАW 60/80 mesh
Неподвижная жидкая фаза	30% OV-101
Температура колонки, °С	30
Температура испарителя, °С	150
Температура детектора, °С	220
Газ-носитель	водород
Расход газа - носителя, мл/мин	10
Объем пробы, мкл	1000
Продолжительность анализа, мин	15

После завершения регистрации хроматограммы осуществляют расчет значений объемной доли компонентов СУГ с помощью программного обеспечения.

Анализ пробы СУГ проводят дважды. За результат измерения объемной доли компонентов в анализируемой пробе СУГ принимают среднее арифметическое значение из двух последовательных значений и округляют до десятичного знака.

Делают вывод о качественном и количественном составе СУГ.



### Расчет по компонентам

Вре- мя, мин	Компо- нент	Груп- па	Пло- щадь	Высота	Концентра- ция	Ед. концен- трации	Детек- тор
0.187	метан		171.734	127.624	0.380	% об.	ДТП-1
0.274	двуокись углерода		712.491	526.967	2.389	% об.	ДТП-1
0.300	этан		1396.065	613.105	4.073	% об.	ДТП-1
0.503	пропан		27781.63 1	7576.16 9	93.158	% об.	ДТП-1

Рис. 3.2. Пример хроматограммы и расчета компонентного состава СУГ

## Лабораторная работа №3

### Определение концентрации ароматических углеводородов методом газовой хроматографии

Метод предназначен для измерения массовых концентраций бензола, толуола, о-, м- и п-ксилолов, стирола в пробе нефтяного ксилола. Интервал измеряемых концентраций 0,5 – 100 % об.

Сущность метода заключается в хроматографическом разделении смеси ароматических углеводородов по числу атомов углерода на полярной неподвижной фазе.



Объемную долю компонентов смеси вычисляют методом абсолютной градуировки.

### **Аппаратура, реактивы и материалы:**

Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл»

Детектор по теплопроводности (ДТП)

Испаритель насадочный

Термостат колонок

Колонка насадочная в соответствии с ГОСТ 10679

Аттестованные газовые смеси для градуировки

Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик»

Специализированное ПО «Хроматэк Диоксид углерода»

Генератор водорода

Шприц хроматографический, 10 мкл

### **Подготовка пробы**

Пробу смеси ароматических углеводородов, выдержанную при температуре помещения лаборатории не менее 1 ч, отбирают в хроматографический шприц.

### **Проведение анализа**

Включение и настройку хроматографа, установку заданных параметров проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

При наличии на панели хроматографа сигнала «готовность», быстро вводят (не более 2 с) пробу шприцем в испаритель, прокалывая иглой мембрану узла ввода пробы разовым движением штока. Нажимают кнопку «старт» на панели хроматографа.

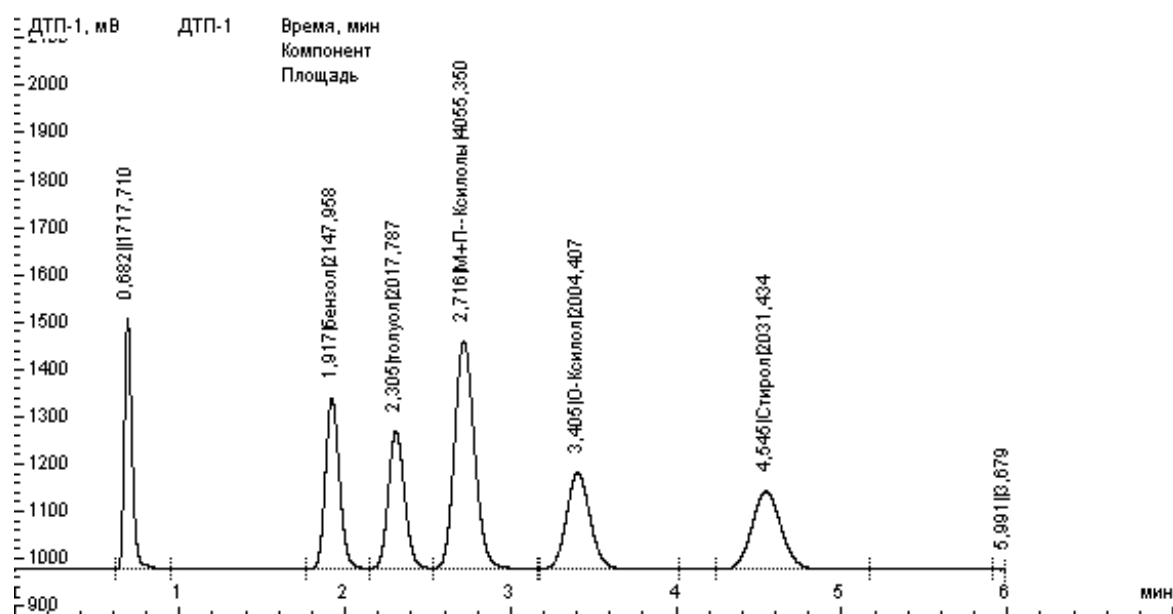
### **Условия анализа**

Длина колонки, м	3
Диаметр колонки, мм, внутренний/внешний	3/4
Сорбент	Хромосорб РАW 80/100 mesh



Неподвижная жидкая фаза	30% OV-275
Температура колонки, °С	160
Температура испарителя, °С	180
Температура детектора, °С	180
Газ-носитель	водород
Расход газа - носителя, мл/мин	20
Объем пробы, мкл	8
Продолжительность анализа, мин	6

После завершения регистрации хроматограммы осуществляют расчет значений объемной доли (%) компонентов смеси с помощью программного обеспечения.



Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
1.917	бензол	2147.958	16.7	%об.	ДТП-1
2.305	толуол	2017.787	16.5	%об.	ДТП-1
2.716	М+П-- Ксилолы	4055.350	16.5	%об.	ДТП-1
3.405	О-Ксилол	2004.407	16.7	%об.	ДТП-1
4.545	Стирол	2031.434	17.2	%об.	ДТП-1

Рис. 3.3. Пример хроматограммы и расчета компонентного состава смеси ароматических углеводородов



Анализ пробы смеси ароматических углеводородов проводят дважды. За результат измерения объемной доли (%) компонентов в анализируемой пробе смеси принимают среднее арифметическое значение из двух последовательных значений и округляют до десятичного знака.

Делают вывод о качественном и количественном составе смеси.





## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Владимиров А.И., Щелкунов В.А., Круглов С.А. Основные процессы и аппараты нефтегазопереработки: Учебное пособие для вузов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 227 с.
2. Технология переработки нефти: Учебное пособие для вузов. Ч.1 . Первичная переработка нефти/ Под ред. О.Ф. Глаголевой, В.М. Капустина. - М.: Химия; М.: КолосС, 2006. - 400 с.
3. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, И. А. Востров, С. В. Федоров и др. - Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2002. - 384 с.
5. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: Учебник для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2002. - 494 с.
6. Отто М. Современные методы аналитической химии. -2-е изд., испр. М.: Техносфера, 2006. - 416 с.
7. ГОСТ 10679-76. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава.
8. ГОСТ Р 54484-2011. Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава.
9. ГОСТ Р 51941-2002. Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов.



## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
1	Теоретические основы метода	4
1.1.	Классификация методов хроматографического анализа	5
	Контрольные вопросы	13
2	Газовая хроматография	13
2.1.	Газотвердофазная хроматография	15
2.2.	Газожидкостная хроматография	16
2.3.	Аппаратурное оформление газового хроматографа	18
	Контрольные вопросы	23
3.	Экспериментальная часть	24
	Лабораторная работа №1. Определение CO и CO <sub>2</sub> в пробах легких газообразных углеводородов методом газовой хромато- графии	24
	Лабораторная работа №2. Определение углеводородного состава сжиженных газов методом газовой хроматографии	26
	Лабораторная работа №3. Определение концентрации аромати- ческих углеводородов методом газовой хроматографии	29
	Список литературы	33



university

Тюменский  
Индустриальный  
университет

Филиал ТИУ в г. Тобольске  
ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ УЧЕБНЫЙ ЦЕНТР

СИБУР

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания

к лабораторным работам по дисциплинам

«Нефтепродукты и продукты нефтехимии»,

«Первичная переработка нефти и газа»

«Спецпрактикум»

для слушателей курсов профессионального обучения

«Лаборант химического анализа»

Составители: И.В.Александрова, к.т.н., доцент

З.Р. Тушакова, ассистент

Подписано в печать \_\_\_\_\_ 2012 г. Формат 60x90 1/16. Бумага газетная.

Тираж 35 экз. Заказ №

Библиотечно-издательский комплекс  
государственного образовательного учреждения  
высшего образования

«Тюменский индустриальный университет»

625039, Тюмень, ул. Володарского, 38

Типография библиотечно-издательского комплекса

625039, Тюмень, ул. Киевская, 52