

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической химии

Хроматографические методы анализа

Методические указания по разделу курса
«Аналитическая химия и физико-химические
методы анализа» для студентов
химико-технологических специальностей

Минск 2002

УДК 543

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета.

Составители: А. Е. Соколовский,
Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко,
Е. В. Радион

Под редакцией Е. В. Радион

Рецензент доцент кафедры общей
и неорганической химии Т. Л. Залевская

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2002 год. Поз. 2.

Для студентов химико-технологических специальностей.

© Белорусский государственный
технологический университет,
2002

© Составление. А. Е. Соколовский,
Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко,
Е. В. Радион,
2002

ВВЕДЕНИЕ

Хроматографические методы широко применяются в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смесей газообразных, жидких и твердых веществ, для препаративного выделения соединений и изучения физико-химических свойств газов и растворов.

В нефтехимической и газовой промышленности на долю хроматографии приходится 90 % всех выполняемых анализов. На предприятиях органического синтеза контроль качества сырья, полупродуктов и продуктов производства осуществляется преимущественно с использованием хроматографических методов анализа (до 50 %). Газовая хроматография используется в биологии и медицине, технологии переработки древесины, лесохимии и пищевой промышленности и др. областях. Около 30 % анализов по контролю состояния окружающей среды (загазованность воздуха, анализ сточных вод и др.) выполняется газохроматографическими методами.

Настоящие методические указания содержат основные сведения о теории и практике хроматографических методов, которые помогут студентам подготовиться к сдаче допуска и коллоквиума по этой теме. В помощь студентам при выполнении анализа конкретных смесей веществ методом газожидкостной хроматографии в методических указаниях приведены основные этапы выполнения типовых лабораторных работ по качественному и количественному анализу. Изложенный в методических указаниях материал позволяет выполнить как лабораторные работы, так и индивидуальные зачётные работы.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Сущность и особенности хроматографических методов анализа

Хроматография – это динамический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Подвижной фазой может служить жидкость или газ, протекающие под давлением через слой неподвижной фазы.

Неподвижная фаза (сорбент) представляет собой твёрдое пористое вещество с развитой поверхностью или плёнку жидкости, нанесённую на поверхность твёрдого инертного носителя.

При хроматографировании вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество сорбируется, а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы – десорбируется. 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.

Если хроматографируется смесь веществ, то скорость перемещения каждого из них различна из-за разного сродства к сорбенту, в результате чего вещества разделяются: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвигаются дальше.

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).

1.2. Классификация хроматографических методов анализа

Хроматографические методы анализа настолько разнообразны, что единой классификации их не существует. Чаще всего используют несколько классификаций, в основу которых положены следующие признаки:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз,
- механизм взаимодействия вещества с сорбентом,

- техника выполнения анализа (способ оформления процесса),
- способ хроматографирования (способ продвижения вещества через колонку),
- цель хроматографирования.

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают газовую хроматографию (подвижная фаза – газ или пар) и жидкостную хроматографию (подвижная фаза – жидкость).

По механизму взаимодействия вещества с сорбентом различают следующие виды хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, комплексообразовательная и др.

В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографию. В **колоночной хроматографии** процесс разделения ведут в колонках, заполненных сорбентом. **Плоскостная хроматография** включает в себя две разновидности: хроматографию на бумаге и тонкослойную хроматографию на пластинках.

В зависимости от способа хроматографирования различают следующие виды хроматографии:

- элюентная (проявительная) хроматография;
- вытеснительная хроматография;
- фронтальная хроматография.

Чаще всего используется **проявительный способ хроматографирования**. Он заключается в том, что в непрерывный поток подвижной фазы (элюента) вводят смесь веществ, которые сорбируются лучше элюента. По мере движения элюента через колонку с сорбированными веществами они перемещаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью и, наконец, выходят из неё отдельными зонами, разделёнными элюентом.

Вытеснительный способ хроматографирования заключается в том, что в поток подвижной фазы вводят смесь веществ, а затем начинают непрерывно пропускать поток вещества-вытеснителя, которое сорбируется сильнее всех остальных веществ. По мере того, как вытеснитель продвигается по колонке, он постепенно вытесняет из неё (десорбирует) сорбированные компоненты смеси в порядке увеличения их сорбционной способности.

Фронтальный способ хроматографирования заключается в том, что анализируемую смесь веществ непрерывно пропускают через слой сорбента. По мере заполнения колонки веществами они начинают выходить в порядке увеличения их сорбционной способности.

По цели проведения хроматографического процесса различают следующие виды хроматографии: **аналитическую хроматографию** – самостоятельный метод разделения, качественного и количественного анализа веществ; **препаративную хроматографию** для выделения чистых веществ из смеси.

1.3. Аналитические возможности хроматографических методов

Хроматография – наиболее распространённый, надёжный и универсальный метод разделения самых разнообразных смесей. Преимущества хроматографии перед другими методами разделения состоят в высокой разделяющей способности и возможности разделения небольших количеств веществ. Являясь высокоэффективным и высокоселективным методом, препаративная хроматография незаменима при разделении сложных объектов, содержащих множество индивидуальных веществ с близкими физико-химическими характеристиками (нефть, лекарственные препараты, вещества растительного происхождения, кровь и т. д.). Так, в препаративных целях для очистки химических веществ либо выделения индивидуальных соединений широко используется газовая хроматография. Для разделения ионов (в особенности редкоземельных элементов) используют ионообменную хроматографию, основанную на различной способности ионов в растворе к обмену с ионитом.

Хроматография является важным методом идентификации и определения веществ. Современными хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Выбор конкретных условий проведения хроматографического анализа определяется природой и составом анализируемого объекта. Методы газовой хроматографии, включающие газоадсорбционную и газожидкостную, позволяют анализировать летучие термостабильные вещества с молекулярной массой меньше 400 независимо от их агрегатного состояния. Так, газоадсорбционную хроматографию широко используют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп. Газожидкостная хроматография незаменима в нефтехимии, определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов и т.д.

Жидкостная хроматография в различных вариантах – это метод разделения и анализа многокомпонентных смесей нелетучих веществ

в растворах. Жидкостная хроматография применима для более широкого круга веществ чем газовая, так как большинство соединений не обладает летучестью и термостабильностью.

Следует особо отметить экспрессность хроматографического разделения смесей. Так, при использовании современной безинерционной детектирующей и регистрирующей аппаратуры разделение нескольких компонентов можно осуществить за минуты и даже секунды.

Хроматографические методы определения обладают высокой чувствительностью (до 10^{-8} %) и точностью (до 0.5%).

2. МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод газовой хроматографии получил наибольшее распространение, поскольку для него наиболее полно разработаны теория и аппаратное оформление.

Газовая хроматография – это гибридный метод, позволяющий одновременно проводить и разделение, и определение компонентов смеси.

В качестве подвижной фазы (газа-носителя) используют газы, их смеси или соединения, находящиеся в условиях разделения в газообразном или парообразном состоянии.

В качестве неподвижной фазы используют твёрдые сорбенты (**газоадсорбционная хроматография**) или жидкость, нанесённую тонким слоем на поверхность инертного носителя (**газожидкостная хроматография**).

Достоинства газовой хроматографии:

- возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;
- возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твёрдых тел;
- высокая чёткость разделения и быстрота процесса;
- возможность исследования микропроб и автоматической записи результатов;
- возможность анализа широкого круга объектов – от лёгких газов до высокомолекулярных органических соединений;
- возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе.

2.1. Газоадсорбционная хроматография

В газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) разделение анализируемых компонентов основано на различном сродстве их к твёрдому адсорбенту. При хроматографировании многократно повторяется процесс адсорбции разделяемых компонентов зёрнами адсорбента и их десорбции в подвижную газообразную фазу.

Селективность адсорбента определяется характером и прочностью взаимодействий разделяемых веществ с поверхностью адсорбента. В этой связи для разделения полярных соединений используются адсорбенты с пониженной адсорбционной активностью, а для разделения неполярных веществ – адсорбенты с высокой адсорбционной способностью.

Типы адсорбентов:

- **неспецифические неполярные** адсорбенты, на поверхности которых нет каких-либо функциональных групп и ионов;
- **специфические** адсорбенты, имеющие на поверхности **положительные заряды**;
- **специфические** адсорбенты, имеющие на поверхности связи или группы атомов с повышенной **электронной плотностью**.

Достоинством ГАХ является высокая разделительная способность при анализе смесей газов и паров низкокипящих веществ. Высокая термическая устойчивость и нелетучесть адсорбентов позволяет анализировать высококипящие соединения без снижения чувствительности детекторов. Для ГАХ характерна более высокая скорость массообменных процессов по сравнению с газожидкостной хроматографией, что сокращает время выполнения анализов.

К недостаткам ГАХ относится неоднородность поверхности адсорбентов, их химическая и каталитическая активность, повышенная адсорбционная активность, а также нелинейность изотермы адсорбции.

2.2. Газожидкостная хроматография

В основе газожидкостной хроматографии (ГЖХ) лежит явление селективной абсорбции (растворения) компонентов смеси неподвижной жидкой фазой – абсорбентом.

Неподвижную жидкую фазу в виде плёнки наносят на внутренние стенки капиллярной колонки или на зёрна твёрдого носителя, которым заполняется насадочная колонка.

Для разделения компонентов смеси решающее значение имеют силы взаимодействия молекул газа или пара хроматографируемого вещества с молекулами абсорбента. Эти силы зависят от структуры и свойств молекул как неподвижной жидкой фазы, так и анализируемых веществ.

Метод ГЖХ имеет более широкие аналитические возможности по сравнению с ГАХ, т. к. избирательность растворения газов в плёнке жидкости гораздо больше, чем различие в их адсорбционных свойствах. Существенным преимуществом ГЖХ перед ГАХ является то, что изотерма абсорбции линейна в более широком интервале концентраций, чем изотерма адсорбции.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ

3.1. Основные теоретические подходы

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размывания хроматографических зон. Чаще всего для этого используют следующие подходы:

- теорию теоретических тарелок;
- кинетическую теорию.

Теория теоретических тарелок строится на предположении, что колонка разбита на небольшие участки – тарелки. Это узкие слои колонки, в которых устанавливается равновесие распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами.

Кинетическая теория связывает эффективность разделения с процессами диффузии вещества в колонке за счёт движения потока газа–носителя. Вещество при движении вдоль колонки находится то в подвижной фазе, то в неподвижной, т. е. процесс хроматографирования носит ступенчатый характер. От соотношения времени, проводимого веществом в обеих фазах, зависит скорость его продвижения по колонке.

3.2. Связь формы хроматографического пика с характером изотермы сорбции

Хроматограмма отражает статистическое поведение множества молекул. Из-за случайного стечения обстоятельств одни молекулы могут продвигаться с несколько большими, а другие – с меньшими скоростями, поэтому наблюдаются отклонения от среднего значения

скорости движения в ту и другую сторону. Форма пика отражает поведение усреднённой молекулы и имеет вид кривой распределения Гаусса.

На практике пики не всегда симметричны. Форма пика связана с характером изотермы сорбции, т. е. зависимостью концентрации вещества в подвижной фазе от его концентрации в неподвижной фазе при равновесии. На рис. 1 приведены различные варианты зависимости формы пика от характера изотермы адсорбции.

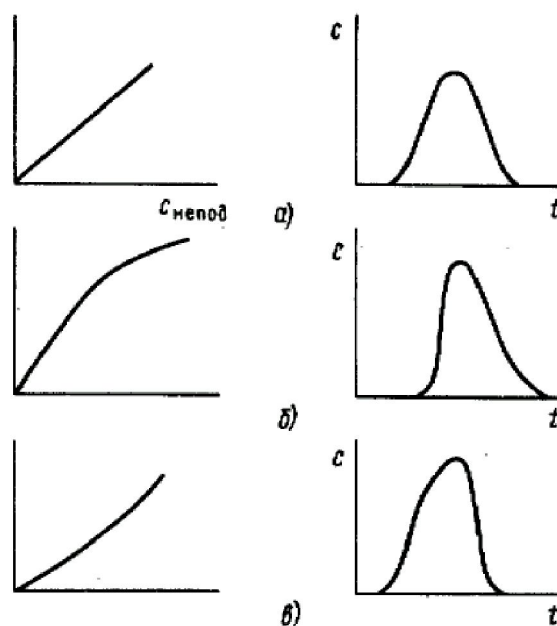


Рис. 1. Зависимость формы хроматографических пиков от вида изотермы сорбции

Для получения симметричного пика изотерма должна быть прямолинейной. (рис. 1а).

Если изотерма выпуклая, то наблюдается размывание пика перед максимумом (размывание фронта) (рис. 1б), если вогнутая – после максимума (появление «хвоста») (рис. 1в).

3.3. Параметры хроматографических пиков

Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени (ось абсцисс). Типичная хроматограмма приведена на рис. 2.

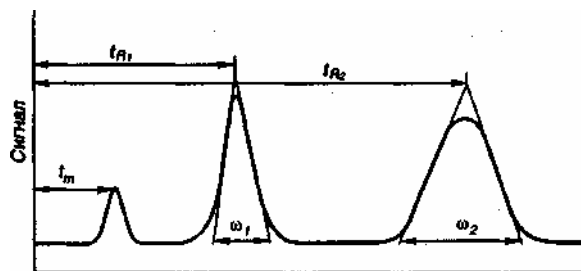


Рис. 2. Хроматограмма смеси двух веществ

3.3.1. Абсолютные параметры удерживания

Эти параметры могут быть использованы для идентификации соединений (качественный анализ) только при проведении анализа в строго определённых условиях.

Каждый пик на хроматограмме характеризуется тремя **основными параметрами** (рис. 2):

1. Время удерживания (t_R) – это время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика. Оно зависит от природы вещества и является качественной характеристикой.
2. Ширина пика у основания (ω) – равна основанию треугольника, образованного касательными к правой и левой ветвям пика.
3. Высота (h) или площадь (S) пика:

$$S = \frac{1}{2} \omega \cdot h \quad (1)$$

Высота и площадь пика зависят от количества вещества и являются количественными характеристиками.

Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s):

$$t_R = t_m + t_s \quad (2)$$

Значение t_m («мёртвое время») фактически равно времени прохождения через ту же колонку подвижной фазы или несорбируемого вещества.

С параметром t_R связан индекс удерживания R :

$$R = t_m / t_R \quad (3)$$

Для характеристики хроматографического пика используют также удерживаемый объём (V_R) – объём газа-носителя, вышедшего из колонки за время удерживания данного компонента:

$$V_R = F t_R, \quad (4)$$

где F – объёмная скорость потока подвижной фазы ($\text{см}^3/\text{с}$ или $\text{мл}/\text{мин}$).

3.3.2. Приведённые параметры удерживания

Для сопоставления хроматографических данных с литературными или данными, полученными в других условиях, на практике обычно используют приведённое время удерживания (t'_R):

$$t'_R = t_R - t_m \quad (5)$$

Приведённый объём удерживания (V'_R) учитывает время прохождения через колонку подвижной фазы или несорбируемого компонента:

$$V'_R = V_R - V_m \quad (6)$$

3.4. Оценка эффективности хроматографического разделения

Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением (R_s). Полнота разрешения и правильность определения зависят от того, насколько пики отделены друг от друга. Пики не должны перекрываться, в то же время расстояние между ними не должно быть большим, так как это неоправданно замедляет анализ.

Разрешение рассчитывают по параметрам хроматографических пиков, используя выражение:

$$R_s = (t_{R1} - t_{R2})^2 / (\omega_1 + \omega_2) \quad (7)$$

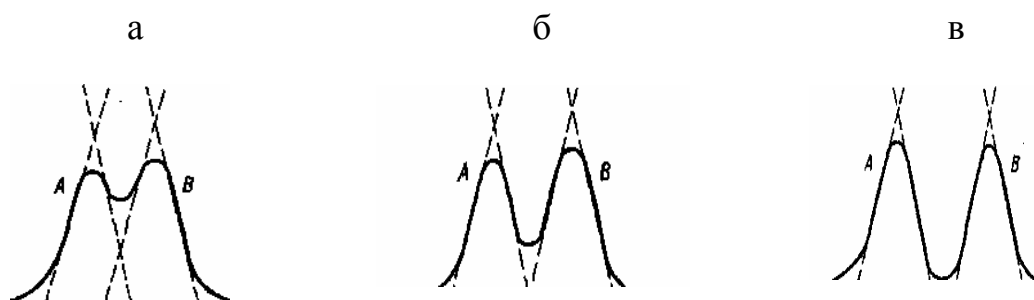


Рис. 3. Схема разрешения двух пиков

На рис. 3 приведены пики веществ А и В при разном разрешении:

- при $R_s = 0,75$ (рис. 3а) разделение практически не произошло;

- при $R_s=1,0$ (рис. 3б) произошло частичное разделение;
- при $R_s=1,5$ (рис. 3в) можно считать, что оба вещества разделены полностью.

Значение $R_s=1,5$ является оптимальным только для симметричных пиков. Если пики асимметричны (имеют фронт или хвост), то оптимальное значение R_s будет больше.

По хроматограмме можно оценить также эффективность хроматографической колонки. Количественно она выражается числом теоретических тарелок (N) или высотой, эквивалентной теоретической тарелке (H). Число теоретических тарелок и ВЭТТ связаны соотношением:

$$H=L/N, \quad (8)$$

где L – длина колонки.

Из экспериментальных данных рассчитывают N по формуле:

$$N=16(t_R/\omega)^2 \quad (9)$$

Значения времени удерживания (t_R) и ширины пика (ω) должны быть выражены в одних единицах: либо времени, либо длины.

4. АППАРАТУРА ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

4.1. Принципиальная схема газового хроматографа.

Назначение основных узлов

Блок-схема аналитического лабораторного газового хроматографа представлена на рис. 4.

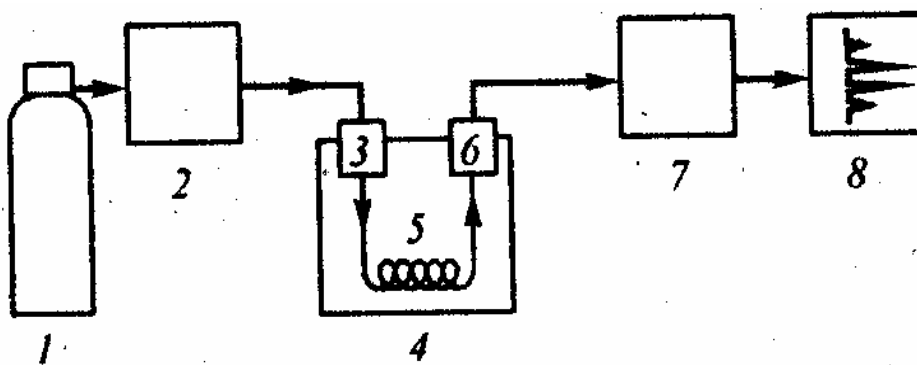


Рис. 4. Блок-схема газового хроматографа

1 — баллон с газом-носителем, 2 — блок подготовки газов, 3 — устройство для ввода пробы, 4 — термостат, 5 — хроматографическая колонка, 6 — детектор, 7 — усилитель, 8 — регистратор.

Блок подготовки газов (2) служит для регулировки и поддержания постоянного расхода газа-носителя.

Устройство для ввода пробы (3) позволяет вводить в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определённое количество анализируемой смеси в газообразном состоянии. Оно включает **испаритель** и **дозировующее устройство**.

Поток газа-носителя вносит анализируемую пробу в **колонку (5)**, где осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты.

Последние в смеси с газом-носителем подаются в **детектор (6)**, который преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств смеси компонент–газ-носитель по сравнению с чистым газом-носителем в электрический сигнал. Детектор с соответствующим **блоком питания** составляет **систему детектирования**.

Требуемые температурные режимы испарителя, колонки и детектора достигаются помещением их в соответствующие **термостаты**, управляемые **терморегулятором**. Если необходимо повышать температуру колонки в процессе анализа, используют **программатор температуры**. Термостаты и терморегулятор с программатором составляют **систему термостатирования**, в которую также входит **устройство для измерения температуры**.

Сигнал детектора, преобразованный **усилителем**, записывается в виде хроматограммы **регистратором**.

Часто в схему включают **электронный интегратор** или **компьютер** для обработки данных.

4.2. Устройства для ввода пробы

Испаритель – это нагреваемый до определённой температуры металлический блок с каналом для ввода и испарения жидкой пробы. В канал подаётся поток предварительно нагретого газа-носителя. С одной стороны канал закрыт прокладкой из термостойкой резины, с другой стороны канала присоединена хроматографическая колонка. Иглу шприца с анализируемой жидкостью вводят через термостойкое уплотнение в канал испарителя. Введённая проба быстро испаряется и переносится потоком газа-носителя в колонку.

Обычно температура испарителя выбирается равной или на 30–50 °С выше температуры кипения наиболее высококипящих компонентов смеси, чтобы обеспечить быстрое испарение.

Дозирующие устройства (дозаторы) предназначены для введения в колонку определённого количества анализируемой смеси. Они должны соответствовать определенным требованиям:

1. Состав пробы, вводимой в колонку, должен быть идентичен составу анализируемой смеси.
2. Величина пробы должна воспроизводиться при многократном введении.
3. При введении пробы её разбавление газом-носителем должно быть минимальным.
4. Введение пробы не должно вызывать изменений в режиме работы хроматографа.

Дозирующие устройства могут быть как встроенными непосредственно в схему хроматографа, так и внешними.

Для дозирования газообразных проб используются **краны-дозаторы** различных конструкций и **медицинские шприцы**.

Введение жидких проб в колонку производят специальными шприцами через термостойкое резиновое уплотнение **испарителя**.

4.3. Колонка

Материал, из которого изготовлена колонка, не должен быть химически или каталитически активным по отношению к сорбенту и компонентам разделяемой смеси. Обычно колонки изготавливают из стекла, кварца, нержавеющей стали, меди, алюминия и полимеров.

Для аналитической хроматографии форма колонки не имеет существенного значения. Обычно используют спиральные, U– и W–образные колонки. Однако, в препаративной хроматографии при использовании колонок большого диаметра наличие поворотов газового потока резко ухудшает разделение компонентов.

Наиболее распространены насадочные колонки, диаметр которых составляет 3–10 мм, длина – от 0,5 до 5 м. Капиллярные колонки представляют собой трубки диаметром 0,3–0,5 мм и длиной от 20 до 200 м.

При увеличении длины и уменьшении диаметра колонки возрастает её эффективность, но одновременно возрастает и гидравлическое сопротивление. Поэтому выбор размера колонки определяется

составом анализируемой смеси, размером пробы, чувствительностью детектора.

Чем меньше разность времён удерживания компонентов смеси и сложнее её состав, тем более длинную колонку следует использовать. С другой стороны, при анализе несложных смесей, содержащих легко разделяемые компоненты, совершенно нецелесообразно использовать слишком длинную колонку, т. к. при этом увеличивается время анализа.

Эффективность насадочных колонок соответствует 500-10000 теоретическим тарелкам, а капиллярных – до 10^6 теоретических тарелок.

4.4. Детектор

Детектор – это прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство смеси газа-носителя с компонентом анализируемой пробы.

Возможности хроматографа в основном определяются характеристиками используемого в нём детектора. Развитие современной газовой хроматографии стало возможным только благодаря разработке высокочувствительных детекторов.

К детекторам предъявляются следующие требования:

1. Детектор должен обладать высокой чувствительностью – регистрировать даже малые изменения физико-химических свойств подвижной фазы.
2. Величина сигнала детектора должна изменяться пропорционально изменению концентрации определяемого компонента в подвижной фазе.
3. Детектор должен регистрировать определяемые компоненты по возможности мгновенно.
4. Рабочий объём детектора должен быть по возможности наименьшим, чтобы исключить дополнительное размывание пиков.
5. На показания детектора не должны влиять внешние условия: температура, давление и другие параметры хроматографического процесса. Если этого не удаётся достичь, следует поддерживать эти параметры во время анализа постоянными.

В настоящее время наиболее широко применяется пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности.

4.4.1. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

Принцип работы ПИД основан на ионизации, происходящей при сгорании за счёт энергии окисления углерода. Схема детектора приведена на рис. 5.

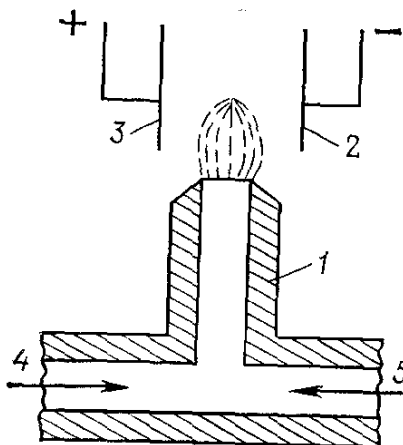


Рис. 5. Схема пламенно-ионизационного детектора:

1 – горелка; 2 – электрод; 3 – коллекторный электрод; 4 – элюат;
5 – воздух

Детектор работает следующим образом. Выходящий из колонки газ-носитель смешивается с водородом и поступает к соплу горелки, куда подаётся очищенный воздух. Горение происходит между двумя электродами. На электроды подаётся напряжение 90–300 В, под действием которого движение ионов упорядочивается и возникает ионный ток.

При внесении из колонки анализируемых органических веществ с газом-носителем число ионов в пламени резко увеличивается, сопротивление пламени падает, и во внешней цепи детектора регистрируется возрастание ионного тока.

ПИД – наиболее широко применяемый универсальный детектор. Основные достоинства этого детектора:

- высокая чувствительность к органическим соединениям;
- широкий линейный диапазон;
- малая зависимость показаний от внешних параметров (температуры, давления).

К недостаткам ПИД относится нечувствительность к негорючим веществам. Однако, с другой стороны, отсутствие чувствительности к воде облегчает анализ водных растворов органических соединений.

4.4.2. Детектор по теплопроводности (катарометр)

Принцип работы детектора по теплопроводности (ДТП) основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды. Он измеряет различие в теплопроводности чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с веществом, выходящим из хроматографической колонки. Поэтому наибольшая чувствительность может быть получена в том случае, когда теплопроводность анализируемого вещества сильно отличается от теплопроводности газа-носителя.

Большинство органических веществ имеют низкую теплопроводность, и для их анализа целесообразно использовать газы-носители с возможно более высокой теплопроводностью – водород и гелий. На практике водород ввиду его взрывоопасности применяется значительно реже гелия, а поскольку гелий – довольно дорогой газ, то нередко в качестве газов-носителей используют азот или аргон. Однако, характеристики ДТП (чувствительность, линейность) при работе с этими газами значительно ухудшаются.

Катарометр представляет собой металлический блок в котором находятся проточные камеры, соединенные с колонками хроматографа. В камерах находятся сопротивления на которые подается напряжение. Через одну камеру катарометра (рабочую) проходит газ-носитель из колонки, через другую (сравнительную) – чистый газ-носитель. Если через обе камеры катарометра проходит газ одинакового состава, то выходной электрический сигнал равен нулю. При изменении состава одного из потоков характер теплоотдачи меняется, в результате электрическое равновесие нарушается и возникает сигнал детектора.

Основными достоинствами ДТП являются:

- универсальность (возможен анализ любых веществ);
- большой уровень выходного сигнала, что не требует специальных усилителей;
- высокая линейность и хорошая воспроизводимость результатов.

Недостатками катарометра являются:

- сравнительно низкая чувствительность (до 10^{-4} % объемных) и инерционность, что не позволяет его использовать при работе с капиллярными колонками;

- сильная зависимость показаний от внешних факторов, что требует наличия специального термостата детекторного блока.
- необходимость использования дорогого газа-носителя;

4.4.3. Другие детекторы

Из универсальных (по применению) детекторов кроме описанных выше также используют фотоионизационный детектор (ФИД), термохимический детектор и плотномер.

Распространение **селективных детекторов** связано с необходимостью определения весьма малых количеств хлор-, фосфор- и серосодержащих пестицидов в продуктах растительного и животного происхождения. К ним относятся детектор электронного захвата (ДЭЗ), термоионный детектор (ТИД), пламенно-фотометрический детектор (ПФД) и др.

5. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

5.1. Выбор неподвижной жидкой фазы

К настоящему времени в качестве неподвижных жидких фаз для газожидкостной хроматографии предложены тысячи веществ, поэтому правильный выбор жидкой фазы является наиболее сложной задачей при выборе оптимальных условий хроматографического разделения, тем более, что каких-либо универсальных правил выбора не существует. Однако, в большинстве случаев можно выбрать неподвижные фазы, руководствуясь требованиями, предъявляемыми к ним:

1. Неподвижная жидкая фаза должна быть селективной.
2. Не должны протекать необратимые реакции между веществом жидкой фазы и анализируемыми веществами, а также твёрдым носителем и газом-носителем.
3. Неподвижная жидкая фаза не должна быть летучей при температуре хроматографирования, чтобы не влиять на показания детектора.

При выборе неподвижной фазы прежде всего рассматривают их главное свойство – селективность, которая должна обеспечить полное разделение компонентов анализируемой смеси. При этом **основой**

выбора являются литературные данные о параметрах удерживания веществ и коэффициентах селективности неподвижных фаз.

Выбор жидкой фазы в основном производится эмпирически, однако, для предсказания хроматографической пригодности жидких фаз существуют определённые подходы.

Согласно **правилу подобия**, для разделения смеси двух веществ необходимо выбрать неподвижную фазу, подобную по химической природе и свойствам одному из компонентов разделяемой смеси. Применение правила подобия для сложных смесей ограничено, т. к. оно является качественным правилом.

Из более строгих, количественных методов предсказания избирательности неподвижных фаз наибольшее распространение получила характеристика неподвижных фаз по их так называемой условной хроматографической полярности. В основе этой характеристики лежит измерение разностей индексов удерживания (R) тестовых веществ – бензола, бутанола-1, пентанола-2, нитропропана и пиридина – интересующей неподвижной фазой и фазой сравнения – скваланом. Значения ΔR , определённые по пяти тест-веществам, характеризуют селективность, а сумма этих констант – усреднённую полярность неподвижной фазы.

В настоящее время полярность по Роршнайдеру установлена для большинства хроматографических фаз, приведена в справочной литературе и широко используется при их выборе.

5.2. Выбор твёрдого инертного носителя

Основное назначение твёрдого инертного носителя – обеспечить наиболее эффективное использование неподвижной жидкости. В связи с этим носитель должен обладать следующими свойствами:

- значительной удельной поверхностью, позволяющей нанести жидкость в виде тонкой плёнки и не допускающей её перемещения под действием силы тяжести или по другим причинам;
- малой адсорбционной способностью по отношению к разделяемым веществам;
- отсутствием каталитической активности, химической инертностью;
- достаточной механической прочностью, так как в процессе подготовки сорбента и заполнения колонки частицы носителя истираются;
- способностью к равномерному заполнению колонки;
- стабильностью при повышенных температурах;

- смачиваемостью поверхности нанесённой на неё неподвижной жидкостью.

5.3. Выбор газа-носителя и его скорости

К газам, применяемым в газожидкостной хроматографии, предъявляются следующие требования:

1. Газ-носитель должен быть инертен по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым.
2. Вязкость газа-носителя должна быть как можно меньше, чтобы поддерживался небольшой перепад давлений в колонке.
3. Коэффициент диффузии компонента в газе-носителе должен иметь оптимальное значение, так как он влияет на размывание пиков.
4. Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора.
5. Газ-носитель должен быть вполне доступным, поскольку в ходе хроматографического процесса он расходуется в значительных количествах.

В зависимости от конкретных условий проведения процесса в качестве газа-носителя обычно используют азот, водород, гелий, аргон, реже – диоксид углерода и воздух. Основные достоинства и недостатки каждого из газов приведены в таблице.

Таблица

Достоинства и недостатки основных газов-носителей

Газ-носитель	Достоинства	Недостатки
Азот	- низкий коэффициент диффузии разделяемых веществ; - простота очистки; - безопасность в работе	- низкая теплопроводность
Водород	- высокая теплопроводность; - легко получается электролизом	- низкая вязкость (как следствие – значительная диффузия разделяемых веществ); - взрывоопасность
Гелий	- высокая теплопроводность;	- низкая вязкость - высокая стоимость;

	- безопасность в работе	
Аргон	- обеспечивает работу ионизационных детекторов;	- низкая теплопроводность

Выбор газа-носителя определяется прежде всего применяемым детектором. Для большинства ионизационных детекторов оптимальными газами-носителями являются азот и аргон, а для детектора по теплопроводности – гелий и водород.

Оптимальная практическая скорость (расход газа-носителя) изменяется в широких пределах в зависимости от площади поперечного сечения колонки, температуры, толщины плёнки неподвижной жидкой фазы. Для насадочных колонок оптимальная практическая скорость <1 м/мин, для капиллярных колонок – от 3 до 8 м/мин.

5.4. Объём пробы

Обычно объём жидкой пробы составляет от сотых долей микролитра до десятых долей миллилитра, а объём газообразной пробы – от десятых долей миллилитра до нескольких миллилитров. Увеличение объёма приводит к увеличению не только высоты пиков, но и их ширины, что может привести к взаимному перекрыванию пиков. При увеличении объёма пробы возможна перегрузка колонки, что отрицательно сказывается на качестве разделения компонентов. Поэтому объём пробы должен быть ограничен так, чтобы чёткость разделения была удовлетворительной. В то же время количество вводимого вещества должно быть достаточным для получения необходимого сигнала детектора. На практике размер пробы определяют экспериментально.

5.5. Температура колонки

Температура колонки оказывает решающее влияние на ход хроматографического разделения. Повышение температуры обуславливает более короткое время удерживания, и, следовательно, время анализа.

При повышении температуры колонки число теоретических тарелок сначала возрастает до некоторой оптимальной температуры $T_{\text{опт}}$, а затем снижается. Зависимость разрешения пиков от температуры также имеет максимум.

Если число теоретических тарелок только увеличивается с ростом температуры, как это часто бывает на практике, оптимальная тем-

пература колонки $T_{\text{опт}}$ определяется необходимым разрешением пиков.

Обычно температуру колонки варьируют от 20 до 300 °С. При этом следует учитывать эмпирическое правило: **в газовой хроматографии температура кипения вещества должна отличаться от температуры колонки не более, чем на 60 °С.**

Если анализируемая смесь содержит вещества, существенно различающиеся по температурам кипения, то температуру колонки повышают в процессе анализа (**газовая хроматография с программированием температуры**).

6. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

6.1. Качественный анализ

При идентификации разделяемых веществ используют приведённые параметры удерживания.

Основные способы идентификации веществ:

1. Метод метки

Первый вариант метода основан на том, что в одинаковых условиях экспериментально определяют времена удерживания эталонных (метка) и анализируемых веществ и сравнивают их (*если расход газаносителя неодинаков, то используют приведённые параметры удерживания*). Равенство параметров удерживания позволяет идентифицировать вещество.

Второй вариант метода метки заключается в том, что в анализируемую смесь вводят эталонный компонент (метка), присутствие которого в смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика по сравнению с высотой пика до введения добавки свидетельствует о наличии этого соединения в смеси.

2. Использование литературных значений параметров удерживания.

3. Использование графических зависимостей.

а) Для идентификации членов гомологического ряда строят графические зависимости логарифмов параметров удерживания от физико-химических свойств веществ (*числа атомов углерода, температуры кипения гомологов, молекулярных масс и др.*).

б) При идентификации соединений, относящихся к разным гомологическим рядам, сопоставляют на одном графике параметры удерживания их на неподвижных фазах, различающихся полярностью (рис. 6).

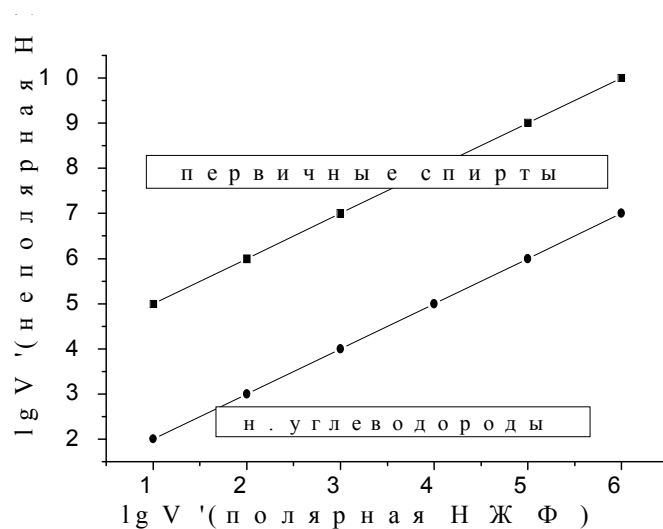


Рис. 6. Зависимость $\lg V'$ (на неполярной фазе) от $\lg V'$ (на полярной фазе) для двух гомологических рядов

4. Использование индексов Ковача. Индексы удерживания Ковача представляют собой число атомов углерода в молекуле, умноженное на 100. Они не зависят от условий процесса хроматографического разделения и имеют постоянные значения для членов гомологического ряда. Так, величина индекса удерживания метана равна 100, этана – 200, пропана – 300 и т.д. Для идентификации вещества в данных условиях, на данной неподвижной жидкой фазе определяют величины логарифмов приведённых объёмов удерживания таких членов гомологического ряда нормальных углеводородов, которые элюируются из колонки до и после анализируемого соединения и строят зависимость $\lg V'$ – индекс удерживания. Затем в этих же условиях определяют величину $\lg V'$ исследуемого соединения и из полученной ранее графической зависимости находят соответствующее значение величины индекса удерживания. Сопоставляя полученное значение с табличным, идентифицируют анализируемое вещество (рис. 7).

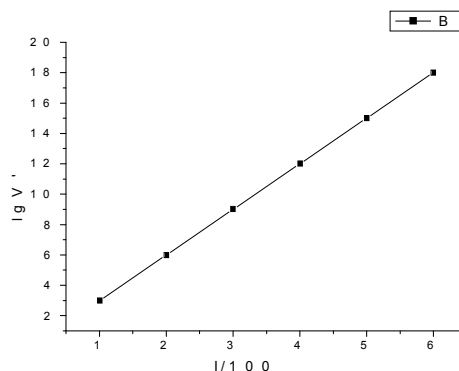


Рис. 7. Зависимость $\lg V'$ от индекса Ковача

6.2. Количественный анализ

В основе количественного анализа лежит зависимость площади пика от количества вещества (в некоторых случаях используют высоту пика).

Существуют различные способы определения площади пиков:

- по формуле (3);
- при помощи планиметра;
- взвешиванием вырезанных пиков (*пики на хроматограмме копируют на однородную бумагу, вырезают и взвешивают*);
- при помощи электронного интегратора;
- при помощи ЭВМ.

Точность количественного хроматографического анализа в значительной степени определяется выбором наиболее рационального метода расчёта концентрации веществ. Основными методами являются:

- **метод абсолютной калибровки,**
- **метод внутренней нормализации,**
- **метод внутреннего стандарта.**

6.2.1. Метод абсолютной калибровки

Сущность метода заключается в том, что в хроматографическую колонку вводят известные количества стандартного вещества и определяют площади пиков. По полученным данным строят калибровочный график. Затем хроматографируют анализируемую смесь и по графику определяют содержание данного компонента.

Если график линеен, то можно также рассчитать результаты анализа с использованием **абсолютных калибровочных коэффици-**

ентов. Для расчёта этих коэффициентов определяют площади пиков не менее 10 стандартных смесей с различным содержанием данного вещества i . Затем используют формулу:

$$k_i = \omega_i q / (S \cdot 100), \quad (10)$$

где k_i – абсолютный поправочный коэффициент i -го вещества;

ω_i – содержание i -го компонента в стандартной смеси (%);

S – площадь пика;

q – величина пробы (объём, см^3 – для газов, мкл – для жидкостей или масса, мкг – для жидкостей и твёрдых веществ).

Полученные таким образом коэффициенты усредняют. Затем проводят анализ исследуемой смеси и рассчитывают результат по формуле:

$$\omega_i = k_i \cdot S \cdot 100 / q \quad (13)$$

Метод абсолютной градуировки довольно прост, но необходимыми условиями применения его являются точность и воспроизводимость дозирования пробы, строгое соблюдение постоянства параметров режима хроматографирования при градуировке прибора и при определении содержания хроматографируемого вещества.

Метод абсолютной градуировки особенно широко применяют при определении одного или нескольких компонентов смеси, в частности при использовании хроматографа для регулирования режима технологического процесса по содержанию в продуктах одного или небольшого числа веществ. Этот метод является основным при определении микропримесей.

6.2.2. Относительные поправочные коэффициенты

В связи с невысокой точностью дозирования пробы разработан ряд методов, в которых величина пробы не используется в расчётах. В этих методах применяют **относительные поправочные коэффициенты**. Они учитывают различия в чувствительности используемого детектора к компонентам анализируемой пробы и мало зависят от параметров процесса. Их находят предварительно для каждого компонента пробы.

Для определения относительных поправочных (калибровочных) коэффициентов готовят серии бинарных смесей известного состава и по полученным хроматограммам проводят расчёт по формуле:

$$k_i = (\omega_i / \omega_{\text{ст}}) / (S_i / S_{\text{ст}}), \quad (12)$$

где ω_i – содержание i -го компонента в калибровочной смеси, %;

$\omega_{ст}$ – содержание компонента, выбранного в качестве стандарта, %;
 S_i – площадь пика i -го компонента;
 $S_{ст}$ – площадь пика компонента, выбранного в качестве стандарта.

Можно использовать калибровочные смеси и из большего числа веществ, однако точность определения при этом может понизиться.

Относительные поправочные коэффициенты используют в методах внутренней нормализации, внутреннего стандарта и др.

6.2.3. Метод внутренней нормализации

Сущность метода заключается в том, что сумму площадей пиков всех компонентов смеси принимают за 100 %.

Необходимым условием применения метода является регистрация всех компонентов (на хроматограмме присутствуют разделённые пики всех компонентов смеси).

Концентрацию i -го компонента рассчитывают по формуле:

$$\omega_i = k_i \cdot S_i \cdot 100 / \sum(k_i \cdot S_i) \quad (13)$$

При расчёте поправочных коэффициентов по формуле (12) для данного метода в качестве стандарта может быть выбрано одно из соединений, входящее в состав исследуемой смеси. **Калибровочный коэффициент для стандартного вещества приравнивается к 1.**

6.2.4. Метод внутреннего стандарта

Сущность метода заключается в том, что в анализируемую смесь вводят определённое количество стандартного вещества (вещества сравнения).

Содержание i -го компонента анализируемой смеси вычисляют по формуле:

$$\omega_i = k_i \cdot S_i \cdot 100 \cdot r / S_{ст} \quad (14)$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента, рассчитанный по формуле (12);

S_i и $S_{ст}$ – площади пиков i -го компонента и внутреннего стандарта;

r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси (без стандарта): $r = m_{ст} / m_{смеси}$.

Требования к веществу, используемому в качестве внутреннего стандарта:

- оно не должно входить в состав исследуемой смеси,
- оно должно быть инертным по отношению к компонентам анализируемой смеси и полностью смешиваться с ними,
- пик стандарта должен быть хорошо разрешённым и располагаться в непосредственной близости от пиков определяемых соединений.

Внутренний стандарт выбирается из числа соединений, близких по структуре и физико-химическим свойствам к компонентам анализируемой смеси. **Относительные поправочные коэффициенты компонентов смеси определяются по отношению к внутреннему стандарту.**

Метод применяется как при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов анализируемой смеси, так и в случае не полностью идентифицированных смесей. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартного вещества.

7. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

В лабораторном практикуме по хроматографии студенты выполняют различные по цели и объектам лабораторные и зачётные работы с применением различных моделей хроматографов, поэтому в настоящем разделе вместо описания конкретных работ приведены основные этапы их выполнения с использованием разных методов качественного и количественного анализа.

Описание конкретной модели хроматографа и порядка работы на нём находится на рабочем месте. Вариант работы и состав смеси для проведения контрольного анализа предлагает преподаватель.

7.1. Качественный анализ смеси веществ

Цель работы – провести идентификацию компонентов анализируемой смеси с использованием метода метки.

Основные этапы работы:

1. Провести хроматографирование пробы анализируемой смеси, установить количество пиков, записать в таблицу времена удерживания и площади пиков:

№ пика на хроматограмме смеси или название стандартного вещества	t_R , с	S

Далее возможны следующие варианты продолжения работы:

Вариант 1.

2. Провести хроматографирование предложенных преподавателем стандартных веществ, установить времена удерживания, результаты занести в таблицу.
3. Сравнить хроматографические параметры пиков стандартных веществ и пиков анализируемой смеси (время удерживания), на основании чего провести идентификацию компонентов.

Вариант 2.

2. К анализируемой смеси добавить одно из стандартных веществ, провести хроматографирование полученной смеси, установить количество пиков, записать времена удерживания и площади пиков.
3. Если количество пиков не изменилось по сравнению с анализируемой смесью, а площадь одного из пиков резко увеличилась, то можно сделать вывод о присутствии данного стандартного вещества в анализируемой смеси. Наличие остальных веществ в анализируемой смеси устанавливается таким же образом, согласно пункту 2 варианта 2.

7.2. Количественное определение веществ в смеси методом внутренней нормализации

Цель работы – провести количественный анализ смеси.

Основные этапы работы:

1. Получить у лаборантов стандартную смесь веществ с известным количественным составом и узнать у преподавателя содержание каждого из веществ в смеси и порядок их выхода из колонки. Данные занести в таблицу:

№ пика	Вещество	ω , мас. %

2. Провести хроматографирование пробы стандартной смеси не менее 3 раз, записать времена удерживания и площади пиков в таблицу:

Вещество	Хроматограмма № 1		Хроматограмма № 2		Хроматограмма № 3	
	t_R , с	S	t_R , с	S	t_R , с	S

3. Выбрать стандарт – любой компонент, пик которого хорошо разрешён и находится в средней части хроматограммы. Принять для него $k=1$. Затем рассчитать относительные поправочные коэффициенты остальных компонентов смеси по формуле (12) и занести их в таблицу. Усреднить полученные значения коэффициентов по каждому компоненту смеси:

Вещество	Поправочные коэффициенты k , определённые по хроматограммам:			k_{cp}
	№ 1	№ 2	№ 3	

4. Получить у лаборантов анализируемую смесь, провести её хроматографирование не менее 3 раз, установить количество пиков, записать в таблицу времена удерживания и площади пиков аналогично пункту 2.
5. Рассчитать содержание компонентов в анализируемой смеси с учётом относительных поправочных коэффициентов по формуле (13). Результаты свести в таблицу. Усреднить полученные значения ω по каждому компоненту смеси:

Вещество	Содержание компонента ω , %, определённое по хроматограммам:			ω_{cp}
	№ 1	№ 2	№ 3	

7.3. Количественное определение веществ в смеси методом внутреннего стандарта

Цель работы – провести полный или выборочный количественный анализ смеси.

Основные этапы работы:

1. Получить у лаборантов анализируемую смесь и 2-3 вещества, которые можно использовать в качестве внутреннего стандарта.
2. Провести хроматографирование анализируемой смеси.
3. Для выбора внутреннего стандарта:
 - взять часть анализируемой смеси, добавить в неё вещество № 1 и получить хроматограмму;
 - взять часть анализируемой смеси, добавить в неё вещество № 2 и получить хроматограмму и т. д.;
 - сделать вывод, какое из веществ лучше подходит, исходя из требований к внутреннему стандарту (см. разд. 6.2.4).
4. Приготовить самостоятельно (на аналитических весах) искусственную смесь, содержащую известные количества анализируемых веществ и выбранного внутреннего стандарта. Рассчитать массовые доли компонентов в искусственной смеси. Результаты свести в таблицу аналогично пункту 1 раздела 7.2.
5. Получить 3 хроматограммы искусственной смеси, данные занести в таблицу аналогично пункту 2 раздела 7.2.

6. **Вещество, которое является внутренним стандартом, надо взять в качестве стандарта для расчёта поправочных коэффициентов.** Провести расчёт коэффициентов и занести их в таблицу, как в пункте 3 раздела 7.2.

7. Взвесить на аналитических весах часть анализируемой смеси, ввести в неё внутренний стандарт и опять взвесить. Рассчитать отношение $\gamma = m_{\text{ст}}/m_{\text{смеси}}$.

8. Получить 3 хроматограммы смеси с добавкой внутреннего стандарта, приготовленной по пункту 7. Результаты занести в таблицу аналогично пункту 2 раздела 7.2.

9. Провести расчёт содержания компонентов анализируемой смеси по формуле (14). Форма записи аналогична предложенной в пункте 5 раздела 7.2.

8. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ, СДАЧИ ДОПУСКА И ЗАЩИТЫ РАБОТЫ

1. Дайте определение хроматографии. Каковы основные направления использования хроматографии?
2. Что представляют собой подвижная и неподвижная фазы?
3. Какие процессы происходят при хроматографическом разделении? Чем обусловлена эффективность хроматографического метода?
4. Классификация хроматографических методов: по агрегатному состоянию фаз, по механизму взаимодействия, по способу хроматографирования, по технике выполнения.
5. Сущность элюентного способа хроматографирования.
6. Каковы области применения, достоинства и недостатки метода газоадсорбционной хроматографии?
7. Каковы области применения, достоинства и недостатки метода газожидкостной хроматографии?
8. Как зависит форма выходных кривых в хроматографическом методе анализа от формы изотерм сорбции?
9. Дайте определение метода газожидкостной хроматографии.
10. Что такое хроматограмма? Основные хроматографические параметры.
11. Дайте определения понятий: высота хроматографического пика, ширина хроматографического пика, удерживаемый объём, приведённый удерживаемый объём.
12. Охарактеризуйте параметры удерживания в газовой хроматографии.

13. Почему предпочитают использовать величину приведённого объёма удерживания, а не удерживаемого объёма?
14. Какую информацию для качественного и количественного анализа можно получить из хроматограммы?
15. Как можно определить площадь пика на хроматограмме? Как зависит площадь пика от концентрации вещества?
16. Как оценивают эффективность хроматографической колонки?
17. Основные узлы газового хроматографа.
18. Какие дозирующие устройства используются для ввода проб?
19. Каков принцип работы детекторов: катарометра, пламенно-ионизационного?
20. Перечислить условия хроматографирования, которые надо выбирать.
21. Какие требования предъявляются к веществам, которые используются в качестве неподвижной жидкой фазы?
22. Каково назначение твёрдого носителя неподвижной жидкой фазы?
23. Какие вещества используются в качестве подвижной фазы?
24. Как влияет полярность неподвижной фазы на время удерживания полярных и неполярных компонентов смеси?
25. В чём причина гораздо большей эффективности разделения, достигаемого на капиллярной колонке по сравнению с насадочной?
26. Назовите способы идентификации компонентов смеси в газовой хроматографии.
27. Какими хроматографическими параметрами пользуются для качественного анализа веществ?
28. С какими физико-химическими константами коррелируют параметры удерживания?
29. Методы количественного определения компонентов смеси. В чём заключается сущность каждого метода?
30. Укажите возможности и ограничения разных количественных методов хроматографического анализа.
31. В чём состоят преимущества метода внутреннего стандарта перед методом абсолютной калибровки при количественных хроматографических определениях? Какие требования предъявляются к внутреннему стандарту?
32. Как вы относитесь к следующему утверждению: «Газожидкостная хроматография – один из лучших хроматографических методов анализа неорганических веществ»? Ответ поясните.

33. Рассчитайте число теоретических тарелок (N) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (H), по следующим данным хроматографирования: $t_R = 100$ мм, $L = 150$ см, $\omega = 25$ мм.

34. Рассчитайте число теоретических тарелок (N) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (H), по следующим данным хроматографирования: $t_0 = 0,3$ см; $t_R = 120$ см, $L = 80$ см, $\omega_{1/2} = 12$ мм.

35. Найдите число теоретических тарелок (N) в колонке длиной 2 м, если при $t_R = 25$ мин пик имеет ширину 40 с. Рассчитайте значение H .

36. Рассчитайте содержание (%) изомеров триметилбензола в смеси по следующим данным хроматографирования:

Соединение	K_i	Площадь пика S_i , мм ²
1,2,4-Триметилбензол	0,800	430
1,2,3-Триметилбензол	0,806	100
1,3,5-Триметилбензол	0,605	410

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО РАЗДЕЛУ КУРСА

1. Айвазов Б. В. Введение в хроматографию, 1983.
2. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии, 1977.
3. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии, 1968.
4. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию, 1990.
5. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии, 1988.
6. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под ред. О.М.Петрухина, 2001

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Общая характеристика хроматографических методов анализа .	3
1.1. Сущность и особенности хроматографических методов анализа	3
1.2. Классификация хроматографических методов анализа .	4
1.3. Аналитические возможности хроматографических методов	6
2. Метод газовой хроматографии	7
2.1. Газоадсорбционная хроматография	8

2.2. Газожидкостная хроматография	8
3. Теоретические основы хроматографии	9
3.1. Основные теоретические подходы	9
3.2. Связь формы хроматографического пика с характером изотермы сорбции	9
3.3. Параметры хроматографических пиков	10
3.3.1. Абсолютные параметры удерживания	11
3.3.2. Приведённые параметры удерживания	12
3.4. Оценка эффективности хроматографического разделения	12
4. Аппаратура для газовой хроматографии	13
4.1. Принципиальная схема газового хроматографа. Назначение основных узлов	13
4.2. Устройства для ввода пробы	14
4.3. Колонка	15
4.4. Детектор	16
4.4.1. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	17
4.4.2. Детектор по теплопроводности (катарометр)	18
4.4.3. Другие детекторы	19
5. Выбор оптимальных условий разделения и анализа при использовании метода газожидкостной хроматографии	19
5.1. Выбор неподвижной жидкой фазы	19
5.2. Выбор твёрдого инертного носителя	20
5.3. Выбор газа-носителя и его скорости	21
5.4. Объём пробы	22
5.5. Температура колонки	22
6. Методы качественного и количественного анализа в газовой хроматографии	23
6.1. Качественный анализ	23
6.2. Количественный анализ	25
6.2.1. Метод абсолютной калибровки	25
6.2.2. Относительные поправочные коэффициенты	26
6.2.3. Метод внутренней нормализации	27
6.2.4. Метод внутреннего стандарта	27
7. Основные этапы выполнения лабораторных работ	28

7.1. Качественный анализ смеси веществ	28
7.2. Количественное определение веществ в смеси методом внутренней нормализации	29
7.3. Количественное определение веществ в смеси методом внутреннего стандарта	30
8. Вопросы для самоподготовки, сдачи допуска и защиты работы	31
Рекомендуемая литература по теме	33

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Составители: Соколовский Александр Евгеньевич
Коваленко Наталья Александровна
Супиченко Галина Николаевна
Радион Елена Вадимовна

Редактор М. В. Коноплева. Корректор Н. В. Гвасалия.

Подписано в печать 2002. Формат 60*84/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. Усл. кр.-отг. Уч.-изд. л. 2,0.

Тираж 400 экз. Заказ

Белорусский государственный технологический университет.
Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98. 220050. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного
технологического университета. 220050. Минск, Свердлова, 13а.