

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ

Проректор-директор ИПР

_____ А.К. Мазуров

« __ » _____ 2011 г.

О.С. Сухинина, Е.Н. Ивашкина

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО КОМПОНЕНТНОГО
СОСТАВА БЕНЗИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология топлива и углеродных материалов» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология»

Издательство

Томского политехнического университета

2011

УДК 665.73(076.5)

ББК 35.514я73

С915

Определение индивидуального компонентного состава бензина методом газовой хроматографии. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология топлива и углеродных материалов» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» / Сухина О.С, Ивашкина Е.Н; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 34с.

УДК 665.73(076.5)

ББК 35.514я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры Химической технологии топлива и химической кибернетики ИПР

« 09 » июня 2011г.

Заведующий кафедрой ХТТ,

профессор, доктор техн. наук

_____ *А.В. Кравцов*

Председатель учебно-методической

комиссии

_____ *Н.В. Ушева*

Рецензент

Зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов профессор, д.т.н. В.В. Коробочкин

© ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», 2011

© О.С. Сухина, Е.Н. Ивашкина, 2011

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

1 Понятие хроматографии	1
2 Классификация хроматографических методов.....	2
3 Принципиальная схема газового хроматографа.....	4
4 Хроматографические колонки.....	5
4.1 Насадочные колонки.....	6
4.2 Капиллярные колонки.....	7
5 Детекторы в газовой хроматографии.....	8
5.1 Пламенно-ионизационный детектор.....	9
5.2 Детектор по теплопроводности.....	12
6 Понятие хроматограммы.....	16
7 Методы расчета хроматограмм.....	17
7.1 Измерение количественных параметров хорошо разделенных пиков.....	18
7.2 Метод внутренней нормализации.....	22
7.3 Метод абсолютной калибровки.....	24
8 Экспериментальная часть.....	25

1 Понятие хроматографии

Хроматография – физический метод разделения, в котором разделяемые компоненты распределены между двумя фазами, одна из которых является неподвижной (стационарная или неподвижная фаза), в то время как другая (подвижная фаза) движется в определенном направлении.

Неподвижная жидкая фаза - это фаза, определяющая селективные взаимодействия между компонентами пробы и твердым носителем, т.е. определяет последовательность выхода из колонки и отношение времен удерживания максимумов их зон, а также характер размывания хроматографических зон. В качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии применяют твердый адсорбент, или жидкость, нанесенная в виде тонкой пленки на адсорбционно-инертный твердый носитель. Эффективность хроматографического разделения во многом зависит от выбора неподвижной фазы. Правильный выбор неподвижной фазы в свою очередь зависит от природы анализируемого вещества. При выборе стационарной фазы следует учитывать, что неполярные вещества лучше разделяются на неполярных фазах. В капиллярных колонках неподвижная жидкая фаза наносится в виде тонкой пленки на внутренние стенки капилляра. При этом сама трубка остается по существу “полой”. В насадочных применяют жидкость нанесенную в виде тонкой пленки на адсорбционно-инертный твердый носитель. К неполярным сорбентам относят активированный уголь. Силикагель, молекулярные сита, оксид алюминия применяют как полярные адсорбенты. Полисорбы, порapakи подразделяются на сорбенты средней полярности и неполярные. Сильное влияние на качество разделения оказывают водородные связи, которые возникают между анализируемым веществом и жидкой фазой. Характеристики пористых полимерных сорбентов, табл.1

Таблица 1

Характеристики пористых полимерных сорбентов

Тип сорбента	Химический состав*	Полярность	S, м ² /г	Применение
Порapak Q, QS	этилВБ + ДВБ	не пол.	500-600	Универсальный, наиболее подходит для разделения углеводородов и оксидов азота
Порapak R	СТ + ВП	средне-пол.	450-600	Разделение эфиров и других кислородсодержащих соединений
Порapak S	СТ + винилпиридин	полярный	300-450	Разделение разветвленных и нормально-цепных спиртов, аммиака и воды

Порапак Т	этиленгликоль + диметакрилат	сильно пол.	250-350	Анализ формальдегида в водных растворах
Хайсеп А	ДВБ + диметакрилата этилен-гликоль	полярный	500-600	Разделение постоянных газов (H ₂ , N ₂ , O ₂ , Ar, CO, CO ₂ , N ₂ O, NO, NO ₂) при комнатной температуре. Разделение этана, этилена, ацетилен, воды и сероводорода при повышенных температурах
Хайсеп С	ацетонитрил + ДВБ	полярный	400-500	Разделение полярных газов (HCN, NH ₃ , H ₂ S) и воды
Хайсеп D	полиДВБ высокой чистоты	не пол.	750-800	Разделение легких газов, в том числе выделение CO и CO ₂ из воздуха и ацетилен из углеводородных смесей
Хромосорб 101	СТ + ДВБ	не пол.	30-40	Эффективное разделение жирных кислот, гликолей, спиртов, эфиров, альдегидов и кетонов
Хромосорб 104	акрилонитрил + ДВБ	полярный	100-200	Эффективное разделение нитрилов, спиртов, кетонов, нитропарафинов, альдегидов и углеводов
Хромосорб 107	полиакриловый эфир	среднепол.	400-500	Разделение соединений, обладающих средней полярностью. Сорбция винилацетата из воздуха
Хромосорб 108	полиакриловый эфир	полярный	100-200	Разделение газов и полярных веществ, таких как вода, спирты, кетоны, альдегиды, гликоли
Полисорб-1	СТ + ДВБ	непол.	200-250	Разделение спиртов, углеводов, кетонов, альдегидов, эфиров

В качестве подвижной фазы используют газ-носитель. Природа газа носителя оказывает влияние на работу детектора и характеристики колонки. Помимо обеспечения высокой чувствительности детектора, газ носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, иметь небольшую вязкость для поддержания минимального перепада давления в колонке, быть взрывобезопасным и достаточно дешевым. На практике нашли

применение азот, водород, гелий, аргон, углекислый газ, воздух. Основные характеристики газов носителей, табл. 2

Таблица 2

Основные характеристики газов-носителей

Газ-носитель	Характеристика свойств
углекислый газ	преимущества - доступный, дешевый; обеспечивает функционирование интегральных детекторов
	недостатки – низкая теплопроводность
Водород	преимущества - высокая теплопроводность (обеспечивает высокую чувствительность детектора по теплопроводности); легко получается в чистом виде электролизом
	недостатки - низкая вязкость, и как следствие значительная диффузия, и размывание зон разделяемых веществ; взрывоопасность при утечке
Гелий	преимущества - теплопроводность близкая к водороду; безопасность в работе
	недостатки - высокая стоимость, обусловленная трудностями получения и очистки
Аргон	преимущества - доступный, не очень дорогой; используется для обеспечения работы ионизационных детекторов
	недостатки - низкая теплопроводность
Углекислый газ	преимущества - доступный, дешевый; обеспечивает функционирование интегральных детекторов
	недостатки – низкая теплопроводность
Воздух	преимущества - доступный, дешевый
	недостатки - низкая теплопроводность; наличие кислорода может приводить к изменению свойств неподвижной фазы и выходу из строя чувствительных элементов детектора по теплопроводности
Азот	преимущества - высокая вязкость, обуславливающая низкие коэффициенты диффузии веществ в газовой фазе и, как следствие, малое размывание пиков; простота очистки; низкая стоимость.
	недостатки - низкая теплопроводность, близкая к легким углеводородам, обуславливающая низкую чувствительность ДТП

Характерными особенностями любых хроматографических методов являются следующие:

- Высокая разрешающая способность процесса разделения;
- Мягкие условия разделения.

Основные задачи:

- Разделение многокомпонентных по составу смесей на индивидуальные компоненты;
- Концентрирование веществ из их очень разбавленных растворов;
- Очистка технических продуктов, доведение этих продуктов до заданной степени химической чистоты, получение чистых химических реактивов;
- Проверка вещества на однородность, на чистоту;
- Контроль различных производств методами хроматографии.

2 Классификация хроматографических методов

- Различия в агрегатном состоянии фаз, табл. 3

Таблица 3

Варианты хроматографии, различающиеся по агрегатному состоянию фаз

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Название варианта	
		общее	частное
газ	абсорбент	газовая	газо-абсорбционная
	жидкость		газо-жидкостная
жидкость	абсорбент	жидкостная	жидкостно-абсорбционная
	жидкость		жидкостно-жидкостная
газ или пар в сверхкритическом состоянии	абсорбент	флюидная	флюидно-абсорбционная
	жидкость		флюидно-жидкостная
Коллоидная система	Композиция твердых и жидких компонентов	полифазная	

- различия в характере взаимодействий разделяемых веществ с неподвижной фазой, табл. 4

Таблица 4

Варианты хроматографии, различающиеся по характеру взаимодействий разделяемых соединений с неподвижной фазой

Механизм процесса разделения	Название процесса
по размеру молекул	ситовая хроматография
за счет физической адсорбции	молекулярная хроматография
за счет растворения	распределительная хроматография
за счет ионного обмена	ионообменная хроматография
за счет образования водородной связи, проявления химического сродства и другое	хемосорбционная хроматография
за счет образования координационных связей разделяемых органических молекул с катионами металлов в привитых на поверхности адсорбента группах (лигандах)	лигандообменная хроматография
за счет образования прочного комплекса только одним из разделяемых компонентов с привитой специфической группой неподвижной фазы	аффинная хроматография

- различия по способу проведения процесса разделения, табл. 5

Таблица 5

Варианты хроматографии, различающиеся по способу проведения процесса разделения

Способ проведения процесса разделения	Название варианта
В цилиндрическом слое сорбента	колоночная хроматография
в слое сорбента на плоской поверхности	хроматография в тонких слоях
в пленке жидкости, содержащейся в полоске бумаги	хроматография на бумаге
в пленке жидкости или тонком слое адсорбента, размещенном на внутренней стенке капилляра	капиллярная хроматография
в полях электрических, магнитных, центробежных и других сил	хроматография в полях сил

3 Принципиальная схема газового хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ-адсорбент или газ-жидкость. В аппаратном оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем: источник газа-носителя и блок подготовки газов, испаритель, термостат колонок и сами хроматографические колонки, детектор, система регистрации и обработки данных. Типичная блок-схема газового хроматографа изображена на рисунке 1.

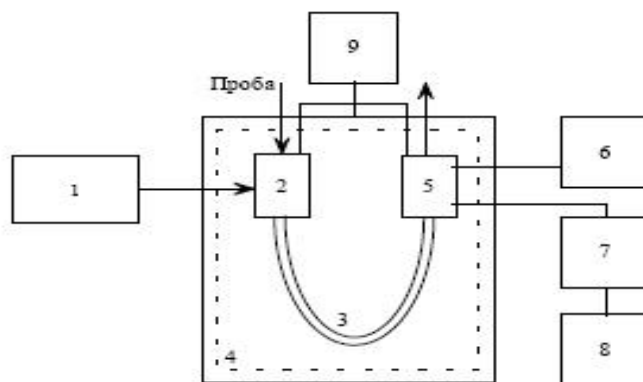


Рисунок 1 – Принципиальная схема газового хроматографа:

1 – система подготовки газов; 2 – система дозирования; 3 – колонка; 4 – система термостатирования; 5 – система детектирования; 6 – блок питания детектора; 7 – усилитель сигнала детектора; 8 – регистратор (самописец, компьютер); 9 – измерители режима хроматографа (расход газов, стабилизация температур и электрического питания детекторов). Газовые функциональные связи показаны стрелками, электрические – одинарной линией, термостатируемые элементы заключены в пунктирный контур.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Система дозирования позволяет вводить в поток газа – носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или жидком состоянии. Для дозирования и ввода газообразных смесей применяют краны дозаторы. Жидкие пробы вводят в колонку с помощью специальных микро-шприцев через специальное термостойкое резиновое уплотнение испарителя. Система детектирования преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств бинарных смесей (компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом носителем) в электрический сигнал. Система термостатирования служит для установки и поддержания рабочих температур термостатов колонок (до 350°C), испарителя, детектора и других узлов хроматографа. Система инструментальной обработки данных позволяет вести управление экспериментом и обработку результатов в диалоговом режиме.

4 Хроматографические колонки

Хроматографические колонки в зависимости от величины внутреннего диаметра, способа размещения неподвижной фазы и соответственно организации внутреннего пространства подразделяются следующим образом:

- насадочные колонки, характеризующиеся величиной внутреннего диаметра 2–5 мм;
- микронасадочные колонки с величиной внутреннего диаметра 1,0–2,0 мм;
- макрокапиллярные колонки с величиной внутреннего диаметра 0,3–0,5 мм;
- микрокапиллярные колонки с величиной внутреннего диаметра 0,10–0,25 мм.

Главное назначение аналитической хроматографической колонки состоит в том, чтобы разделить многокомпонентную смесь на серию бинарных смесей компонент-газ-носитель, для которых уже может быть применен прибор, регистрирующий состав этой смеси и позволяющий установить качественный состав анализируемой смеси и количественное содержание каждого из компонентов.

4.1 Насадочные колонки

Насадочными колонками снабжают все выпускаемые аналитические хроматографы. Материал колонки не должен быть химически активным или действовать каталитически по отношению к неподвижной фазе и разделяемым компонентам, должен обеспечивать изготовление колонок нужной формы и выдерживать нагревание до рабочей температуры. Наиболее удобны в изготовлении и эксплуатации металлические колонки. Перед использованием колонки необходимо тщательно очищать соляной кислотой и органическими растворителями от окислов и грязи. В приборах общего назначения колонки чаще всего изготавливают из нержавеющей стали, реже – из меди и алюминия. Необходимо учитывать, что медь реагирует с ацетиленовыми углеводородами и обладает некоторой каталитической активностью, например способствует разложению спиртов. Алюминиевые колонки непригодны для заполнения молекулярными ситами. Для разделения коррозионных веществ необходимо применять колонки из соответствующих материалов – никеля, фторопласта, в отдельных случаях удобны полихлорвиниловые трубки. Стекланные колонки хрупки и их сложно подсоединять к другим деталям, изготавливаемым обычно из металла, но они необходимы при разделении некоторых термически неустойчивых веществ.

Длина хроматографических колонок, используемых для анализа, не менее 1 м, и обычно составляет 2–3 м, в отдельных случаях применяют колонки до 4–10 м. В последнее время в связи со стремлением к уменьшению габаритных размеров приборов стали широко применять спиральные колонки как наиболее компактные. Однако эти колонки имеют два существенных недостатка. Во-первых, так как их последовательное соединение мало удобно, приходится иметь большой набор колонок разной длины. Во-вторых, спиральные колонки труднее заполнять сорбентом. Часто практикуется заполнение распрямленной колонки с последующим свертыванием ее в спираль, однако многократное разгибание и свертывание трубки является трудоемкой операцией и часто приводит к выходу ее из строя. Поэтому иногда заполняют уже свернутую спиральную трубку. Для этого ко входу колонки подсоединяют баллон с сорбентом; другой вывод баллона связывают с линией сжатого воздуха с давлением в 1,5–2,0 раза выше атмосферного. Поэтому диаметр витка спирали должен быть не менее 15–25 см, а отношение R/t составлять величину порядка 80. При этом влияние спирали становится ничтожным. Колонка должна заполняться сорбентом плотно без образования пустот и воздушных промежутков.

4.2 Капиллярные колонки

В капиллярной хроматографии колонкой служит тонкий капилляр с внутренним диаметром 0,1–0,5 мм, на внутреннюю стенку которого наносят неподвижную фазу. В таких колонках отсутствует вредное влияние вихревой диффузии, и высота тарелки составляет доли миллиметра, т. е. значительно меньше, чем в насадочных колонках. Кроме того, проницаемость капилляра также значительно выше. Длина капиллярных колонок составляет обычно несколько десятков метров, в редких случаях – несколько сотен метров. Капиллярные колонки обладают значительно более низким коэффициентом селективности, чем насадочные, при использовании одной и той же неподвижной фазы. Особенно заметны преимущества капиллярных колонок при разделении многокомпонентных смесей. Критерий разделения отнесенный ко времени анализа на капиллярных колонках выше, чем на насадочных. Все это свидетельствует о перспективности применения капиллярной хроматографии для решения многих аналитических задач.

Материал капиллярной колонки не должен обладать адсорбционной и каталитической активностью по отношению к неподвижной фазе и разделяемым компонентам. Вместе с тем он должен быть устойчивым при рабочей температуре и хорошо смачиваться неподвижной фазой. Наконец, он должен позволять изготавливать длинные и тонкие капилляры с практически постоянным сечением, так как всякие отклонения диаметра снижают эффективность колонок. Равномерное смачивание поверхности капилляра

неподвижной фазой также является чрезвычайно важным, так как только в этом случае образуется тонкая равномерная пленка. Капиллярные колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, алюминия, серебра, стекла, различных пластических материалов: нейлона, перлона, додерона, капрона, тефлона.

Так как количество неподвижной фазы, приходящееся на одну теоретическую тарелку, при капиллярной хроматографии значительно меньше, чем для насадочных колонок, объем пробы также должен быть значительно меньше. В капиллярные колонки рекомендуется дозировать не более 0,07 мкл, так как при больших дозах эффективность колонок будет снижаться. Поскольку манипуляции со столь ничтожными объемами пробы затруднительны, дозируют чаще всего большее количество вещества, а затем часть его отводят с помощью делителя потока.

5 Детекторы в газовой хроматографии

Хроматографический детектор – это устройство предназначенное для обнаружения и измерения количеств компонентов в потоке подвижной фазы на выходе из хроматографической колонки.

Характеристики детекторов:

- чувствительность – связывает сигнал детектора с измеряемой концентрацией и определяет аналитические возможности хроматографа в целом;
- предел детектирования – позволяет оценить предельные возможности детектора;
- линейность – пропорциональность между концентрацией анализируемого вещества в потоке газа-носителя на выходе из колонки и сигналом детектора, от которой зависит точность количественного анализа;
- быстродействие или инертность – способность детектора реагировать на быстрое изменение концентрации вещества в потоке газа-носителя, проходящего через детектор. Относительно большая инертность ДТП (детектор по теплопроводности) определяется скоростью процесса теплопередачи, которая значительно меньше скорости образования и сбора зарядов в ПИД (пламенно-ионизационный детектор) – практически мгновенно реагирует на изменение состава газа;
- селективность (избирательность).

Среди многообразия хроматографических детекторов следует различать детекторы интегральные и детекторы дифференциальные.

Интегральные детекторы регистрируют суммарное количество всех разделяемых веществ, выходящих из хроматографической колонки.

Дифференциальный детектор дает отклик на приращение концентрации каждого из разделяемых компонентов в зависимости от времени (т.е. $\Delta C/\Delta t$ от t). В этом случае хроматографический пик является дифференциальной кривой количества компонента, выходящего из колонки, как показано на рисунке 2 по времени. Сигнал дифференциального детектора может быть пропорционален или концентрации определяемого компонента в газе-носителе, или потоку этого компонента, т.е. количеству компонента, попадающему в камеру детектора в единицу времени, как показано на рисунке 3.

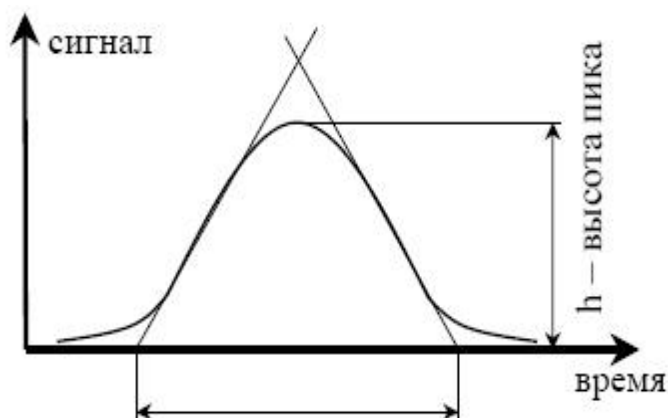


Рисунок 2 - Форма сигнала дифференциального детектора

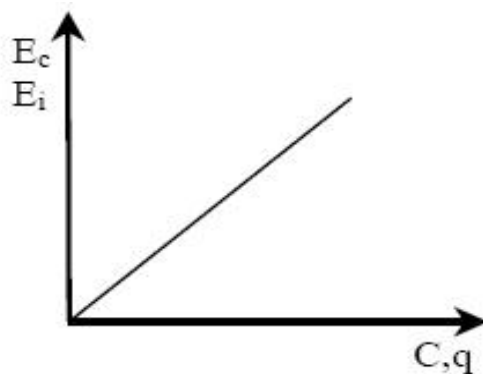


Рисунок 3 - Характер зависимости сигнала детектора от концентрации вещества

5.1 Пламенно – ионизационный детектор

Пламенно-ионизационный детектор, который представлен на рисунке 4, является одним из наиболее распространенных и популярных детекторов в газовой хроматографии и имеет высокую чувствительность. Ионизация анализируемых веществ, происходит в процессе их сгорания в пламени водорода. Поскольку в пламени водорода число ионов мало, то межэлектродное газовое пространство имеет большое сопротивление (10^{14} - 10^{13} Ом). При

внесении с газом носителем из колонки анализируемых органических веществ число ионов в пламени резко увеличивается, что соответственно вызывает возрастание ионного тока. Сжигание органических веществ дает малое число ионов (несколько ионов на миллион молекул). Эти ионы можно собрать соответствующим электрическим полем, а ток измерить. Сила тока пропорциональна массовому потоку анализируемого вещества через детектор.



Рисунок 4 – Схема устройства пламенно-ионизационного детектора: горелка (называемая соплом), питаемая смесью водорода и газа – носителя с постоянной объемной скоростью потока и окруженная электродами

Выходящий из колонки поток смешивается с водородом прямо перед соплом. Сопло помещено в закрытый корпус для защиты пламени от задувания. Воздух поступает в горелку концентрически через металлокерамический лист, которая обеспечивает ламинарный поток вокруг пламени. Электрическое поле прилагается или между двумя параллельными электродами, размещенными по обеим сторонам пламени, или между соплом и коллекторным электродом, сделанным из кольца или цилиндрической сетки, окружающим пламя. В ПИД используется диффузионное пламя, с которым производимый ток является более высоким, чем с форкамерным пламенем.

ПИД – типичный потоковый детектор. Сигнал получается в результате окисления анализируемого вещества, которое разрушается. Механизм окисления органических паров в воздушном пламени можно кратко описать следующим образом (рис. 5):

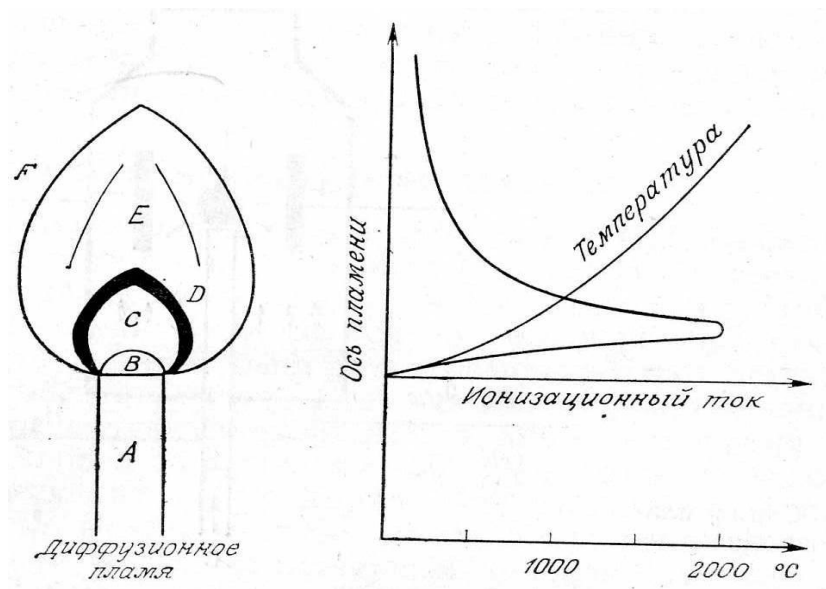
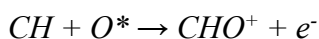
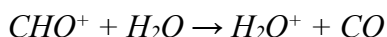


Рисунок 5 – Различные зоны в диффузионном пламени

- 1) Зона А. В сопле по средством диффузии смешивается водород и газа – носитель;
- 2) Зона В. Медленно начинаются реакции пиролиза. По средством распада в богатой водородом атмосфере с почти количественным выходом образуются метан и, возможно, свободные радикалы CH_3 ;
- 3) Зона С. Центр пламени является горячим (от 1500 до 2000 К) и не содержит кислорода вообще. Быстро происходят реакции пиролиза, дающие свободные радикалы CH , CH_2 и CH_3 в их основном состоянии;
- 4) Зона D. Там происходила бы химическая ионизация между свободными радикалами CH в основном состоянии и атомарным кислородом или возбужденными молекулами кислорода по следующему уравнению:



Образованные ионы немедленно реагировала с водой:



- 5) Зона E. Эта зона богата кислородом. Быстро происходит быстрое сгорание углерода и CO в CO_2 и H в H_2O .
- 6) Зона F. Эта зона, где продукты сгорания диффундируют в воздух и охлаждаются.

5.2 Детектор по теплопроводности

Детектор по теплопроводности (ДТП) был введен в употребление в качестве датчика состава газового потока Шейкспиром в 1921 году.

Принцип действия основан на изменении теплопроводности смеси при изменении ее состава. Если резистор нагревается током и охлаждается проходящим газовым потоком, равновесная температура зависит от состава газа.

Сопротивление резистора в свою очередь зависит от его температуры. Изменение этого сопротивления легко зарегистрировать.

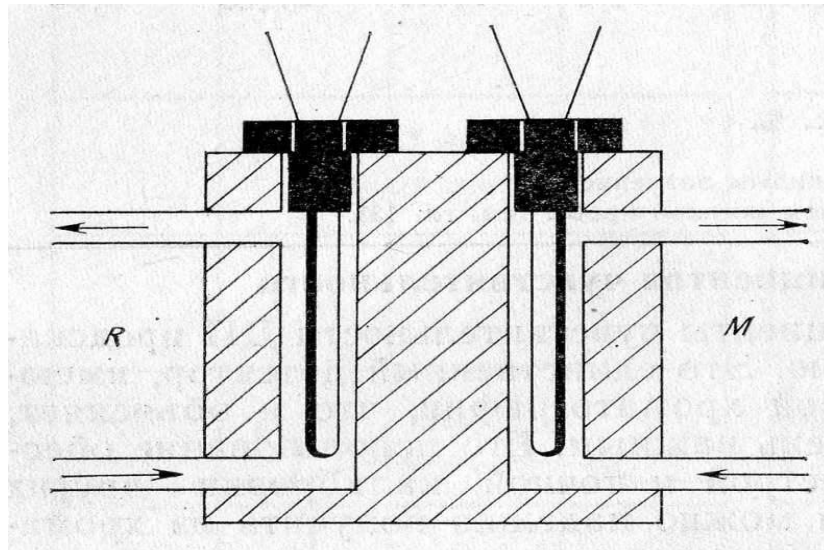


Рисунок 6 – Схема ячейки детектора по теплопроводности.

R – сравнительная ячейка; M – измерительная ячейка

На рис.6 показана схема ячейки ДТП. Металлический блок содержит ряд (обычно 2 или 4) полостей или ячеек, которые продуваются газом носителем. Каждая ячейка содержит чувствительный элемент – проволочный резистор (рис.6) или термистор. Чувствительные элементы – резисторы – соединены в мост Уитстона так, что каждая одна или каждые две ячейки составляют диагональ этого моста. Ячейка (ячейки) в одной диагонали продуваются чистым газом – носителем или вспомогательным потоком, взятым выше дозатора проб либо параллельным (рис.7).

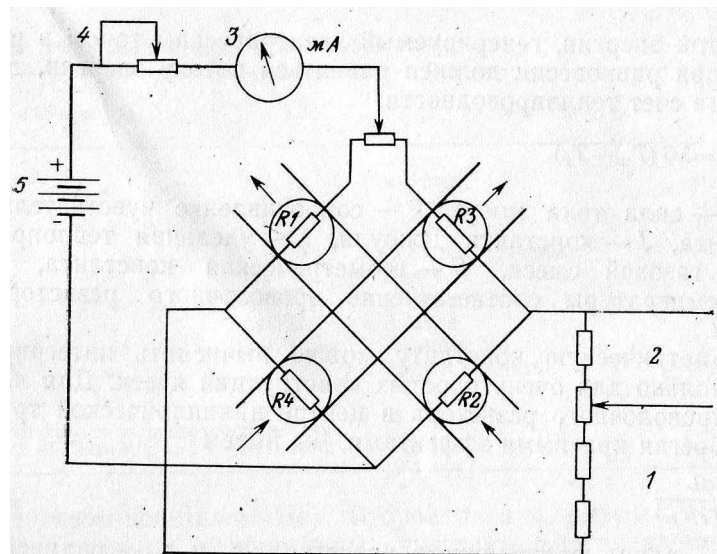


Рисунок 7 – Схема моста Уитстона ДТП. 1 – ослабление сигнала; 2 – соединение с самописцем или интегратором; 3 – гальванометр; 4 – регулирование тока моста; 5 – источник напряжения; R1, R2 – сравнительные ячейки; R3, R4 – измерительные ячейки

Другая ячейка (ячейки) продуваются элюентом из колонки. В начале анализа мост уравновешен. Элюирование пара из колонки вызывает изменение теплопроводности газовой смеси, изменение соответствующего сопротивления и разбаланс моста. Мерой концентрации пара в элюенте служит регистрируемый ток. Этот метод измерения обеспечивает возможность автоматической коррекции дрейфа. Возникающего в результате изменений объемной скорости потока газа – носителя, изменения температуры блока детектора и т.д.

Наблюдаемый отклик является комбинацией эффектов, обусловленных теплопроводностью и тепловой конвекцией, которые точно учесть трудно. Поэтому показания детектора нельзя предсказать полностью.

ДТП – типичный концентрационный детектор, как было показано различными исследователями. Площадь пика обратно пропорциональна объемной скорости потока газа – носителя.

Параметры, влияющие на показание детектора по теплопроводности

1) Природа газа – носителя. Для надлежащей работы удельная теплопроводность газа – носителя должна сильно отличаться от удельной теплопроводности анализируемых веществ. С газами, подобными азоту или аргону, часто получают плохие результаты: различия между удельными теплопроводностями газа – носителя и анализируемых веществ незначительны, коэффициенты чувствительности детектора низкие, а значения пределов детектирования высокие. На практике часто предпочитают гелий как менее опасный, однако он более дорогостоящий. За некоторые ложные пики считают ответственным каталитическое гидрирование анализируемых веществ на чувствительных элементах ДТП, что является другой причиной для предпочтения гелия.

2) Объемная скорость газа – носителя. ДТП может работать в широком диапазоне объемных скоростей газа – носителя, особенно если конструкция детектора симметрична. Для обеспечения максимальной чувствительности объемную скорость потока газа – носителя обычно выбирают равной или немного большей, чем оптимальную объемную скорость потока газа – носителя через колонку.

3) Тип чувствительных элементов. Имеются два типа чувствительных элементов, обычно используемых в ДТП: металлические проволочные резисторы или термисторы (керамические бусиновые термисторы). Сопротивление первых линейно увеличивается при повышении температуры.

Сопротивление последних экспоненциально уменьшается при повышении температуры. Поэтому данный детектор с термисторами может быть использован в намного более узком диапазоне температур, чем детектор с проволочными резисторами.

4) Внутренняя геометрия каналов. Шумы ДТП по большей части возникают в результате взаимодействия между проволочными резисторами и завихрениями в турбулентном газовом потоке, омывающем эти проволочные резисторы. Эти завихрения приводят к нестабильным тепловым потерям и, следовательно, к нестабильным температуре и сопротивлению чувствительных элементов. ДТП можно подразделить на три различных классов: 1) проточные ячейки; 2) полудиффузионные ячейки; 3) диффузионные ячейки.

5) ДТП является очень слабо селективным детектором. Показание детектора пропорционально разности между молярной теплопроводностью газа – носителя и парциальной молярной теплопроводностью анализируемого вещества при бесконечном разбавлении. В оптимальных условиях с водородом, используемым в качестве газа – носителя, и довольно большой силой тока моста, предел детектирования составляет порядка 30 млн.^{-1} в пробе. В благоприятных случаях он может быть ниже 10 млн.^{-1} .

Основными источниками нестабильности нулевой линии, шумов или дрейфа являются:

- 1) Флуктуации температуры ячеек;
- 2) Флуктуации температуры чувствительных элементов;
- 3) Взаимодействие между потоком газа – носителя и чувствительными элементами;
- 4) Механические вибрации.

Линейный динамический диапазон ДТП составляет около 10^4 , что довольно приемлемо для газохроматографического детектора.

ДТП – простой, недорогой детектор и требует незначительного технического обслуживания. Следует периодически заменять чувствительные элементы, что является легкой операцией.

Помимо вышеперечисленных детекторов существуют детектор по плотности (ДП), электрозахватный (ЭЗД), пламенно – фотометрический (ПФД), фотоионизационный (ФИД), термоионный (ТИД) детекторы и т.д.

6 Понятие хроматограммы

Каждому компоненту смеси на хроматограмме соответствует отдельный пик – максимум регистрируемого сигнала детектора или концентрации компонента хроматографируемой смеси в элюенте. Кривую зависимости сигнала детектора от объема газа-носителя или от времени называют хроматограммой (элюиционной кривой). В зависимости от типа используемого детектора получают дифференциальные на рисунке 8 (а) и интегральные хроматограммы рисунке 8 (б).

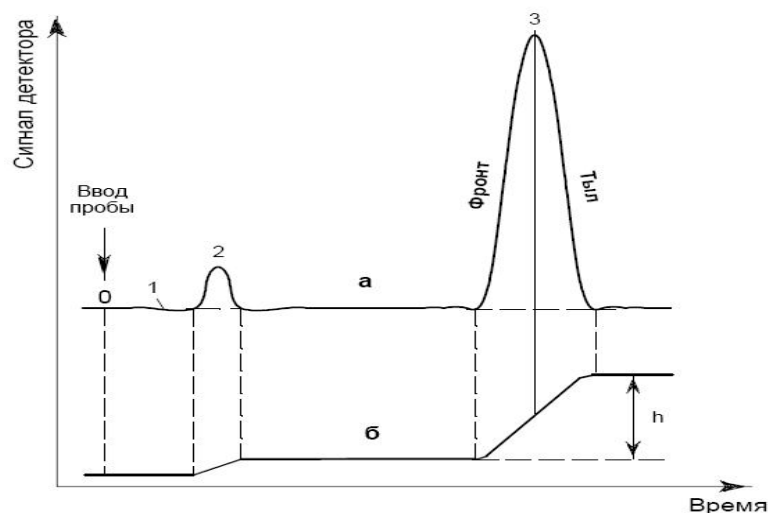


Рисунок 8 – Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы:

1 – нулевая линия; 2 – пик несорбирующего вещества; 3 – пик определяемого компонента

На дифференциальной хроматограмме различают следующие составные части: 1 - нулевую линию - участок хроматограммы полученной при регистрации сигнала дифференциального детектора во время выхода из колонки чистого газа-носителя; 2 - пик несорбирующегося компонента; пик 3 – участок хроматограммы, полученной при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки одного из определяемых компонентов (или смеси нескольких неразделенных компонентов).

Расширение полосы компонента по мере прохождения ее через колонку, ведущее к получению широкого хроматографического пика, называют размытием пика.

Исходными экспериментальными данными, с помощью которых выполняется качественный газохроматографический анализ, являются элюионные характеристики: время удерживания, объем удерживания и соответствующий им отрезок на хроматограмме - расстояние удерживания, как показано на рисунке 9

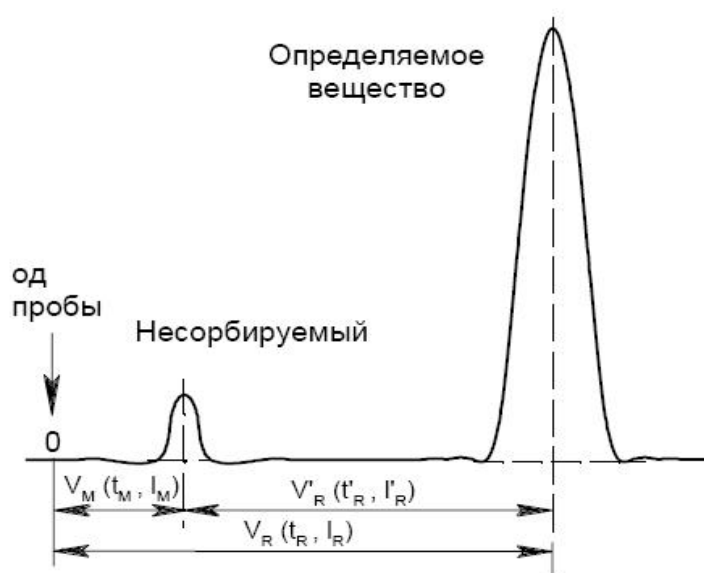


Рисунок 9 – Типичная дифференциальная хроматограмма индивидуального вещества и несорбируемого газа

Время удерживания (t_R) - это время, прошедшее от момента ввода пробы до выхода максимума концентрации определяемого компонента. Время удерживания экспериментально определяется по секундомеру либо с помощью интегратора и измеряется в минутах и секундах (n'n").

Расстояние удерживания (l_R) — это расстояние на хроматограмме от момента ввода пробы до выхода пика определяемого компонента. Измеряется на хроматограмме с помощью линейки от линии старта до вершины пика (в мм). Расстояние удерживания - непредставительная величина, так как она зависит от скорости перемещения диаграммной ленты и от других факторов.

Удерживаемый объем (V_R) — это объем газа-носителя (в см³), прошедший через хроматографическую колонку от момента ввода пробы до момента выхода максимальной концентрации определяемого вещества, измеренный при давлении и температуре на выходе из колонки. Объем удерживания находят по уравнению:

$$V_R = t_R * F_{об}, \quad (1)$$

где $F_{об}$ – объемная скорость газа-носителя, см³/мин

Объемная скорость газа-носителя - объем газа-носителя, протекающего за единицу времени через пенный расходомер, т.е. на выходе из колонки и при температуре колонки.

Перечисленные параметры, при условии использования одной и той же температуры опыта и скорости газа-носителя, являются качественной характеристикой анализируемых веществ в данных условиях на одном и том же

приборе. Поэтому ими можно пользоваться для выполнения качественного анализа, только используя один и тот же прибор, строго соблюдая неизменность режима его работы.

Для сопоставления получаемых значений первичных параметров удерживания с литературными данными или полученными на другом приборе или в иных условиях (для той же неподвижной фазы и температуры колонки) необходимо помнить, что на них влияют следующие факторы:

- а) свойства и количества НЖФ (адсорбента в газоадсорбционной хроматографии и сорбента в ГЖХ), причем в газожидкостной хроматографии влияет отдельно и НЖФ, и твердый носитель;
- б) температура колонки и скорость газа-носителя;
- в) конструктивные особенности применяемой аппаратуры;
- г) перепад давления газа-носителя на входе и выходе колонки.

7 Методы расчета хроматограмм

Методы измерения параметров пиков можно разбить на две группы: ручные методы и автоматические. Ручные методы используются после того, как получена обычная запись результата разделения — хроматограмма. Ручные методы отличаются простотой. При обработке хроматограммы вручную основную роль играет оператор. При этом используется обычный чертежный инструмент. Кроме того, применяют измерительную лупу и иногда планиметр.

При автоматической обработке хроматограмм, интегрирование проводится одновременно с записью хроматограммы. Автоматические методы характеризуются тем, что оператор играет второстепенную роль (считывает показания интегратора, нажимает кнопку начала измерения и т.п.). Здесь исключаются ошибки оператора и погрешности самописца.

7.1 Измерение количественных параметров хорошо разделенных пиков

Количественный газохроматографический анализ основан на зависимости между площадью S (или высотой h) пика и количеством определяемого компонента в пробе.

Под площадью пика понимается площадь, ограниченная контуром пика и его основанием — CD отрезком, соединяющем начало и конец пика, как показано на рисунке 10. Площадь пика измеряется в $мм^2$, $A \cdot c$ или $B \cdot c$.

Высота пика (h) — расстояние от вершины пика до его основания, измеренное в направлении параллельной оси сигналов детектора на рисунке 10, h — измеряется в мм: а — нулевая параллельная оси времени, т.е. дрейф отсутствует, как показано на рисунке 11 (а); б — измерение высоты при дрейфе нулевой на рисунке 11 (б).

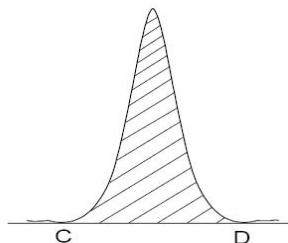


Рис. 10 — Определение площади пика

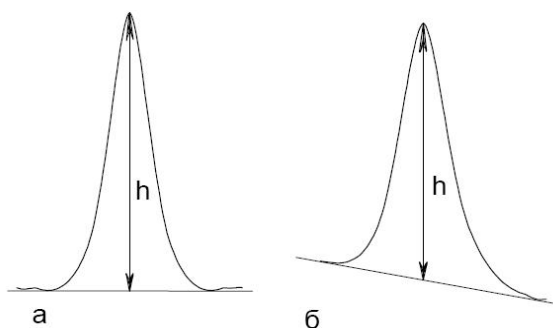


Рис. 11 — Определение высоты пика: а) при отсутствии дрейфа нулевой линии; б) при дрейфе нулевой линии

Площадь и высота пика могут измеряться как вручную, так и автоматически. При ручных способах измерения площади пика используют вспомогательный параметр — ширина пика, как показано на рисунке 12

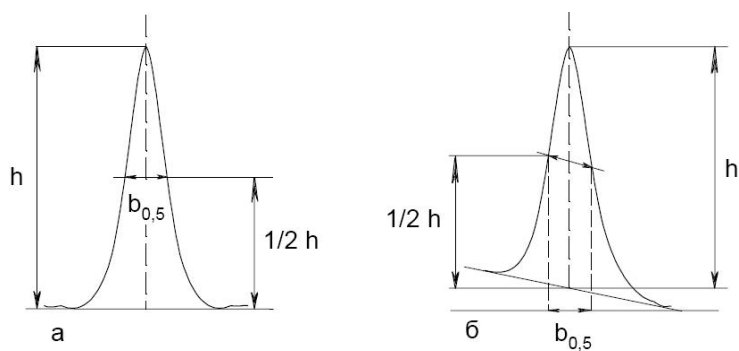


Рис. 12 — Определение ширины пика: а) при отсутствии дрейфа нулевой линии; б) при дрейфе нулевой линии

Ширина пика — проекция отрезка прямой, параллельной основанию пика, ограниченного точками пересечения с ветвями пика, на ось времени. Ширина

пика может измеряться на разных уровнях (сечениях) высоты пика. Ширина пика измеряется в мм;

7.2 Метод внутренней нормализации

Этот метод осуществляется в виде нескольких вариантов. В методе простой нормализации сумма площадей всех пиков принимается за 100% и концентрация любого компонента пробы рассчитывается как относительная площадь пика:

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} * 100 \quad (2)$$

Необходимым условием применения этого метода является регистрация всех компонентов пробы и одинаковая чувствительность детектора к разным веществам. Для большинства детекторов это, в общем, справедливо, если анализируется смесь родственных соединений, молекулярные массы которых значительно не различаются или все компоненты пробы имеют большие молекулярные массы. Например, не требуется калибровка при анализе смеси циклогексана и бензола или при анализе изомеров ксилола. Этот вариант метода имеет ограниченное применение.

В большинстве случаев приходится учитывать разный отклик детектора к различным веществам пробы с помощью калибровочных коэффициентов, зависящих от свойств вещества, способа детектирования, а также от конструкции детектора.

В основном варианте метода расчет проводится с учетом калибровочных коэффициентов:

$$C_i = \frac{S_i * K_i}{\sum_{i=1}^n S_i * K_i} * 100 \quad (3)$$

где C_i – концентрация компонента i , %;

S_i – площадь соответствующего пика;

K_i – калибровочный коэффициент;

$\sum_{i=1}^n S_i * K_i$ – сумма произведений площадей пиков на относительные поправочные коэффициенты для всех пиков хроматограммы.

Достоинства метода внутренней нормализации состоят в том, что он не требует воспроизводимого ввода пробы по величине и тождественности

условий анализа. Расчеты проводятся с использованием относительных калибровочных коэффициентов, которые мало чувствительны к небольшим изменениям в условиях проведения эксперимента.

Недостатки метода заключаются в трудности разделения всех компонентов сложных смесей, необходимости их идентификации и трудоемкости определения калибровочных коэффициентов, хотя некоторые компоненты могут и не представлять аналитического интереса. Недостатком метода является взаимозависимость точности определения одного компонента от точности определения остальных присутствующих в смеси. Ошибки в определении параметров пика или калибровочного коэффициента какого-либо одного компонента приводит к неверным результатам для всех компонентов пробы.

7.3 Метод абсолютной калибровки

Метод основан на использовании зависимости между количеством компонента в пробе и параметрами пика. Эту зависимость определяют экспериментально, хроматографируя искусственные смеси, и выражают либо в виде графика «Параметр пика — количество (концентрация)» на рисунке 13, либо аналитически:

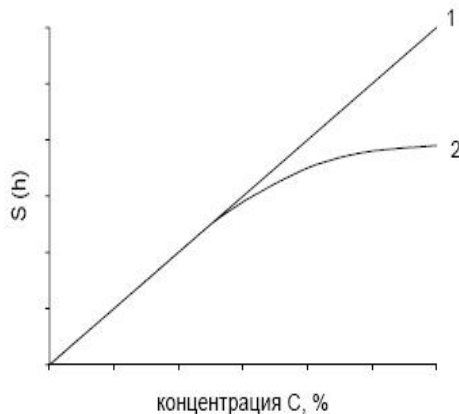


Рис. 13 — Зависимость параметра пика от количества (концентрации):

1 — прямолинейная зависимость;

2 — криволинейная зависимость

$$C_i = \frac{k_{m_{ai}} * S_i}{m_n} * 100, \text{ масс. \%} \quad (4)$$

или

$$C_i = \frac{k_{vi} * S_i}{V_n} * 100, об. \% \quad (5)$$

где m_n и V_n – соответственно масса и объем введенной пробы.

Калибровка проводится как по определяемым, так и по стандартным соединениям. В последнем случае должны быть известны отношения массовых или молярных чувствительностей детектора к этим соединениям. Калибровку можно проводить, используя либо одинаковые по объему пробы, либо различные объемы постоянной концентрации. Первый способ обычно используют при анализе жидких проб, а второй при анализе газообразных.

Метод абсолютной калибровки используется при работе, как с линейными детекторами, так и с нелинейными детекторами и при искажении параметра пика вследствие перегрузки колонки. При использовании этого метода требуется разделение только интересующих компонентов, поэтому он может применяться и при обратной продувке колонки, и при отсутствии отклика детектора к некоторым соединениям.

Метод абсолютной калибровки требует соблюдения полной идентичности условий хроматографического процесса при калибровке прибора и анализе исследуемой смеси. Необходимую информацию о работе прибора (газового хроматографа) может дать анализ стандартной смеси.

Точность результатов, получаемых этим методом, зависит от точности дозирования пробы. Этот метод рекомендуется использовать при введении пробы газовым краном-дозатором. Метод используется при контроле и регулировании технологических процессов с помощью промышленных (поточных) хроматографов. Метод является основным при анализе примесей.

8 Экспериментальная часть

За рубежом и в нашей стране непрерывно растет объем производства высокооктановых бензинов, что вызывает необходимость совершенствования технологических процессов их получения и выдвигает дополнительные задачи в области разработки и использования присадок и добавок к топливам.

Современные автобензины готовят смешением компонентов, получаемых путем прямой перегонки, каталитического риформинга, каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования, полимеризации и других процессов переработки нефти и газа

Товарные бензины одной и той же марки, но выработанные на различных НПЗ, имеют не одинаковый компонентный и фракционный состав, что связано

с различием технологических процессов и перерабатываемого на них сырья на каждом конкретном нефтеперерабатывающем предприятии. Даже бензины одной марки выработанные конкретным заводом в разное время могут отличаться по компонентному составу.

Согласно техническому регламенту «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и другим горюче-смазочным материалам», разработанному Минпромэнерго, с 1 января 2009 г. предлагается запретить производство бензина ниже стандарта Евро-3. Согласно утвержденному правительством в октябре 2005 г. техническому регламенту «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» с 1 января 2008 г. запрещены производство и ввоз в Россию автомобилей с двигателями нормой ниже «Евро-3».

С 1 января 2010 года произойдет переход на Евро-4, а с 1 января 2014 г. – на Евро-5. Для автомобильных бензинов нормируются требования к показателям, влияющим на экологию (соответствуют действующим и перспективным европейским нормам, см. табл. 6): содержание свинца, серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, детонационная стойкость. При этом ассортимент и качество выпускаемых топлив должны обеспечивать надежную эксплуатацию всех имеющихся в стране транспортных средств.

Таблица 6

Требования к показателям, влияющим на экологию

Показатели	Евро-3	Евро-4
Содержание бензола, % мас., не более	1,00	1,00
Содержание серы, не более	150 ppm	30 ppm
Содержание ароматич. углеводородов, % об. не более	42	35
Содержание олефиновых углеводородов, % об. не более	18	14
Содержание кислорода, % мас. не более	2,7	2,7
Наличие моющих присадок	обязательно	обязательно

Имеющийся в настоящее время на большинстве НПЗ набор процессов объективно обуславливает высокое содержание ароматики в товарных высокооктановых бензинах. И если повышенное содержание в них бензола влияет, прежде всего, на экологическую безопасность (как потенциальный источник канцерогенного бензапирена, то высокое содержание более высококипящих ароматических углеводородов чревато повышенным нагарообразованием в камерах сгорания и на клапанах двигателей, что ухудшает такие их эксплуатационные показатели как КПД, мощность, экономические и экологические характеристики.

Строение ароматических углеводородов оказывает существенное влияние на нагарообразование. С повышением молекулярного веса углеводорода и температуры его кипения влияние на нагарообразование, как правило, увеличивается. Высококипящие ароматические углеводороды под воздействием высоких температур претерпевают окислительные превращения и, очевидно, служат основным источником образования нагара.

Высокоэффективный детальный углеводородный анализ возможен при применении сравнительно недорогого хроматографического оборудования, укомплектованного современными капиллярными колонками со стабильными параметрами.

Цель работы: Определить индивидуальный компонентный состав бензина.

Сущность метода заключается в хроматографическом разделении бензина на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой с последующей регистрацией углеводородов пламенно-ионизационным детектором и автоматизированной обработкой полученной информации с помощью программного обеспечения.

Представительный образец бензина вводят в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, содержащей в качестве твердой фазы метилсилоксан, нанесенный на стенки кварцевой капиллярной колонки.

Под действием газа-носителя - гелия образец проходит через колонку, в которой его компоненты разделяются. Компоненты регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного накопления данных или интегрирующим компьютером. Каждый получаемый пик идентифицируют путем сравнения его индекса удерживания или визуально путем сравнения со стандартными хроматограммами.

Хроматограф выводят на режим, указанный в табл. 7

Таблица 7

Режим работы хроматографа

Показатель	Значение
Инжектор	
Температура, °C	250
Деление потока	От 175:1 до 275:1
Лайнер (вкладыш)	Дезактивированное стекло
Объем пробы, мкл	0,2-1,0
Детектор	
Температура, °C	250-300
Скорость потока газов: водород, см/мин	30-40
воздух, см/мин	300-400
Термостат колонки	
Начальная температура термостатирования колонок, °C	0
Время изотермы, мин	15
Первая скорость программирования температуры, °C/мин	1
Время первой ступени программирования, мин	50
Вторая скорость программирования температуры, °C/мин	2
Время второй ступени программирования, мин	40
Третья скорость программирования температуры, °C/мин	4
Время третьей ступени программирования, мин	35
Конечная температура анализа, °C	270
Давление на входе в колонку, КПа	300-350
Колонка	
Длина, м	100
Внутренний диаметр, мм	0,25
Толщина пленки, мкм	0,5
Жидкая фаза	100%-ный полиметилсилоксан

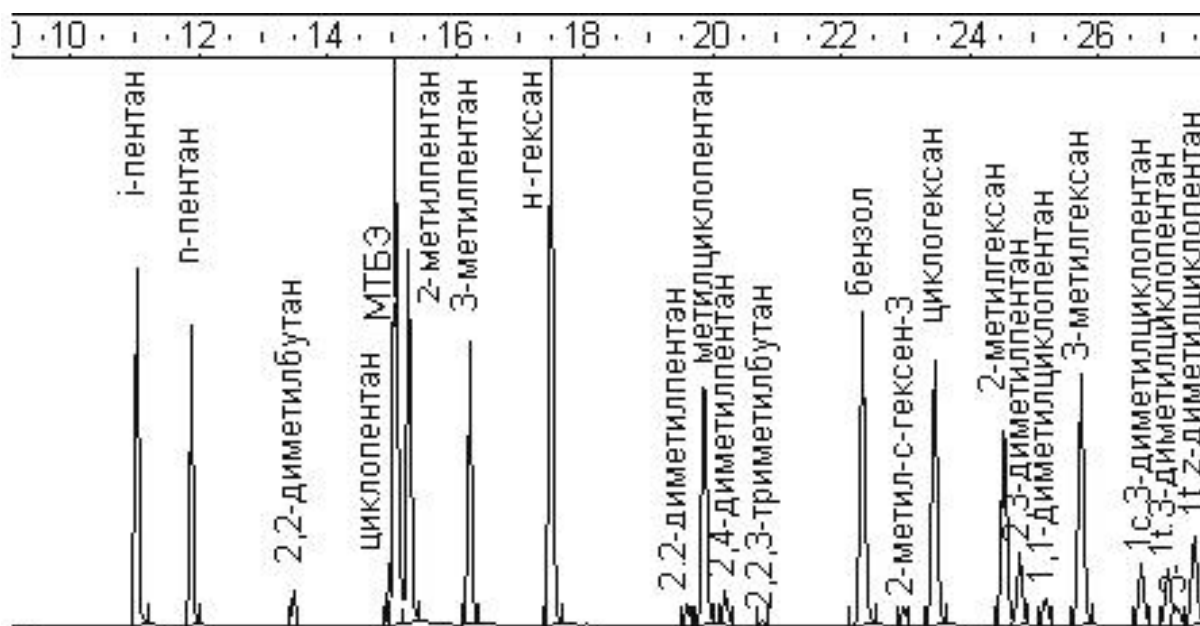


Рис. 13 Определение компонентного состава бензина на детекторе ПИД

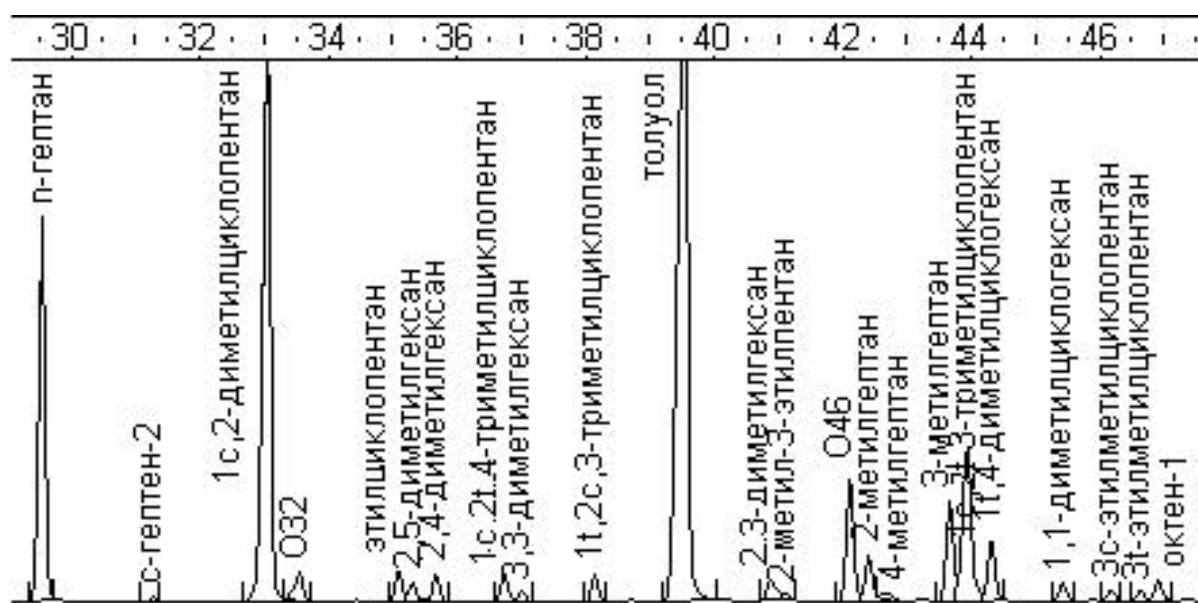


Рис. 14 Определение компонентного состава бензина на детекторе ПИД

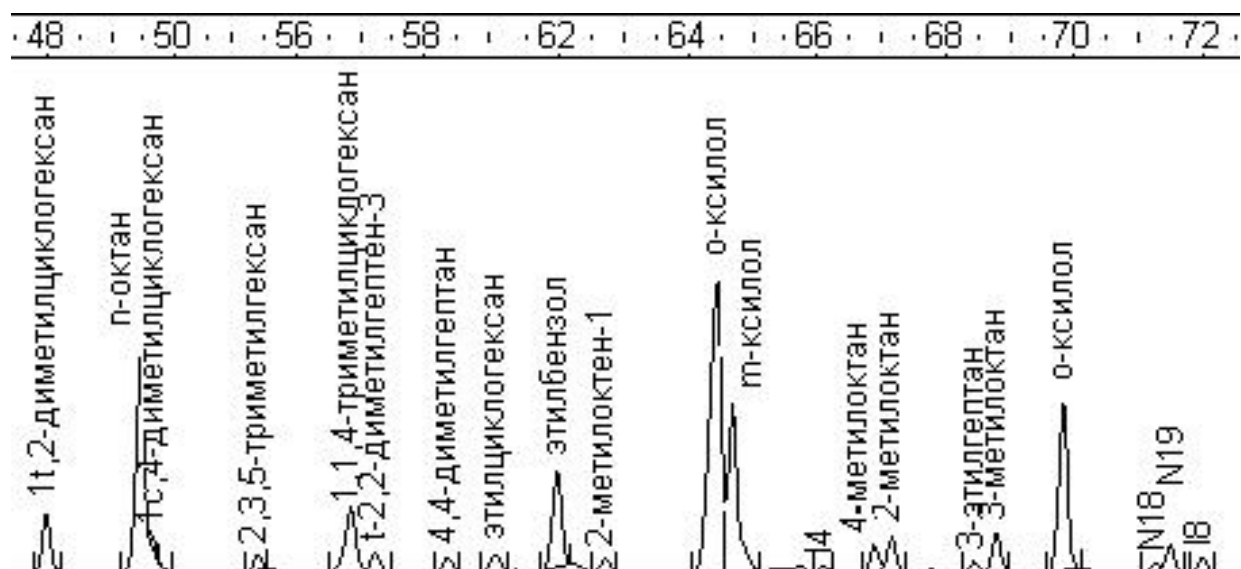


Рис. 15 Определение компонентного состава бензина на детекторе ПИД

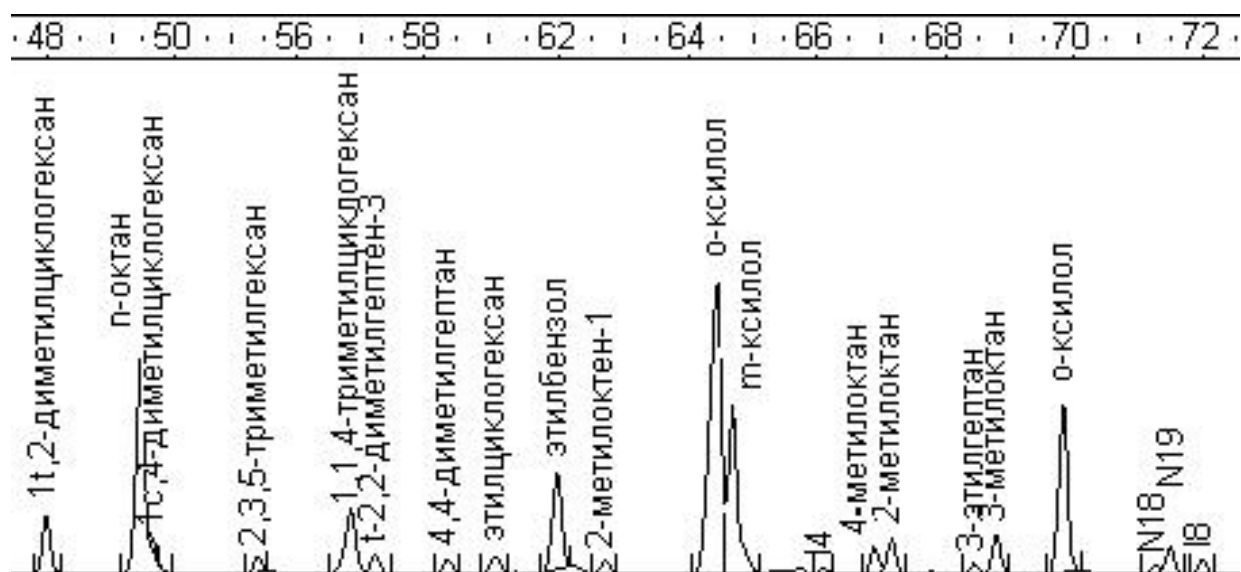


Рис. 16 Определение компонентного состава бензина на детекторе ПИД

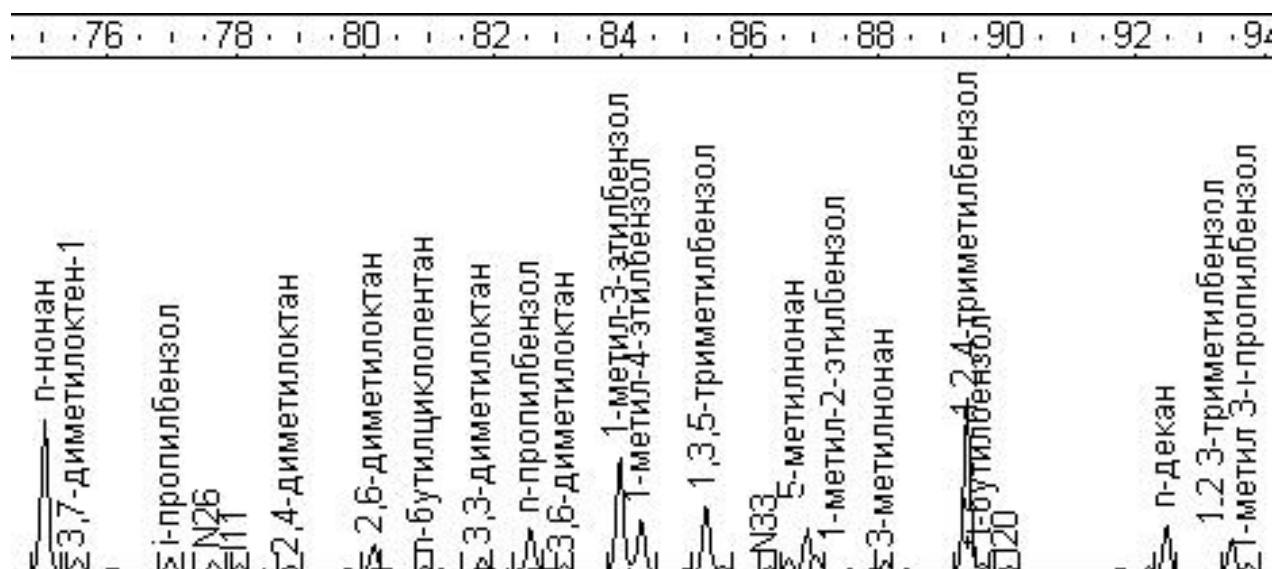


Рис. 17 Определение компонентного состава бензина на детекторе ПИД

8.1 Порядок выполнения работы

- 1) Подать газ носитель, гелий, азот через редуктор в газовый блок хроматографа
- 2) Установить расход газов при помощи вентилей тонкой регулировки.
- 3) Проверить расход газа носителя через колонку.
- 4) Включить хроматограф в сеть, действуя согласно инструкции по эксплуатации данного прибора.
- 5) Прогреть прибор в течении часа
- 6) Отобрать микрошприцем пробу и ввести в испаритель хроматографа
- 7) Провести анализ бензиновой фракции
- 8) Скорректировать время удерживания опорных пиков
- 9) Идентифицировать пики на хроматограмме
- 10) Выполнить расчет хроматограммы
- 11) Охладить хроматограф
- 12) Выключить хроматограф
- 13) Выключить компрессор и генератор водорода
- 14) Закрыть баллон с инертным газом

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Березкин В.Г. Что такое хроматография? О новом подходе к определению хроматографии/В.Г. Березкин; Российская академия наук; Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева. – М.: Наука, 2003. – 76 с.
- 2 Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: в двух частях. Ч. 1: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 582 с.
- 3 Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: в двух частях. Ч. 2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 375 с.
- 4 Винарский В.А. Хроматография (Электронный курс): Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. – Мн.: Научно-методический центр «Электронная книга БГУ», 2003. – 172 с.
- 5 Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156с.
- 6 Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. – М., «Химия», 1975.-200с.
- 7 Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов/А.И. Богомолов, А.А.Гайле, В.В. Громова и др.; Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е.Драбкина. – 3-ие изд., доп. и испр. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.

Учебное издание

Сухинина Ольга Сергеевна
Ивашкина Елена николаевна

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БЕНЗИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методические указания к лабораторной работе по курсу «Химическая
технология топлива и углеродных материалов»

Подписано к печати . Формат 60х84/16. Бумага «Классика».

Печать RISO. Усл.печ.л. 20,0. Уч.-изд.л. 18,11.

Заказ . Тираж экз.

Томский политехнический университет



Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована



NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.