

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Лабораторная работа № 9 А. Определение качественного состава смеси на основе характеристик удерживания

Цель работы: Идентифицировать компоненты хроматографируемой смеси по объемам удерживания и для идентифицированных компонентов рассчитать удельные удерживаемые объемы.

Теоретическая часть

Газовая хроматография позволяет проводить индивидуальную и групповую идентификацию веществ (т.е. отнесение их к определенной группе соединений). Индивидуальную хроматографическую идентификацию проводят с помощью следующего приема: сравнивают характеристики удерживания компонентов анализируемой смеси с характеристиками удерживания стандартов, компонентов стандартных смесей или с табличными данными.

Характеристики удерживания

1. *Расстояние удерживания* l_R , мм – расстояние от момента ввода пробы на хроматограмме до максимума соответствующего пика. l_0 – расстояние удерживания несорбирующегося компонента, мм, определяется от момента ввода пробы до максимума пика несорбирующегося компонента;

2. *Исправленное (приведенное) расстояние удерживания*, l'_R – расстояние от вершины пика несорбирующегося компонента до максимума соответствующего пика, мм;

$$l'_R = l_R - l_0 \quad (2.1)$$

3. *Время удерживания* t_R , мин – время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента записи максимума соответствующего пика.

Время удерживания можно рассчитать, зная линейную скорость движения диаграммной ленты в потенциометре U_l , мм/мин:

$$t_R = \frac{l_R}{U_l} \quad (2.2)$$

(часто время удерживания измеряется непосредственно с помощью секундомера).

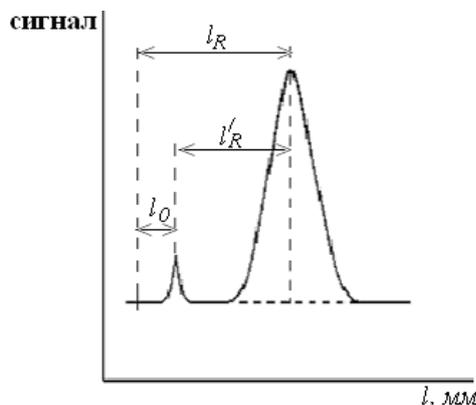


Рис. 2.1. Хроматограмма, иллюстрирующая расстояние удерживания

4. *Исправленное время удерживания* t'_R , мин – время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбирующегося компонента до появления максимума пика соответствующего соединения,

$$t'_R = t_R - t_0 = \frac{l'_R}{U_l} \quad (2.3),$$

где t_0 – время удерживания несорбирующегося компонента.

Время удерживания есть функция длины колонки, скорости потока газа-носителя, сорбируемости, температуры. Величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является объем удерживания.

5. *Объем удерживания* (удерживаемый объем), V_R , мл – объем газа-носителя при температуре колонки, прошедшего через колонку за время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума соответствующего пика хроматограммы.

$$V_R = F_C \cdot t_R \quad (2.4),$$

где F_C – исправленная объемная скорость газа носителя, мл/мин.

Объемная скорость газа-носителя F_R измеряется на выходе из колонки жидкостным расходомером. Для расчета истинного (исправленного) значения, F_C , следует учитывать давление насыщенного пара рабочей жидкости расходомера (обычно воды), p_{H_2O} , при температуре расходомера T_P , тогда ,

$$F_C = F_R \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{T_K}{T_P} \quad (2.5)$$

где F_R - измеренная объемная скорость расхода газа-носителя на выходе из колонки, мл/мин.; p_0 - давление газа на выходе из колонки, обычно 1 атм; T_K – температура колонки, К.

6. *Приведенный (исправленный) объем удерживания* V'_R , мл – объем удерживания с поправкой на объем удерживания несорбирующегося компонента (V_0). Рассчитывается по формуле:

$$V'_R = V_R - V_0 = F_C \cdot t'_R \quad (2.6)$$

7. *Эффективный (истинный) объем удерживания* V_N , мл – приведенный объем удерживания, исправленный с учетом перепада давления в колонке:

$$V_N = V'_R \cdot j = F_C \cdot t'_R \cdot j \quad (2.7),$$

где j – поправочный коэффициент, учитывающий сжимаемость газа носителя в колонке:

$$j = \frac{3 \left(p_i / p_0 \right)^2 - 1}{2 \left(p_i / p_0 \right)^3 - 1} \quad (2.8)$$

где P_i – давление газа-носителя на входе в колонку, атм; P_0 – давление газа-носителя на выходе из колонки, равное 1 атм.

Таким образом, истинный удерживаемый объем равен:

$$V_N = (t_R - t_0) \cdot F_R \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i / p_0)^2 - 1}{(p_i / p_0)^3 - 1} \cdot \frac{T_K}{T_P} \quad (2.9)$$

6. Удельный объем удерживания при температуре колонки, V_q^T – истинный объем удерживания, отнесенный к единице массы неподвижной жидкой фазы в колонке. Рассчитывается по формуле:

$$V_q^T = V_N / q \quad (2.10),$$

где q – масса неподвижной жидкой фазы в колонке, г.

9. Удельный объем удерживания V_q^0 – удельный объем удерживания при температуре колонки, приведенный к 273 К, рассчитывается по формуле:

$$V_q^T = V_q^0 \cdot \frac{273}{T_K} \quad (2.11)$$

В газожидкостной хроматографии удельный удерживаемый объем представляет собой физико-химическую константу. Значение ее зависит только от природы жидкой фазы и не зависит от условий хроматографического разделения. Величина V_q^0 может быть использована для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований.

Выполнение работы.

На газовом хроматографе снимают хроматограммы полученной контрольной смеси. Условия хроматографирования определяются природой анализируемой смеси. На полученных хроматограммах измеряют расстояния удерживания пиков отдельных компонентов смеси и индивидуальных веществ. Рассчитывают их объемы удерживания. Сравнивая V_R' компонентов смеси с V_R' индивидуальных веществ, идентифицируют пики контрольной смеси.

Для идентифицированных компонентов смеси рассчитывают удельные удерживаемые объемы. Результаты расчета сводят в таблицу.

Таблица 2.1

Расчет характеристик удерживания

№	Компонент	l_R' , мм	t_R , мин.	t_R' , мин.	V_R' , мл
1.					
2.					

Лабораторная работа № 9 Б. Определение количественного состава многокомпонентной смеси

Цель работы: Определить содержание отдельных компонентов контрольной смеси методом внутренней нормализации без учета калибровочных коэффициентов (методом простой нормировки).

Теоретическая часть: Для определения количественного состава анализируемой смеси используют зависимость между содержанием данного компонента в смеси и размерами соответствующего ему пика на хроматограмме. Чаще всего количественную оценку хроматограмм производят по площади пиков S . Упрощенный метод измерения площади пика состоит в умножении высоты пика на его ширину, измеренную на расстоянии, равном половине высоты.

Метод простой нормировки основан на предположении, что вещества, независимо от их строения, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика. Это приближено выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа – носителя применяется газ, теплопроводность которого приблизительно на порядок отличается от теплопроводности анализируемых веществ (детектор – катарометр). Такими обычно являются водород и гелий.

Площадь каждого пика рассчитывают путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на полувысоте пика:

$$S = h \cdot w_{1/2} \quad (2.12)$$

Расчет содержания данного компонента в анализируемой смеси проводят по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100 \quad (2.13),$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента, %; S_i – площадь пика i -го компонента, мм^2 ; $\sum_{i=1}^n S_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов, мм^2 .

Метод простой нормировки не дает точных результатов в случае различной чувствительности детектора по отношению к разделяемым компонентам смеси.

Выполнение работы: На газовом хроматографе снимают 2–3 воспроизводимых хроматограммы контрольной смеси. Рассчитывают площади пиков отдельных компонентов и определяют содержание компонентов в смеси. Результаты оформляют в виде таблицы.

Расчет состава смеси

№	Компонент	Высота пика, мм	Ширина полупика, мм	Площадь пика, мм ²	Содержание компонента, ω , %
1					
2					
3					

Вопросы к лабораторной работе:

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования??
5. В чем состоит проявительный (элюентный) анализ? Каково его преимущество перед фронтальной и вытеснительной?
6. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели ?
7. Какие колонки используют в газовой и жидкостной хроматографии?
8. В чем сущность плоскостной хроматографии?
9. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
10. Почему идентификацию компонентов не рекомендуется вести по абсолютным временам удерживания?
11. Какие другие способы идентификации компонентов применяют в хроматографическом анализе?
12. Можно ли сделать вывод о природе веществ на основании хроматографических данных?
13. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
14. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? площадь пика?
15. В чем сущность основных методов количественной хроматографии: а) нормировки с поправочными коэффициентами; б) абсолютной калибровки; в) внутреннего стандарта?
16. Почему способ абсолютной калибровки сравнительно редко применяют в хроматографических лабораториях?
17. Укажите возможности и ограничения различных количественных методов хроматографического анализа.