

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт промышленных технологий и инжиниринга

Кафедра переработки нефти и газа

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Методические указания  
для лабораторных работ по дисциплине  
**"Физико-химические методы анализа нефти и нефтепродуктов"**  
для обучающихся по направлению подготовки  
18.04.01 Химическая технология  
по программе Химическая технология топлива и газа  
очной формы обучения

Составители:

*Л. В. Трушкова, кандидат химических наук,  
В. В. Дрогалев, старший преподаватель*

Тюмень  
ТюмГНГУ  
2015

Трушкова, Л.В. Газовая хроматография [Текст] : методические указания по выполнению лабораторных работ /Л.В. Трушкова, В.В.Дрогалев.– Тюмень: ТюмГНГУ, 2015. –35 с.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию на заседании кафедры « Переработка нефти и газа» «08» октября 2015 года, протокол № 3

#### Аннотация

Методические указания предназначены для обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология по программе Химическая технология топлива и газа

Приведены теоретические закономерности газовой хроматографии, тематика лабораторных работ, требования к содержанию и оформлению отчётов по лабораторным работам, список рекомендованной литературы для освоения данного раздела изучаемой дисциплины.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Основные правила техники безопасности.....	5
2 Газовая хроматография.....	5
2.1 Газовая хроматография как метод разделения веществ.....	6
2.2 Носители и неподвижные фазы.....	9
2.3 Детекторы газохроматографической системы.....	11
3 Газовый хроматограф CHROM 5.....	14
3.1 Оснащение прибора.....	14
3.2 Принцип работы хроматографа.....	15
3.3 Генератор водорода.....	16
3.4 Способы расчёта концентраций.....	18
4 Практические задания.....	20
4.1 Лабораторная работа №1 «Определение поправочного коэффициента бензола по отношению к предельным углеводородам методом газовой хроматографии».....	20
4.2 Лабораторная работа №2 «Количественное определение метилового спирта и сивушных масел в этиловом спирте».....	22
4.3 Лабораторная работа № 3 «Определение содержания летучих галогенорганических соединений в питьевой воде».....	23
4.4 Лабораторная работа № 4 «Определение фракционного состава керосина, расчет процентного содержания н-парафинов в топливе».....	24
4.5 Лабораторная работа № 5 «Определение марки дизельного топлива».....	25
4.6 Лабораторная работа № 6 «Установление качественного и количественного состава бензина».....	27
5 Контрольные вопросы.....	29
6 Критерии оценки работы обучающихся.....	30
7 Список основной и дополнительной литературы.....	31
8 Приложения .....	33

## ВВЕДЕНИЕ

Основная задача технического анализа – наиболее полно и четко охарактеризовать необходимые химические, физические и эксплуатационные свойства конечных продуктов производства с учетом особенностей их назначения и применения.

Различают несколько видов анализа нефтей и нефтяных фракций: элементный, индивидуальный, групповой и структурно-групповой. Развитие современных физико-химических методов анализа смесей

позволило перейти от определения элементного состава нефтей к исследованиям группового и индивидуального состава нефтяных фракций. На сегодняшний день разработаны методы изучения индивидуального состава нефтяных газов и бензиновых фракций, группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газойлевых фракций.

Качественный анализ нефтепродуктов (например, при таможенном контроле), а также контроль их качества представляет собой весьма важную, но порой достаточно сложную задачу. Для ее решения привлекаются стандартизированные методы анализа (используемые, в основном, для контроля качества нефтепродуктов, включая моторные испытания). Однако существующие официальные методы (по ГОСТ) порой трудоемки и длительны.

Альтернативой стандартным методам с точки зрения оперативного контроля служат физико-химические методы анализа, основанные на разделении (хроматография) и/или последующем определении (спектроскопия) состава и строения как индивидуальных соединений нефтяного происхождения, так и смесей, к которым относятся нефтяные фракции и нефтепродукты, получаемые при переработке сырой нефти.

В последние десятилетия во всем мире роль аналитических методов непрерывно возрастает. Существенно более строгому контролю подвергаются сырьё технологических процессов, готовая промышленная продукция, а также выбросы в окружающую среду. Поскольку объекты анализа для всех перечисленных выше задач представляют собой сложные смеси, то очень важную роль в комплексе используемых аналитических методов играет хроматография, в том числе газовая.

К настоящему времени разработано множество видов хроматографии: колоночная, тонкослойная, бумажная, ионообменная, высокоэффективная жидкостная, газовая хроматография.

Хроматография - физический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет распределения их при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы.

## **1 ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

К работам допускаются студенты, прошедшие перед началом лабораторного практикума инструктаж по технике безопасности и изучившие руководство по выполнению работ.

В процессе выполнения работы следует соблюдать правила работы с огнеопасными и горючими веществами и правила работы с

электроприборами и сосудами, работающими при высоком давлении. Не разрешается оставлять работающий прибор без присмотра.

Все работы с огнеопасными легколетучими жидкостями следует производить вдали от возможных источников воспламенения.

Недопустимо нагревание жидкостей до кипения в герметически закрытых сосудах без сообщения с атмосферой. При кипячении жидкостей в них необходимо помещать кипелки.

Нагревание огнеопасных жидкостей следует производить в круглодонных колбах, зажатых в лапках с эластичными прокладками без излишних усилий. Колбы не должны иметь дефектов.

Нельзя применять воду для тушения не смешивающихся с ней органических жидкостей, разлитых на горизонтальной поверхности. При вспышке в вытяжном шкафу необходимо выключить вентилятор вытяжки.

При перегонке легковоспламеняющихся горючих смесей сначала обеспечивается охлаждение в холодильнике и только потом включается нагревание. При включении электронагревательных приборов в сеть руки должны быть сухими. Следует всегда помнить, что электрический ток напряжением 127 - 220В опасен для жизни.

По окончании работы следует выключить на рабочем месте электроприборы, закрыть водопроводные краны, разобрать установку и привести в порядок рабочее место.

Остатки реактивов необходимо слить в специальные емкости. Запрещается сливать в раковину остатки нефтепродуктов.

## **2 ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

### **2.1 Газовая хроматография как метод разделения веществ**

*Газовая хроматография* - универсальный метод разделения смесей разнообразных веществ, переходящих в паровую фазу без разложения. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком инертного газа (газа-носителя). Разделяемая смесь многократно распределяется между газом-носителем (подвижной фазой) и неподвижной фазой (нелетучая жидкая фаза или твердый сорбент, который также может быть пропитан жидкой фазой). Когда молекула вещества находится в подвижной фазе, она перемещается с той же скоростью, что и эта фаза. Остальное время молекула неподвижна. При движении компонента через колонку, заполненную сорбентом (фильтрация потока через зернистый слой), из-за хаотического движения молекул в каналах (имеющих разную длину) и пространстве между зерен сорбента возможно блуждание индивидуальных молекул, обгоняющих или отстающих от потока в целом. По истечении некоторого времени часть молекул обгонит поток, часть - отстанет от него, но если подсчитать среднюю скорость молекул,

то она будет в точности равна скорости потока подвижной фазы, поскольку опережения и отставания равновероятны (размывание хроматографической зоны) имеют вид колоколообразных кривых. На все вышесказанное оказывает большое влияние процессы сорбции молекул (в случае разделения на насадочной колонке, заполненной сорбентом) и растворения (при использовании капиллярных колонок и насадочных, сорбент которых пропитан жидкой фазой). Компоненты смеси селективно удерживаются неподвижной фазой, а затем выходят из колонки и регистрируются детектором. Сигналы детектора записываются в виде хроматограммы самописцем или регистрируются на экране компьютера.

Следует отметить, что процессы в хроматографической колонке носят статистический характер, причем на скорость перемещения индивидуальной молекулы, ее положение в колонке оказывает влияние большое число факторов. Все эти накладывающиеся друг на друга и независимые процессы по результирующему эффекту подобны обычной молекулярной диффузии и должны приводить к распределениям, описываемым нормальным законом:  $C = C_{\text{макс}} e^{-x/2\sigma}$ .

Газовую хроматографию стали сопоставлять с процессом фракционированной перегонки, поскольку оба эти метода предназначены для разделения смесей летучих соединений. Терминологию, используемую в процессах перегонки (например, «теоретическая тарелка»), стали применять при описании процесса газовой хроматографии.

Рассмотрим движение в колонке хроматографируемого вещества под действием потока газа-носителя, приняв некоторые предположения.

1. Колонка содержит неподвижную фазу и подвижную газовую фазу, которая непрерывно движется со средней линейной скоростью вдоль колонки, причем скорость газа-носителя постоянна по длине колонки и по сечению. Молекулы хроматографируемых соединений перемещаются вдоль колонки только в газовой фазе. Молекулы  $i$ -того вещества, находящиеся в газовой фазе, движутся вдоль колонки с той же средней скоростью, что и газ-носитель.

2. Молекулы хроматографируемых соединений находятся в динамическом равновесии между газовой и неподвижной фазами, причем это равновесие не зависит от присутствия других компонентов в пробе. Следовательно, молекулы хроматографируемого вещества находятся в колонке в двух фазах: неподвижной, которая сорбирует (и следовательно, удерживает) молекулы хроматографируемого вещества, и подвижной (газовой).

Т.е. в любой хроматографической системе происходит обратимый переход молекул  $A$  из подвижной фазы (ПФ) в неподвижную фазу (НФ):



Отношение концентраций хроматографируемого вещества в неподвижной (стационарной) и подвижной (мобильной) фазах есть величина постоянная. Равновесное распределение анализируемого вещества между фазами характеризуют *константой распределения K*:

$$K = \frac{[A_{н.ф.}]}{[A_{п.ф.}]} = \frac{m_{н.ф.} \cdot V_{п.ф.}}{m_{п.ф.} \cdot V_{н.ф.}} = k' \cdot \frac{V_{п.ф.}}{V_{н.ф.}} \quad (2)$$

где  $m_{п.ф.}$  и  $m_{н.ф.}$  - количество вещества в подвижной и неподвижной фазах;  $V_{п.ф.}$  и  $V_{н.ф.}$  - объемы подвижной и неподвижной фазы ; $k'$  - коэффициент емкости.

Константа распределения характеризует равновесное распределение: ее величина зависит только от природы анализируемого соединения, природы жидкой фазы и температуры колонки. В гомологическом ряду большие значения  $K$  имеют высшие гомологи, характеризующиеся меньшим давлением паров.

Коэффициент емкости  $k'$  – это мера молярного распределения анализируемого вещества между НФ и ПФ. Эта величина определяется экспериментально.

Между значением  $k'$  и временем выхода соответствующего пика из колонки существует зависимость (обычно это время называют временем удерживания):

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_R'}{t_0} = \frac{n_{i,п.ф.}}{n_{i,н.ф.}} \quad (3)$$

где  $t_R$  - время удерживания искомого компонента А;  $t_0$  - время выхода вещества, не взаимодействующего с НФ (мертвое время), (Рис.2.1). На хроматограмме расстояние на временной оси между точкой ввода разделяемой смеси в колонку и максимумом хроматографического пика также отождествляют *свременем удерживания*.

Коэффициент емкости является мерой того, насколько долго молекулы данного вещества находятся в НФ относительно времени их нахождения в ПФ.

Коэффициент емкости  $k'$  связан с константой распределения  $K$  следующим уравнением:

$$K = k' \cdot \beta \quad (4)$$

где  $\beta$  - фазовое отношение: отношение объема колонки, занятого ПФ, к объему колонки, занятой НФ.

Разность между временем удерживания компонента А и мертвым временем называется *исправленным (приведенным) временем удерживания*:

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (5)$$

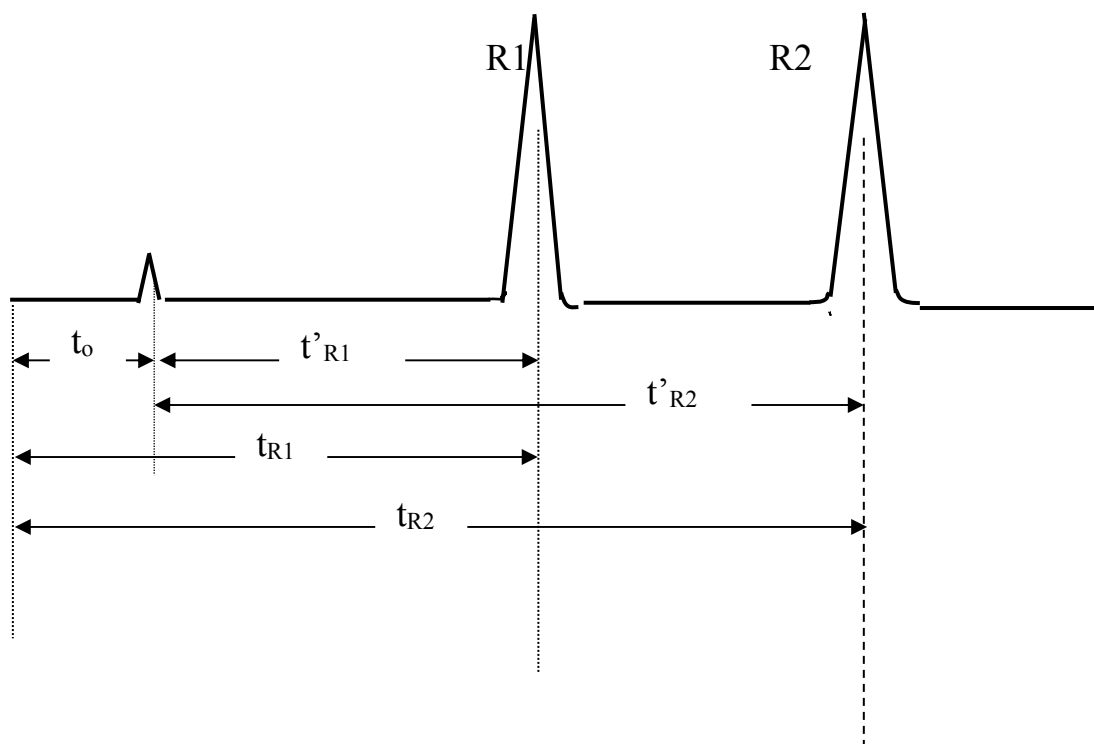


Рисунок 2.1 - Хроматограмма разделения двух гомологов. Связь между абсолютными и приведенными временами разделения

Хроматографический процесс характеризуется зависимостью концентрации вещества в ПФ от времени хроматографирования (хроматограмма). Отношение исправленных времен удерживания двух компонентов смеси ( $R_1$  и  $R_2$ ) называют *фактором разделения* или *селективностью*  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad (6)$$

Степень разделения является сложной функцией следующих хроматографических параметров: удерживания, эффективности и селективности хроматографической колонки.

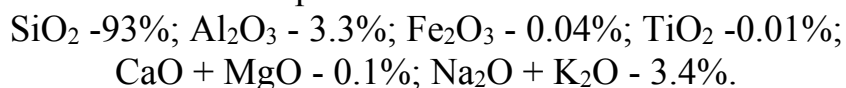
На основании этих уравнений, при неудовлетворительном разделении компонентов, всегда можно определить лимитирующий параметр, нуждающийся в улучшении.

## 2.2 Носители и неподвижные фазы

Требования, предъявляемые к носителям: механическая прочность, инертность, макропористость, и по возможности они должны иметь сферическую форму. Имеются носители *минеральные* и *полимерные*. Большинство минеральных носителей представляют собой



переработанные диатомиты, являющиеся скелетами диатомии - ископаемых одноклеточных простейших организмов. Их исходная удельная поверхность приблизительно  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для получения носителя диатомитовую массу кальцинируют при  $900^\circ \text{C}$ . При спекании образуется вторичная структура пор, а удельная поверхность уменьшается. Наибольшее распространение в мировой практике получили *минеральные носители* типа хромосорб(США), хроматонинертон(Чехия). Отечественные носители - цветохром, порохром, диахром. Так, носитель ХроматонN представляет собой белый носитель, получаемый в виде шариков щелочного кальцинированного кизельгура, очищенного механически и химически. Его приблизительный химический состав:



Для улучшения формы хроматографических пиков, особенно при анализе полярных соединений, носители подвергают обработке кислотой или модификацией его поверхности диметил-дихлорсиланом (DMDS) или гексаметилдисилазаном (HMDS). В соответствии с предварительной обработкой носителей выделяют три градации: NAW - необработанный (исходный), AW - промытый кислотой, AW-DMDS или AW-HMDS - промытый кислотой и обработанный силанами.

Наиболее инертными являются *полимерные сорбенты*, которые имеют достаточно высокую удельную поверхность. Ряд носителей получают сополимеризацией стирола и дивинилбензола (Порапак-Q, Полисорб-1), полифторполимеры (Флуоропак, Тефлон, Полихром-1). Применение полимерных сорбентов ограничивается относительно их низкой температурой деструкции.

Полную информацию о носителях и фазах, применяемых в хроматографии, можно найти в справочнике [2].

В газожидкостной хроматографии разделение обусловлено селективным взаимодействием компонентов с неподвижной жидкой фазой. Все вещества при этом проходят один и тот же путь (длина колонки) и пребывают одинаковое время в газовой фазе, но разное - в жидкой фазе. На молекулярном уровне в растворе происходят межмолекулярные взаимодействия, среди которых различают дисперсионные, индукционные, ориентационные и донорно-акцепторные, включая водородную связь и другие сильные взаимодействия.

Известно более 1000 неподвижных фаз, нашедших применение в газовой хроматографии. Однако, применение в хроматографической практике находят около 100 фаз. По температурному пределу использования все НФ можно разделить на 3 группы: низкотемпературные (до  $100^\circ \text{C}$ ), среднетемпературные (до  $200^\circ \text{C}$ ) и высокотемпературные (до  $350^\circ \text{C}$ ). Выбор неподвижной фазы зависит от полярности разделяемых веществ и от их способности образовывать

водородные связи. Например, неполярные соединения обычно разделяются в соответствии с температурами их кипения на неполярной НФ. Удерживание полярных соединений увеличивается по мере роста полярности НФ, и наоборот, время удерживания неполярных соединений возрастает с уменьшением полярности НФ. Полярность жидкой фазы - сложная характеристика среды, включающая ряд макро- и микро-свойств, дипольный момент, диэлектрическую проницаемость, склонность к образованию водородных связей, донорно-акцепторные свойства. За фазу с нулевой полярностью приняты сквалан, а за фазу со 100%-ной полярностью -  $\beta, \beta'$ -оксидипропионитрил.

Важным понятием в хроматографии является понятие селективности неподвижных фаз. Принято считать, что НФ селективна, если два соединения различных гомологических рядов с одинаковой температурой кипения удерживаются в различной мере.

Селективность фазы можно рассматривать с трех позиций:

- фаза селективна к определенному классу соединений;
- фаза селективна к соединениям одного гомологического ряда, отличающегося на  $\text{CH}_2$ -группу;
- фаза селективна к изомерам.

По химическому составу НФ принадлежат к следующим группам: углеводороды неароматические и ароматические; фталаты и фосфаты; эфиры простые и сложные; полиэфиры; полигликоли; силоксаны с неполярными, среднеполярными и полярными радикалами; нитрилы и нитроэфиры. В таблице 2.1 приведены рекомендации по выбору НФ для анализа соединений определенных классов [2, 3].

**Таблица 2.1 - НФ, для разделения соединений различных классов**

Класс соединений	Неподвижная фаза
Ацетали	Юкон В-550Х
Альдегиды	Поропак, 2-Этилгексиловый эфир себадиновой кислоты
Алкалоиды	Силоконы Е-30, F-1
Амины алифатические	Карбовакс 400+КОН, Карбовакс 20М+КОН
Амины ароматические	Карбовакс 400+КОН, SP-1000
Аминокислоты	Силоконы OV-1, OV-101
Вода в органических соединениях	ПоропакQ, Полисорб-1
Газы	Молекулярные сита, ПоропакQ
Галогенуглеводороды	Полисорб-10
Гетероциклические соединения	Юкон В-550Х, SP-1000
Душистые вещества	Юкон В-550Х

Продолжение таблицы 2.1

Инсектициды	Силиконы SE-30, SE-52, SF-1
Изомеры о, м, п	SP-1000, Бентон-34, Жидкие кристаллы
Карбокислоты C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	SP-1000, Порапак
Карбокислоты до C <sub>18</sub>	SP-1000
Кетоны	Укон В-550Х
Нитроароматические соединения	Силикон SE-30, SE-50, SP-1000
Нитрилы	SP-1000
Нитроалканы	SP-1000
Пестициды	Силиконы SE-30, SE-52, SP-1000
Спирты C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	Карбовакс 1500 на карбопаке , Полисорб-1, Хромосорб-102, SP-1000, FFAP
Высшие спирты	SP-1000, FFAP
Спирты в воде	ПорапакQ
Стероиды	F-1
Фенолы	SP-1000 на карбопакс
Углеводороды: алифатические ароматические	АпиезоныL, М. Силикон E-52 Бентон-34, СиликонE-52, XE-60
Хлоралканы	Эденол 1800
Эфиры	Силиконы, Карбоваксы (ПЭГ)

### 2.3 Детекторы газохроматографической системы

Детектор представляет собой устройство, входящее в состав газохроматографической системы и измеряющее такие параметры, по которым можно получить основные результаты анализа – относительное количество анализируемого компонента в смеси. Для хроматографа детектор является датчиком сигнала включения и выключения сборников пробы.

Принцип действия этого прибора основан на измерении и регистрации свойств, изменяющихся в момент появления в газе носителя компонентов пробы. Пока через детектор протекает газ-носитель, детектор выдает, как правило, постоянный сигнал, который регистрируется самописцем в виде нулевой линии газового хроматографа. Изменения сигнала детектора, вызванные прохождением через него компонентов пробы, фиксируются самописцем в виде серии пиков (рис.2.2).

Имеются два параметра, характеризующие количество вещества, - высота пика и площадь пика.

Высота пика – это максимальное отклонение сигнала детектора от нулевой линии во время элюирования соответствующего вещества. Для этого требуется идентификация, присущая данному веществу. Определение высоты пика возможно, если отсутствует значительный дрейф нулевой линии, который зависит от давления воздуха и газа-носителя.



Рисунок 2.2 - Хроматограмма бензола

Площадь пика – площадь под кривой записи сигнала, которая прямо пропорциональна концентрации вещества при условии, что оно не разлагается, не реагирует с другими веществами и не обладает необратимой адсорбцией.

Площадь пика является интегралом сигнала детектора по времени, тогда как масса вещества является суммой его концентрации по всему объему газа-носителя. Поэтому необходима стабилизация скорости потока и давления подвижной фазы в детекторе.

Применение детектора основано на предельной чувствительности (предел обнаружения) интересующего компонента анализируемой пробы, предельной концентрации, до которой сохраняется линейность градуируемой характеристики, и селективной чувствительности к различным компонентам анализируемой пробы.

#### ***Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)***

Основной элемент пламенно-ионизационного детектора — это горелка, через сопло которой подается смесь водорода, воздуха и газ-носителя. Горение водорода приводит к образованию низкотемпературной плазмы (ионов), в которой и происходит пиролиз (рис. 2.3).

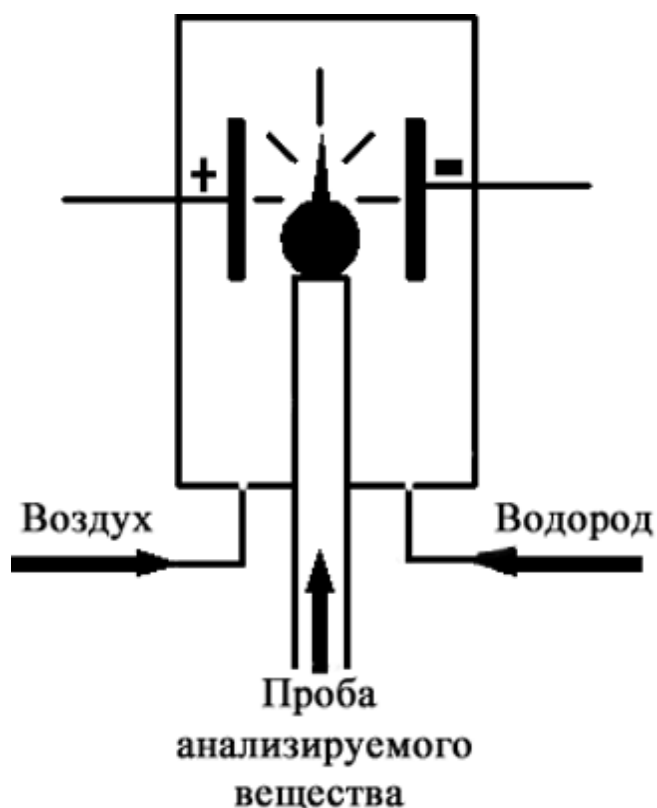


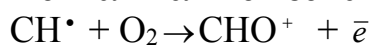
Рисунок 2.3 - Схема пламенно-ионизационного детектора

Воздух поступает в горелку концентрически через металлокерамический диск, который обеспечивает ламинарный поток вокруг пламени. В ПИД используется диффузионное пламя, при котором возникающий ток определяется переносом большого количества ионов.

В пламени, образующемся при горении смеси водорода в воздухе, присутствует чрезвычайно малое число ионов.

Однако, если внести в такое пламя органическое вещество, то при напряженности электрического поля около 300 В/см первоначальный ток, составляющий всего (10 -12) мА резко возрастает, что объясняется появлением в плазме большого количества ионов.

Естественно, что внесенные в пламя органические компоненты подвергаются высокотемпературному разложению (пиролизу). В горячей зоне пламени, образуются в основном радикалы (СН•, которые реагируют далее в окислительной зоне пламени по следующей схеме:



с образованием молекулярных ионов и электронов, обеспечивающих протекание тока, т. е. появление сигнала детектора.

## 3 ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ CHROM 5

### 3.1 Основное оснащение прибора

Аналитический газовый хроматограф CHROM 5 имеет агрегатную конструкцию. Некоторые агрегатные узлы сконструированы в качестве подвижных в общий шкаф узлов (рис.3.1. –3.3): газораспределение, термостат, головка термостата с пламенно-ионизационными детекторами, регулятор температуры, программирующее устройство температуры и дополнения к CHROM 5.

### 3.2 Принцип работы хроматографа



Рисунок 3.1 - Блок-схема хроматографа

Блок 1 – регулирование и распределение газов; блок 2 – камера впрыскивания, хроматографические колонны, детекторы; блок 3 – термостат; блок 4 – электрометрический усилитель; блок 5 – управление детектором; блок 6 – программирующее устройство температуры; блок 7 – регулятор температуры.

Дополнительные обрабатывающие приборы: блок 8 – самописец TZ 4221; блок 9,10 – интерфейсное устройство с компьютером.

Образец пробы вводится шприцом в камеру (блок 2). Он может нагреваться до избранной температуры, регулирование которой обеспечивает блок 7.

Образец транспортируется несущим газом в колонну (блок 2), расположенную в термостате (блок 3) с принудительной циркуляцией воздуха и электрическим нагревом.

Температура термостата устанавливается и регулируется в блоке 7, в случае обеспечения постоянной температуры или, в случае программируемой температуры, – в блоке 6. Вентиляционное устройство работает в автоматическом режиме (в случае применения температурной программы),



Рисунок 3.2 - Термостат с хроматографической колонкой

В хроматографической колонке (рис.3.2) происходит разделение веществ, которые затем последовательно поступают в детектор (блок 2).

Детектор нагревается до избранной температуры, что обеспечивается работой блока 7. На детектор подается напряжение 220 В. В сопло детектора подается водород с потоком несущего газа с постоянным протеканием. Снизу детектора поступает воздух, способствующий сжиганию водорода и пиролиз анализируемого вещества. Происходит ионизация с образованием плазмы.

К выходу блока 4 можно присоединить следующие обрабатывающие устройства: двухдорожечный самописец TZ 4221 (блок 8) и интерфейсное устройство, соединенное с компьютером (блок 9 и 10).

### 3.3 Генератор водорода

Система газоснабжения (СГС-2) является переносным автономным источником питания водородом ионизационно-пламенных детекторов хроматографов (рис.3.3).

Действие системы основано на электрохимическом способе получения водорода из водного раствора гидрата окиси калия с последующей очисткой от щелочи и влаги при стабилизации скорости газового потока. В результате протекания гидролиза воды на анодах электролизера выделяется кислород, сбрасываемый в атмосферу. Водород выделяется внутри вентильных электродов и поступает в газовую линию установки.

Вентильные электроды представляют собой двухслойную пористую конструкцию из карбонильного никеля и изготавливаются методом порошковой металлургии. Выделившийся внутри электрода водород поступает в водородную коммуникацию, создавая давление ( $P$ ) в линии, превышающее атмосферное давление ( $P \approx 0,11$  МПа).

При превышении  $P > 0,11$  МПа питание электролизера под воздействием сигнала датчика давления отключается и электролиз прекращается. При снижении давления в линии ( $P < 0,1$  МПа) срабатывает датчик, включающий электролизер. При повышении давления выше 0,12 МПа срабатывает аварийное выключение электролизера.

С целью обеспечения безопасной работы система газоснабжения СГС-2 конструктивно выполнена в виде двух блоков: генератора водорода и блока питания.

Электролизер и газовые коммуникации размещены в блоке генератора водорода, не имеющем искрящих контактов.

*Водородная линия* включает в себя электролизер, емкость с запорным вентилем, фильтры для очистки и осушки водорода, датчики давления аварийный (У1) и рабочий (У2), регулятор давления, манометр и регулируемые дроссели.

На внутренней стороне крышки размещаются коллектор с вентильными электродами и аноды.

Слив электролита из отстойника в электролизер осуществляется через запорный вентиль при выключенном приборе через каждые 8 часов работы.

Для очистки водорода от щелочи и влаги в газовой линии предусмотрено три фильтра. Фильтр состоит из цилиндрического корпуса с наполнителем, находящимся между слоями ваты, разделенными сетками.

В верхней и нижней частях фильтра расположены ограничительные решетки и войлочный фильтр. Для подсоединения фильтра в газовую линию на крышке и днище фильтра имеются штуцеры, на которые через кольцо-ниппель навинчивается накидная гайка соединительной



трубки. Герметизация фильтра осуществляется прокладкой.

Фильтры расположены после отстойника, заполняются силикагелем марки КСМ с величиной зерен (1,0 – 3,5) мм.

В водородной линии имеются два датчика давления, соединенных параллельно. Один датчик – рабочий, поддерживающий в линии рабочее давление водорода 0,11 МПа. Второй датчик, аварийный, настроен на давление 0,12 МПа и выключает электролизер в случае отказа рабочего датчика с одновременным включением световой сигнализации – «ОТКЛЮЧИТЬ СЕТЬ».

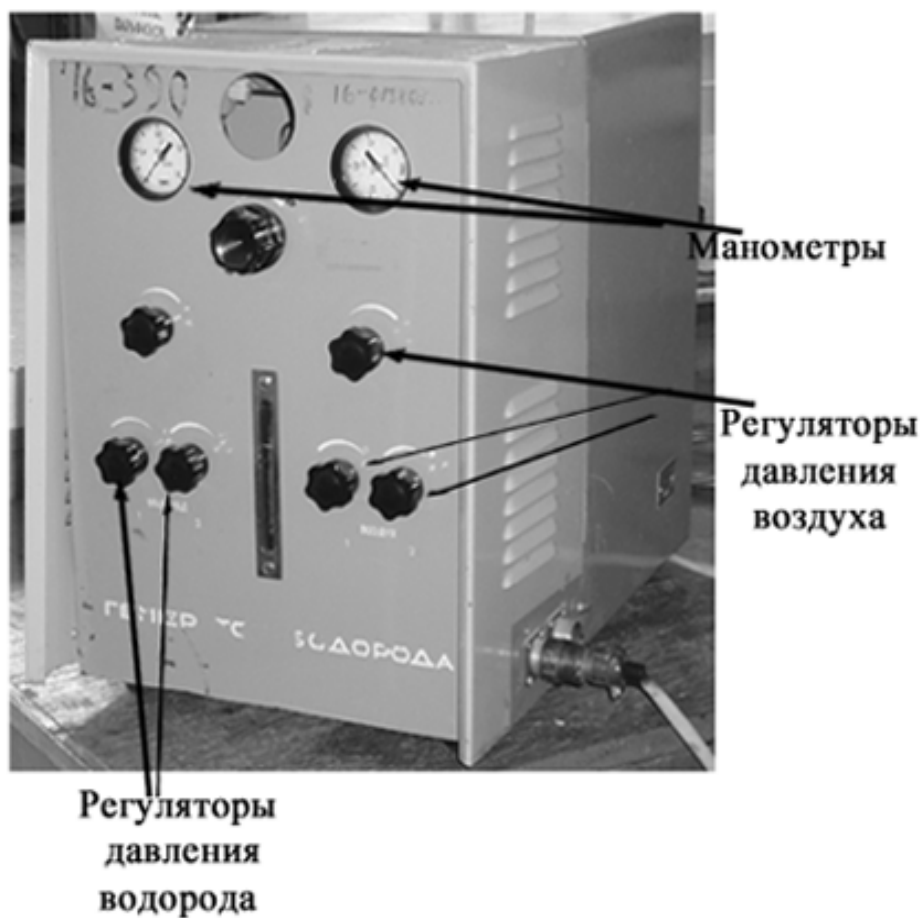


Рисунок 3.3 - Генератор водорода

### 3.4 Методы расчета концентраций

Чтобы провести количественный расчет хроматограммы, зная площади пиков, можно воспользоваться одним из следующих методов:

- абсолютной калибровки;
- нормализацией или нормализацией с калибровочными коэффициентами;
- внутренней стандартизацией.

1. *Количественный анализ по методу абсолютной калибровки.* Этот метод является наиболее точным и поэтому наиболее пригодным при определении микропримесей, а также в тех случаях, когда нужно определить лишь отдельные компоненты смеси. Метод состоит в установлении строгой числовой зависимости между сигналом детектора (площадь или высота пика) и количеством интересующего вещества, т.е. заключается в построении графика “площадь пика - количество вещества в пробе”. Если зависимость линейная, то определяют угловой коэффициент прямой  $K_i$  (абсолютный калибровочный коэффициент):

$$K_i = \frac{m_i}{S_i}$$

где  $K_i$  - абсолютный калибровочный коэффициент для компонента  $i$ ;  $m_i$  - масса компонента;  $S_i$  - площадь пика, соответствующая этому компоненту.

Зная калибровочный коэффициент, содержание вещества в пробе определяется по формуле:

$$C_i = \frac{K_i \cdot S_i}{m} \cdot 100 \qquad C_i = \frac{K_i \cdot S_i}{V} \cdot 100,$$

где  $C_i$  - содержание компонента  $i$  в пробе, масс. или об. %;  $S_i$  - площадь его пика;  $m$  - масса пробы;  $V$  - объем пробы;  $K_i$  - абсолютный калибровочный коэффициент (коэффициент пропорциональности).

При выполнении анализа методом абсолютной калибровки необходимо строго соблюдать постоянство условий анализа и калибровки, а также должна быть реализована высокая точность и воспроизводимость в дозировании пробы.

Недостаток метода - приходится строить калибровочные графики для каждого индивидуального вещества. Метод очень трудоемкий и требует наличия чистых реагентов для калибровки.

2. *Количественный анализ методом нормализации.* Метод основан на предположении, что вещества, независимо от их строения, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика. Т.е. детектор будет одинаково чувствителен ко всем компонентам смеси, что бывает при анализе очень близких по свойствам веществ (одного класса). Для количественного анализа вначале суммируют площади всех пиков и делят площадь каждого отдельного компонента на сумму площадей. Процентное содержание компонента в анализируемой смеси рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100,$$

где  $C_i$  - содержание компонента  $i$  в пробе, масс.% или об.%;  $S_i$  - площадь его пика.

Но этот метод не дает точных результатов в случае различной чувствительности выбранного детектора по отношению к разделяемым компонентам. В этом случае пользуются методом нормировки с калибровочными коэффициентами  $f_i$ , т.е. учитывают различие в чувствительности детектора к различным компонентам смеси:

$$C_i = \frac{f_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n f_i \cdot S_i} \cdot 100,$$

где  $C_i$  - содержание компонента  $i$  в пробе, масс. или об. %;  $S_i$  - площадь его пика;  $f_i$  - калибровочный коэффициент.

Наиболее распространенные способы определения калибровочных коэффициентов - метод абсолютной калибровки или относительно какого-нибудь стандарта.

*Относительные поправочные коэффициенты* рассчитывается по формуле:

$$f_i = \frac{m_i \cdot S_{st}}{m_{st} \cdot S_i} \qquad f_i = \frac{C_i \cdot S_{st}}{C_{st} \cdot S_i}$$

где  $f_i$  - относительный поправочный коэффициент для компонента  $i$ ;  $f_{st}$  - поправочный коэффициент стандарта равен 1;  $S_i$  - площадь пика компонента  $i$ ;  $S_{st}$  - площадь компонента, принятого за стандарт;  $m_i$  и  $C_i$  - масса или концентрация компонента  $i$  (масс.% или об.%);  $m_{st}$  и  $C_{st}$  - масса или концентрация компонента (масс.% или об.%), принятого за стандарт.

В справочниках приводятся значения калибровочных коэффициентов для многих веществ, и для различных детекторов.

*3. Количественный анализ по методу внутреннего стандарта.* Метод предусматривает добавление к известному количеству анализируемой пробы известного количества эталонного соединения (внутреннего стандарта). В качестве внутреннего стандарта может быть принято как вещество, не содержащееся в пробе, так и содержащееся в ней. В качестве стандарта используют вещества, удовлетворяющие следующим требованиям: 1) стабильность и инертность, полное смешение с пробой; 2) хорошее разделение со всеми компонентами анализируемой смеси; 3) близость химической природы и параметров удерживания внутреннего стандарта и определяемых соединений; 4) отсутствие примесей. Количество добавки подбирают такое, чтобы площадь пика добавки была соизмерима с площадью пиков компонентов в смеси, подлежащих количественному определению. Для калибровки следует провести хроматографический анализ ряда смесей вещества-стандарта с каждым из отдельных ожидаемых компонентов при различных соотношениях обоих веществ в смеси.

Если вещество-стандарт не содержится в пробе, то концентрацию определяемого компонента вычисляют по формуле:

$$C_i = \frac{f_i \cdot S_i \cdot M_{st}}{S_{st} \cdot M_m} \cdot 100,$$

где  $C_i$  - концентрация компонента  $i$  в анализируемой смеси;  $S_i$  - площадь его пика;  $f_i$  - относительный поправочный коэффициент, определяемый по отношению к стандарту;  $S_{st}$  - площадь пика стандарта;  $M_{st}$  - масса добавленного внутреннего стандарта;  $M_m$  - масса пробы анализируемой смеси, к которой добавлено определенное количество внутреннего стандарта.

Преимуществами метода является то, что не сказываются отклонения в условиях анализа, нет необходимости в точном дозировании пробы. Недостатком является необходимость специальной подготовки пробы для анализа, трудность в выборе стандарта.

## 4 ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

### 4.1 Лабораторная работа №1

**«Определение поправочного коэффициента бензола по отношению к предельным углеводородам методом газовой хроматографии»**

**Цель работы:** Определить поправочный коэффициент бензола по отношению к предельным углеводородам ( $K_{\text{бензол/УВ}}$ ) методом газовой хроматографии.

**Перечень оборудования, используемого при выполнении работы:**

- Газовый хроматограф «CHROM-5»;
- Микрошприц на 0,1 мкл;
- Бензол, х.ч.;
- Н-пентан, х.ч.;
- Н-гептан, х.ч.;

**Порядок (алгоритм) выполнения работы:**

1. Приготовить два раствора: 50% р-р н-пентана в бензоле и 50% р-р н-гептана в бензоле.
2. Для проведения анализа необходимы следующие условия:
  - кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м с внутренним диаметром 0,20 мм;
  - неподвижная жидкая фаза OV-101;
  - детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 180°C, температура испарителя - 90° С;
  - газ-носитель – гелий марки В;
  - давление на вход в колонку 0,8 атм;
  - расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин;
  - количество вводимой пробы 0,4 мкл.
3. Записать хроматограмму бензола, н-пентана и н-гептана.

4. Записать хроматограмму приготовленных растворов и сравнить ее с хроматограммой, приведенной на рис.4.1.

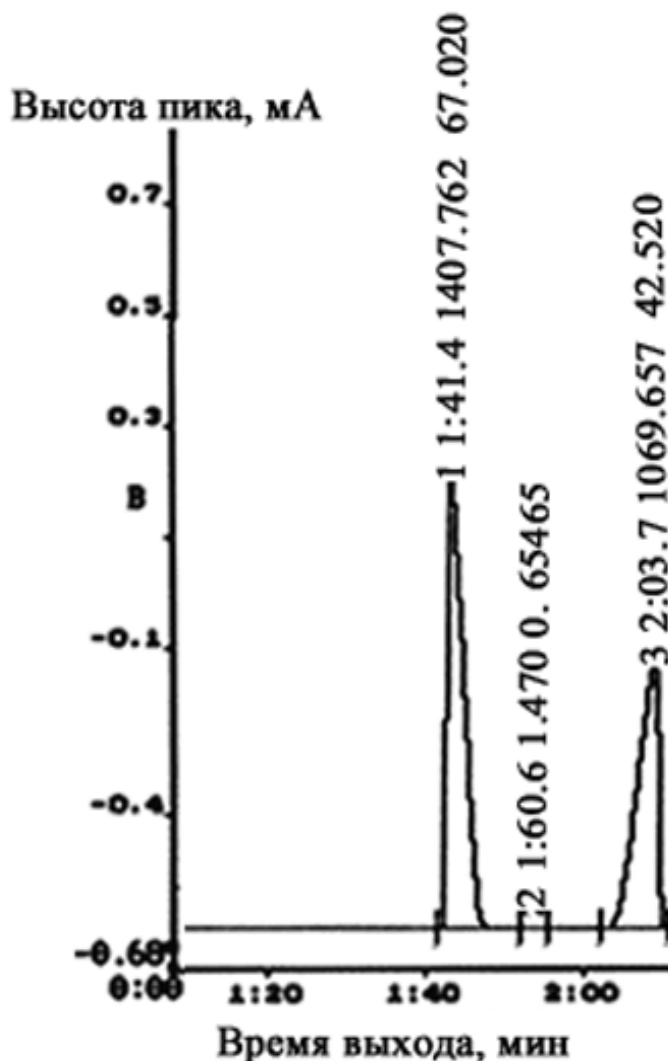


Рисунок 4.1 - Хроматограмма 50% р-ра н-гептана в бензоле

В соответствии с полученными данными концентраций рассчитать поправочный коэффициент бензола по отношению к н-пентану ( $K_1$ ) и н-гептану ( $K_2$ ) по формуле:

$$k_1 = \frac{C_{\text{бензола}}}{C_{\text{н-пентана}}} \quad \text{и} \quad k_2 = \frac{C_{\text{бензола}}}{C_{\text{н-гептана}}}$$

Вычислить поправочный коэффициент бензола по отношению к предельным углеводородам по формуле:

$$K_{\text{бензол/УВ}} = k_1 + k_2 / 2.$$

Результаты исследования представить в виде отчета

## 4.2 Лабораторная работа №2

### «Количественное определение метилового спирта и сивушных масел в этиловом спирте»

**Цель работы:** Овладеть методом газохроматографического анализа содержания метилового спирта и сивушных масел в этиловом спирте.

**Перечень оборудования, используемого при выполнении работы:**

- Газовый хроматограф «CHROM-5»;
- микрошприц на -1 мкл;
- этиловый спирт;
- 0,05% растворы метилового спирта и изо-бутилового спирта в этиловом спирте;
- исследуемые образцы (образец 1, образец 2).

**Порядок (алгоритм) выполнения работы:**

1. Для проведения анализа необходимы следующие условия:
    - кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м с внутренним диаметром 0,20 мм;
    - неподвижная жидкая фаза OV-101;
    - детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 180°C;
    - температура испарителя -180°C,
    - газ-носитель – гелий марки В;
    - давление на вход в колонку 0,6 атм;
    - расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин;
    - количество вводимой пробы 0,6 мкл.
  2. Записать хроматограмму исследуемого образца.
  3. Для ее расшифровки необходимо записать хроматограмму метилового спирта и сивушных масел в этиловом спирте с концентрацией 0,05%.
  4. Процентное содержание веществ рассчитывают с помощью абсолютной градуировки.
- Результаты исследования представить в виде отчета (см. Приложение).

## 4.3 Лабораторная работа № 3

### «Определение содержания летучих галогенорганических соединений в питьевой воде»

**Цель работы:** 1. Овладеть методом газохроматографического анализа

содержания летучих галогенорганических соединений в питьевой воде.

2. Сделать сравнительный анализ полученных результатов с предельно допустимыми концентрациями веществ.

**Перечень оборудования, используемого при выполнении работы:**

- Газовый хроматограф «CHROM-5»;
- Делительная воронка на 100 мл;
- Емкость со льдом;
- Микрошприц на 0,1 мкл;
- 2-пропанол, х.ч.;
- Калий двухромовокислый, ч.д.а.;
- Тиосульфат натрия, ч.д.а..

**Порядок (алгоритм) выполнения работы:**

1. Отбор проб. Пробы отбирают по ГОСТ Р 51593 и ГОСТ 17.1.5.05. Пробу отбирают в стеклянную посуду, промытую раствором двухромовокислого калия, дистиллированной водой и высушенную при температуре (150-200)°С.

Пробы, содержащие остаточный хлор, консервируют добавлением тиосульфата натрия в сосуд из расчета 20 мг на 1 л воды. Срок хранения пробы от момента отбора и до начала пробоподготовки не должен превышать 6 ч. Допускается охлаждать пробу до 4°С и хранить 48 ч. Пробы хранят в герметичных сосудах в темном месте.

2. Экстракция. Пробу объемом 20 мл помещают в делительную воронку, добавляют 5 мл 2-пропанола и проводят экстракцию, интенсивно перемешивая смесь в течение 5 мин. После расслоения водную фазу сливают, а экстракт переносят в пробирку с притертой пробкой, измеряют объем.

3. Для проведения анализа необходимы следующие условия:

- кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м с внутренним диаметром 0,20 мм;
- неподвижная жидкая фаза OV-101;
- детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 180°С, температура испарителя - 70° С;
- газ-носитель – гелий марки В;
- давление на вход в колонку 0,6 атм;
- расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин;
- количество вводимой пробы 0,4 мкл.

4. Записать хроматограмму исследуемого образца.

5. Для ее расшифровки необходимо записать хроматограмму 1,2-дихлорэтана и 2-пропанола.

6. Процентное содержание 1,2-дихлорэтана в пробе рассчитывают методом нормализации.

7. Полученные данные сравнить с ПДК 1,2 –дихлорэтана в питьевой воде( приложение Б).

Результаты исследования представить в виде отчета.

#### 4.4 Лабораторная работа № 4

**«Определение фракционного состава керосина, расчет процентного содержания н-парафинов в топливе»**

**Цель работы:** Определить фракционный состав керосина, рассчитать процентное содержание н-парафинов в топливе.

**Перечень оборудования, используемого при выполнении работы:**

- Газовый хроматограф «CHROM-5»;
- микрошприц на 0,1 мкл;
- образцы керосина №1, №2.;
- н-декан х.ч.;
- н-нонанх.ч.

**Порядок (алгоритм) выполнения работы:**

1. Лабораторный хроматограф “CHROM-5” с детектором ионизационным пламенным(ДИП).

2. Для проведения анализа необходимы следующие условия:

- кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м. с внутренним диаметром 0,20 мм;

- неподвижная жидкая фаза OV-101;

- начальная температура анализа 100° С, время выдержки колонки при начальной температуре 1 мин;

- скорость нагрев термостата 15° С/мин, конечная температура 270° С;

- детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 290°С;температура испарителя - 290° С;

- газ-носитель – азот ос.ч.;

- давление на вход в колонку 0,8 ат;

- расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин.

3. Проведение анализа:

1. Открыть вентиль газа-носителя и установить на 2 ат.

2. Установить на хроматографе: Температуру термостата, температуру детектора ,температуру испарителя.

3. Включить прибор «Хром-5».

4. Включить генератор водорода.

5 Включить компрессор, довести давление до 5 ат., выключить компрессор.



6. Выставить расход воздуха на приборе на деление 30, что соответствует 300 мл / мин.

7. Выставить расход газа носителя на деление 0,8 ат.

8. По достижению давления водорода 1 ат. на манометре генератора водорода, открыть вентиль водорода, расположенный на приборе и установить расход водорода на деление 40, что соответствует расходу водорода 40 мл/мин.

9. Убрать детектор входа «Б», и спичкой поджечь горелку (характерный хлопок), проверить горение с помощью зеркала (налет паров воды), поставить на место детектор. Выставить давление водорода на 28 мл/мин.

10. Включить самописец, установить нулевую линию.

11. Установить на приборе чувствительность.

12. Микрошприцом вколоть в колонку 0,6 мкл. исследуемой пробы и записать хроматограмму.

13. Обработать полученную хроматограмму.

Записать хроматограмму исследуемого образца керосина, обработать хроматограмму. Для расшифровки хроматограмм необходимо записать хроматограмму нормальных углеводородов – нонана, декана. Их время выхода привязать к времени выхода нормальных парафинов керосина и рассчитать процентное содержание нормальных парафинов в керосине.

Результаты исследования представить в виде отчета.

#### 4.5 Лабораторная работа № 5

##### **«Определение марки дизельного топлива»**

**Цель работы:** Определить марку дизельного топлива.

##### **Перечень оборудования, используемого при выполнении работы:**

- Лабораторный хроматограф “CHROM-5” с детектором ионизационным пламенным (ДИП).
- Кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м. с внутренним диаметром 0,20 мм;

##### **Для проведения анализа необходимы следующие условия:**

- неподвижная жидкая фаза OV-101;
- начальная температура анализа 100° С, время выдержки колонки при начальной температуре 1 мин;
- скорость нагрев термостата 15° С/мин, конечная температура 270° С;
- детектор пламенно-ионизационный, температура детектора 290° С, температура испарителя 290° С;
- газ-носитель – азот ос.ч.;

- давление на вход в колонку 1,2 ат;
- расход газ-носителя на сбросе 30 мл/мин.

**Порядок (алгоритм) выполнения работы:**

1. Открыть вентиль газа-носителя и установить на 2 ат.
2. Установить на хроматографе: температуру термостата, температуру детектора, температуру испарителя. Включить прибор «Хром-5».
3. Включить генератор водорода
4. Включить компрессор, довести давление до 5 ат., выключить компрессор.
5. Выставить расход воздуха на приборе на деление 30, что соответствует 300 мл / мин.
6. Выставить расход газа носителя на деление 0,8 ат.
7. По достижению давления водорода 1 ат. на манометре генератора водорода, открыть вентиль водорода, расположенный на приборе и установить расход водорода на деление 40, что соответствует расходу водорода 40 мл/мин.
8. Убрать детектор входа «Б», и спичкой поджечь горелку (характерный хлопок), проверить горение с помощью зеркала (налет паров воды), поставить на место детектор. Выставить давление водорода на 28 мл/мин.
9. Включить самописец, установить нулевую линию.
10. Установить на приборе чувствительность.
11. Микрошприцом вколоть в колонку 0,6 мкл. исследуемой пробы и записать хроматограмму.
12. Обработать полученную хроматограмму.

Записать хроматограммы двух образцов дизельных топлив. На хроматограммах найти пики гепта- и октадекана, каждый из которых регистрируется на хроматограмме в виде сдвоенного пика, расшифровать нормальные углеводороды и найти процентное содержание каждого. Затем необходимо сравнить полученные хроматограммы с образцами зимнего и летнего дизельного топлива. Известно, что содержание легких нормальных углеводородов в зимнем дизельном топливе выше, чем в летнем. Определить марку дизельного топлива.

Поправочные массовые коэффициенты для углеводородов приняты равными единице.

Расчет проводится по формуле:

$$X_i = \frac{S_i}{\sum^n S_i} \cdot 100$$

где  $X_i$  – содержание  $i$ -го компонента, % мас.;  $S_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента, усл. ед.;  $\sum S_i$  – сумма площадей пиков компонентов, усл. ед.;  $n$  – число компонентов.

Результаты исследования представить в виде отчета.

#### 4.6 Лабораторная работа № 6

**«Установление качественного и количественного состава бензина».**

***Цель работы:*** Установить химический состав бензина».

***Перечень оборудования, используемого при выполнении работы:***

- Лабораторный хроматограф “CHROM-5” с детектором ионизационным пламенным (ДИП);
- Стеклянная капиллярная колонка длиной 30 м, диаметром 0.2 мм, заполненная неподвижной фазой OV-101;
- Микрошприц МШ-1;
- Пеномер;
- Секундомер;
- Бензин;
- Гексан, гептан, октан, нонан ( марки “хром.чистый”);
- Газообразный аргон;
- Система газоснабжения СГС-2 для питания ДИПа электролитическим водородом.

***Порядок (алгоритм) выполнения работы:***

1. Открыть вентиль газа-носителя и установить на 2 ат.
2. Установить на хроматографе:  
температуры: испарителя - 200° С, детектора - 200° С. термостата - 70° С. Включить прибор «Хром-5».
3. Включить генератор водорода
4. Включить компрессор, довести давление до 5 ат., выключить компрессор.
5. Выставить расход воздуха на приборе на деление 30, что соответствует 300 мл / мин.
6. Выставить расход газа носителя на деление 0,8 ат.
7. По достижению давления водорода 1 ат. на манометре генератора водорода, открыть вентиль водорода, расположенный на приборе и установить расход водорода на деление 40, что соответствует расходу водорода 40 мл/мин.
8. Убрать детектор входа «Б», и спичкой поджечь горелку (характерный хлопок), проверить горение с помощью зеркала (налет паров воды), поставить на место детектор. Выставить давление водорода на 28 мл/мин.

9. Включить самописец, установить нулевую линию.
10. Установить на приборе чувствительность.
11. Микрошприцом вколоть в колонку 0,6 мкл. исследуемой пробы и записать хроматограмму.
12. Обработать полученную хроматограмму.

Время удерживания  $t_R$  - время, прошедшее с момента ввода пробы в колонку до момента записи максимума соответствующего пика.

Исправленное время удерживания  $t'_R$  - время, прошедшее с момента появления максимума пика не сорбируемого газа ( $t_0$ ) до появления максимума пика соответствующего соединения ( $t_R$ ):

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (4.1).$$

Мертвое время определяют по времени выхода метана (для ДИПа) или воздуха (для катарометра). Мертвое время можно определить расчетным методом по времени выхода трех последовательных членов гомологического ряда.

В данной работе необходимо определить мертвое время расчетным способом по хроматограмме гексана, гептана и октана.

Определение мертвого времени расчетным методом:

$$t_0 = \frac{t_{R_2}^2 - t_{R_1} \cdot t_{R_3}}{2 \cdot t_{R_2} - t_{R_1} - t_{R_3}} \quad (4.2),$$

где  $t_{R_1}$ ,  $t_{R_2}$ ,  $t_{R_3}$  - время удерживания соответственно трех последовательных членов данного гомологического ряда.

Для представления величин удерживания в газовой хроматографии используется система индексов удерживания Ковача.

Они стали основой для идентификации веществ в хроматографии. По определению Ковача, индекс удерживания - это мера относительного удерживания веществ, причем в качестве стандартного вещества сравнения используется нормальный углеводород. Каждому нормальному углеводороду присвоен индекс удерживания, равный числу атомов углерода в его молекуле, умноженному на 100. Так, индексы удерживания *n*-пентана и *n*-декана составляют 500 и 1000. Индексы удерживания для других соединений получают путем логарифмической интерполяции исправленных времен удерживания:

$$I = 100N + 100N \left( \frac{\lg t'_{R_z} - \lg t'_{R_{z-1}}}{\lg t'_{R_{z+1}} - \lg t'_{R_z}} \right) \quad (4.3),$$

где  $Z$  - число атомов углерода в молекуле алкана с меньшей молекулярной массой,  $t'_R$  - исправленной время удерживания искомого соединения.

Проведение измерений:

При установившемся режиме хроматографирования (температура, линейная скорость газа носителя) хроматографируют искусственно

приготовленную смесь углеводородов (не менее 3 раз). Определяют средние значения времен удерживания и рассчитывают мертвое время по формуле 4.1.

В аналогичных условиях хроматографируют легкий бензин (не менее 3 раз).

Исходя из величины мертвого времени рассчитывают исправленные времена удерживания всех компонентов бензина. И по формуле 4.2 рассчитывают индексы удерживания компонентов. Сравнивают полученные величины индексов удерживания с известными табличными данными и устанавливают качественный состав бензина [2].

Результаты исследования представить в виде отчета.

Индивидуальный и групповой состав автомобильного бензина по ГОСТ Р 52714- 2007 определяют методом хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе "Хроматэк Кристалл" [5].

## **5 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:**

1. Перечислите основные конструктивные узлы (блоки) газовых хроматографов.
2. Охарактеризуйте типы газохроматографических колонок.
3. Какие факторы оказывают влияние на эффективность разделения веществ в газохроматографической колонке?
4. Что такое детектор, каков принцип его работы?
5. Какие меры безопасности необходимо соблюдать при работе на газовом хроматографе?
6. Расскажите об устройстве и принципе работы генератора водорода.
7. Какие физико-химические процессы лежат в основе получения водорода, необходимого для проведения газохроматографического анализа?
8. Какие меры безопасности следует соблюдать?
9. Как проводится подготовка пробы к анализу?
10. Какие существуют методы расчета концентрации определяемого вещества?
11. Для какой цели проводят конденционирование хроматографических колонок? Почему эту процедуру проводят без подключения колонки к детектору?
12. Какое отношение диаметра колонки и размера зерен сорбента является оптимальным для насадочных колонок?
13. Если объем колонки составляет  $45 \text{ см}^3$ , какой объем насадки нужно взять для заполнения колонки?

14. Если на хроматограмме время удерживания додекана и тетрадекана составляет 12.4 и 14.7 мин, соответственно, какое число теоретических тарелок для этой колонки будет больше (рассчитанное как по додекану так и по тетрадекану:  $n_{\text{додекан}}$  и  $n_{\text{тетрадекан}}$ )?

15. Если ВЭТТ для металлической колонки (2м x 3мм) заполненной полимерным сорбентом PorapakN (80-100 меш) при анализе пробы пропана в гелии ( $C=0,3$  %об.) составляет 8,3; 6,6; 2,1; 2,7; 4,5 и 5,4 мм при объемной скорости гелия 10; 13; 15; 20; 30 и 40 см<sup>3</sup>/мин, то какой будет оптимальная скорость газа-носителя для эффективного разделения пропана, изобутана и н-бутана?

16. Можно ли определить мертвое время по воздуху детектором ДТП при использовании хроматографической колонки, заполненной молекулярным ситом СаХ (колонка 2м x 3мм, фракция сорбента 0,25-0,30мм, скорость гелия – 15 см<sup>3</sup>/мин, температура термостата: 45 °С)?

17. Если анализируемую пробу (объемом 1 мкл) вводили в испаритель хроматографа микрошприцами на 1 и 10 мкл по 5 раз, в каком случае среднее квадратичное отклонение высот и площадей хроматографических пиков будет больше?

18. Какой фактор является определяющим при постоянном времени удерживания анализируемого соединения (скорость газа-носителя, точность поддержания температуры термостата колонок, одинаковая процедура ввода пробы микрошприцом в испаритель)?

19. Если график зависимости исправленных времен удерживания нормальных углеводородов додекан ( $C_{12}$ ) – тетракозан ( $C_{24}$ ) имеет перелом после элюирования  $C_{21}$ , что можно сказать о температурном режиме термостата колонки (капиллярная колонка НР-5, 30м x 0,32мм, линейная скорость гелия – 30 см/с)?

20. Какие соединения могут быть использованы в качестве стандартов при определении индексов удерживания в биохимических исследованиях проб методом газовой хроматографии?

21. Какая комбинация последовательно-работающих детекторов позволит определить концентрацию метилтретбутилового эфира (МТБЭА) в бензине марки А-92?

22. Какой детектор предпочтителен при определении соединений серы в нефти и нефтепродуктах?

23. Какие неподвижные фазы можно использовать при установлении индивидуального состава бензина методом капиллярной газовой хроматографии?

## 6 КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ

Критериями оценки лабораторного практикума по разделу "Газовая хроматография" данной дисциплины являются:

- теоретическая подготовка к работе;
- самостоятельное выполнение поставленной задачи;
- умение обработать полученные в ходе работы экспериментальные данные;
- написание и оформление отчета;
- устный опрос по проделанным лабораторным работам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### Основная:

1. Ильичёв, И.С. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза [Электронный ресурс]: учебник для студентов вузов / И.С. Ильичёв, М.А. Лазарев, А.А. Щепалов. - Учебно-методический комплекс.– Нижний Новгород: Нижегородский университет, 2010.– 163с.

2. Алмаметов, А.И. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе [Текст]: справочное руководство "Хроматэк Кристалл" / А.И. Алмаметов.– Йошкар-Ола: СКБ Хроматэк, 2009, 52с.

3. Ахметов, С.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых [Текст] : учеб.пособие/ С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров. – СПб.: Недра, 2009. – 832с.

4. Капустин, В.М. Оксигенаты в автомобильных бензинах [Текст]: монография / В.М. Капустин. - Москва : КолоС, 2011. – 336с.

5. Капустин, В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками [Текст]: монография/ В.М. Капустин. - Москва: КолоС, 2008. – 232с.

6. Магарил, Е.Р. Моторные топлива [Текст]: учебное пособие / Е.Р. Магарил, Р.З.Магарил. – Москва: КДУ, 2008. – 160с.

#### Дополнительная:

1. Агапов, В.И. Основы газовой хроматографии в почвоведении [Текст]: учебник / В.И. Агапов. – Москва: Изд-во МГУ, 2003. – 68 с.

2. Игошон, Ж., Гийеме, К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля [Текст] : пер. с англ. : монография / пер. А.Е. Ермошкина; под ред. О.Г. Ларионова. – Москва: Мир, 2004.– Ч.1.– 580 с.

3. Игошон, Ж., Гийеме, К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля [Текст] : пер. с англ. : монография / пер. А.Е. Ермошкина; под ред. О.Г. Ларионова. – Москва: Мир, 2004.– Ч.2.– 580 с.

4. Карпов, С.А., Автомобильные топлива с биоэтанолом [Текст]: монография / С.А. Карпов, В.М. Капустин. – Москва: КолоС, 2007. – 216с.
5. Рудин, Р.Г. Карманный справочник нефтепереработчика [Текст]: справочник/ Р.Г. Рудин. - Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 336с.
6. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экономический аспекты [Текст]: учебник / Э.Ф. Каминский. – Москва: Техника, 2002. – 384 с.
7. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей [Текст] : учебник /А.К. Мановян. - Москва: Химия, 2004. – 456с.



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА

1. Написать тему и цель работы.
2. Описать порядок выполнения лабораторной работы:
  - а) приборы и реактивы;
  - б) подготовка пробы к анализу;
  - в) исследование на газовом хроматографе;
  - с) обработка результатов.
3. Записать данные в таблицу:

№анализа	С эталона	Спика	Спика в пробе	ПДК анализ.вещества

- 4.Сделать вывод о полученных результатах.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Предельно допустимые концентрации органических загрязняющих веществ в питьевой воде (мкг/л)

№	Наименование вещества	ПДК (мкг/л) СанПиН 2.1.4.1074-01
1	Хлорциклогексан	0,05
2	Дихлорциклогексан	0,02
3	Хлорбензол	0,02
4	Дихлорбензол	0,002
5	Хлорфенол	0,001
6	Диоксин	0,00002
7	Хлороформ	0,06
8	1,1-дихлорэтилен	0,0006
9	1,2-дихлорэтан	0,03
10	Тетрахлорпропан	0,01
11	Бутилхлорид	0,004
12	Тетрахлорпентан	0,005
13	Тетрахлоргептан	0,0025

Учебное издание

# ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Методические указания для лабораторных работ

Составители:

Л.В.Трушкова, кандидат химических наук  
В.В.Дрогалев, старший преподаватель

*В авторской редакции*

Подписано в печать 09.12.2015. Формат 69х90 1/16. Печ. л. 2,2.  
Тираж 35 экз. Заказ № 15-531.

Библиотечно-издательский комплекс  
федерального государственного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Тюменский государственный нефтегазовый университет»  
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38.

Типография библиотечно-издательского комплекса.  
625039, Тюмень, ул. Киевская, 52.