

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**Кафедра общей химии и хроматографии**

# **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ**

*Учебное пособие*

Составители И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов

Самара  
Издательство «Универс-групп»  
2006

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета  
Самарского государственного университета*

**Рецензент проф. А.В. Буланова**

УДК 543.544  
ББК 24.46  
Х94

**Х94 Хроматографический анализ примесей** : учебное пособие / состав. И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов. – Самара : Изд-во «Универс-групп», 2006. – 59 с.  
ISBN 5-467-00072-1

В учебном пособии на основе имеющихся сведений о широко используемых методиках выполнения хроматографических измерений примесей в практическом химическом анализе описаны основные способы и устройства подготовки пробы, обеспечивающие возможность определения малых количеств исследуемых веществ в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва), продуктах питания, лекарственных препаратах, техногенных и других объектах. Приведено описание и порядок выполнения лабораторных работ для спецпрактикума по хроматографическому анализу примесей с использованием современных отечественных и зарубежных газовых и жидкостных хроматографов и стандартных методик измерения.

Пособие предназначено для студентов химического факультета, специализирующихся в области хроматографии, физической и аналитической химии, оно может быть полезно аспирантам, научным сотрудникам, инженерам исследовательских лабораторий, использующих в своей работе газовую и жидкостную хроматографии.

УДК 543.544  
ББК 24.46

Пособие подготовлено в рамках Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № ИО 588)

**ISBN 5-467-00072-1**

© И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов,  
составление, 2006

## 1. Введение

Определение примесей в природных и технических объектах – одна из важнейших и наиболее трудных проблем аналитической химии. Особенно большое значение имеют высокочувствительные методы определения вредных примесей в воздухе, воде, почве, пищевых продуктах, фармацевтических препаратах, химических реактивах, мономерах для производства полимерных материалов и т.д.

В России нормированы содержания нескольких тысяч веществ, загрязняющих окружающую среду: в атмосферном воздухе населенных пунктов – около 2000, в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий – около 3000, в поверхностных водах – 1500 и в почве около – 100 [1, 2].

Источниками органических отходов обычно являются сельскохозяйственные и промышленные предприятия и городские службы [3]. Отходы попадают в окружающую среду в результате загрязнения промышленными выбросами, канализационными стоками, сельскохозяйственными сточными водами и выбросами химических предприятий.

Для эффективного контроля таких загрязнений необходимо иметь возможность идентифицировать отдельные примеси и измерять их концентрацию. Идентификация необходима также для обнаружения источника загрязнения и для более эффективного повседневного контроля. Хроматография позволяет наиболее достоверно провести качественный анализ различных органических и неорганических загрязнителей.

Универсальность хроматографических методов анализа, высокая чувствительность детекторов, возможность применения различных приемов предварительного концентрирования позволили успешно решить многие задачи, обеспечивая определение концентраций, составляющих части на миллиард и даже части на триллион (т.е. порядка  $10^{-7}$  –  $10^{-10}\%$ ) [4]. Хотя обычно примесями считаются вещества, содержание которых лишь в 100 раз ниже содержания основного компонента, их определение для газовой хроматографии не составляет особенных трудностей и осуществляется на серийных приборах без использования специальных приемов. Трудности начинают появляться при концентрациях примесей порядка  $10^{-2}\%$ . Если концентрация снижается до  $10^{-5}$  –  $10^{-7}\%$ , то это соответствует пределу чувствительности детекторов, кроме того, начинает сказываться адсорбция стенками пробоотборных систем и элементов хроматографа, что искажает результаты анализа вплоть до исчезновения на хроматограмме пиков, отвечающих некоторым компонентам, и появлением «ложных» пиков (артефактов) [5]. Целесообразно вещества, присутствующие в пробе в концентрациях выше  $10^{-5}$  –  $10^{-7}\%$ , условно называть просто примесями, или следами, а присутствующие в еще меньших концентрациях – микропримесями [6]. Для определения микропримесей необходимо значительное концентрирование и соблюдение требований к чистоте газа-носителя, материалу дозаторов, колонок и коммуникаций, а также к используемым твердым носителям, адсорбентам и неподвижным жидкостям.

## 2. Особенности хроматографического определения примесей

Основной особенностью хроматографического определения примесей, естественно, является большая величина отношения количества основного компонента и примеси в анализируемой смеси, что сопровождается сильной перегрузкой колонки пробой и дополнительным размытием хроматографических зон. Следует учитывать также влияние основного (матричного) компонента на элюционные характеристики примеси, поскольку фактически элюирование примеси происходит на колонке с бинарным сорбентом, представляющим собой смесь неподвижной фазы с основным компонентом (при уменьшении концентрации последнего по длине колонки) или модифицированный основным компонентом адсорбент.

Для описания качества разделения основного компонента и примеси можно использовать те же критерии, что и для смесей с близкими концентрациями компонентов, но выбор условий разделения в значительной степени определяется необходимым размером пробы, который, в свою очередь, зависит от используемой аппаратуры и заданной чувствительности метода.

Оценку качества отделения микропримеси от матричного вещества при различных условиях проводят с использованием критерия разделения для неполностью разделенных пиков  $\psi$  по уравнению

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2}, \quad (1)$$

где  $h_2$  – высота пика примеси;  $h_{\min}$  – высота разности минимальных сигналов основного компонента и примеси.

На рисунке 1 приведены две возможные хроматограммы разделения примеси и основного компонента.

Величина  $h_2$  – характеризует чувствительность метода, а  $\psi$  – максимальную погрешность определения в том гипотетическом случае, когда соответствующая ветвь пика основного компонента после точки с ординатой  $h_{\min}$  переходит в прямую, параллельную оси времени.

При сильной маскировке пиков примесей пиком матричного компонента целесообразно использовать дифференцирование сигнала (скорость изменения сигнала от времени). Причем для случая хроматограммы, представленной на рис. 1 а, – это скорость изменения фронта пика 2, а для хроматограммы, приведенной на рис. 1 б – скорость изменения сигнала тыла пика 2. Показано [7], что этот прием снижает предел определения приблизительно в 10 раз по сравнению с интерпретацией обычной хроматограммы.

Простейшим приемом при анализе примесей является дозирование в колонку больших объемов разделяемой смеси. Однако дозирование больших объемов ухудшает эффективность и пики могут плохо разделяться.

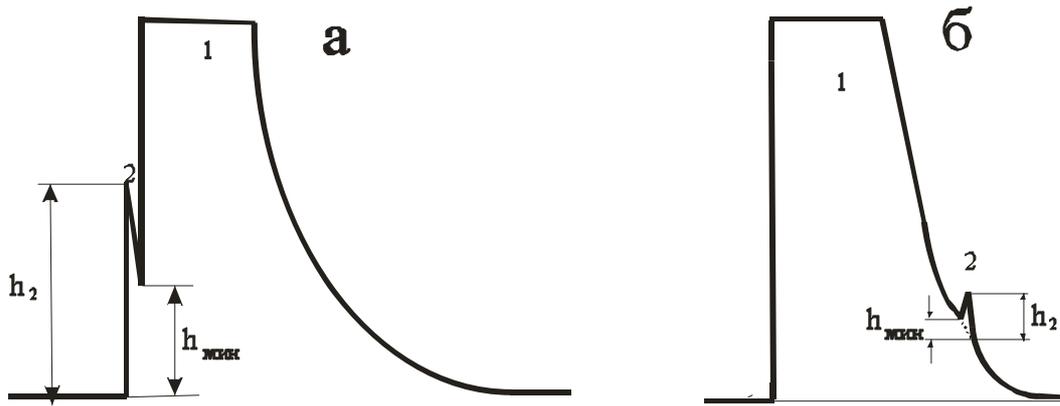


Рис. 1. Хроматограмма основного компонента (1) и примеси (2):  
 а – примесь элюируется до основного компонента;  
 б – примесь элюируется после основного компонента.

При этом уширяться будут все пики, в том числе и пики примесей, поскольку при объемной перегрузке имеет значение объем всей пробы, а не парциальный объем данного компонента. Следует учитывать также асимметрию основного компонента при вводе больших объемов пробы, которая связана с преимущественным размытием тыла. Поэтому при прочих равных условиях существенно лучше разделение будет наблюдаться, если примесь элюируется до основного вещества (см. рис.1 а). В общем случае, если полярность молекул примеси больше, чем полярность молекул основного компонента, целесообразно использовать неполярный сорбент (и наоборот).

При введении в хроматографическую колонку пробы с концентрацией примеси  $C_{пр}$  объем пробы вследствие сорбции уменьшится в  $K_0$  раз (общий коэффициент распределения) и соответственно повышается концентрация. В процессе элюирования ввиду размытия хроматографической полосы концентрация компонента в максимуме  $C_{макс}$  убывает обратно пропорционально квадратному корню из длины сорбционного слоя (при отсутствие перегрузки) и в конце колонки становится равной [4]

$$C_{макс} = m_L \cdot C_{пр} \cdot \frac{K_0}{\sqrt{L}}, \quad (2)$$

где  $m_L$  – коэффициент, зависящий от гидравлических параметров колонки, в том числе от площади сечения колонки, доступной для потока газ-носителя;  $L$  – длина колонки;  $K_0 = K_c \cdot \varepsilon_1 + \varepsilon$  – общий коэффициент распределения;  $K_c$  – константа распределения;  $\varepsilon_1$  – доля объема колонки, занятая неподвижной фазой;  $\varepsilon$  – доля объема колонки, занятая подвижной фазой.

В результате десорбции пробы из колонки пик расширяется в  $K_0$  раз и соответственно уменьшается концентрация. Таким образом

$$C_{\text{макс}} = m_L \cdot \frac{C_{\text{пр}}}{\sqrt{L}} \quad (3)$$

Концентрации определяемых примесей часто так малы, что их невозможно измерить даже при перегрузке колонки. Тогда применяют различные способы концентрирования примесей. Так в качестве сорбента колонки целесообразно использовать вещество, сорбирующее основной компонент гораздо сильнее чем примесь ( $K_{01} > K_{02}$ ). В этом случае проба при вводе в колонку сжимается в  $K_{01}$  раз и соответственно повышается концентрация как основного компонента, так и примеси. Тогда для примеси после элюирования [4]

$$C_{\text{макс}} = m_L \cdot \left( C_{\text{пр}} / \sqrt{L} \right) \cdot (K_{01} / K_{02}) \quad (4)$$

При определении тяжелых примесей сорбцию проводят в условиях низкой температуры  $T_H$  (в результате чего полосы сжимаются в  $K_{0T_H}$  раз), а после выдувания основного компонента проводят хроматографирование при более высокой температуре  $T_B$ . При этом концентрация примесей в элюате увеличивается в  $K_{0T_H} / K_{0T_B}$  раз ( $K_{0T_H}$  и  $K_{0T_B}$  - общие коэффициенты распределения сорбата при температурах  $T_H$  и  $T_B$ ). Низкотемпературную сорбцию можно проводить как в предварительной секции, так и непосредственно в колонке. Если известно, что примесь полярна, обогащение целесообразно проводить в секции с полярным сорбентом.

Иногда для концентрирования примесей основной компонент полностью или частично удаляют, при этом не только повышают концентрацию примеси, но и увеличивают степень разделения. Основной компонент можно удалять химическим путем до анализа пробы в колонке, непосредственно в колонке или после нее. Можно использовать основной компонент в качестве газа-носителя или применять детектор, нечувствительный к основному компоненту. Указанные методы позволяют обогащать пробы определяемым компонентом примеси. Методом многократного обогащения является хроматотермография [4, 8]. Так, применяя теплодинамический метод, который к тому же позволяет вести практически непрерывный анализ, можно осуществить процесс таким образом, что на хроматограмме будут отсутствовать пики основных легких компонентов. Весьма эффективны и изотермические фронтально-вытеснительные методы многократного обогащения, основанные на использовании хроматографии без газа-носителя [8].

При определении микропримесей в сложных смесях следует использовать сочетание описанных способов с приемами анализа сложных систем [4, 6].

### **3. Подготовка пробы к анализу. Выбор варианта хроматографического метода**

Подготовка пробы к хроматографическому анализу включает операции, позволяющие повысить чувствительность и улучшить метрологические характеристики определения, а также расширить область применения метода. Правильный отбор пробы имеет решающее значение во всех аналитических исследованиях. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного его выполнения. Сюда входят следующие процедуры:

- отбор порции анализируемого материала, при необходимости – консервация ее на заданное время и транспортировка в аналитическую лабораторию;

- удаление мешающих веществ, выделение и концентрирование определяемых соединений;

- превращение определяемых соединений в более удобные аналитические формы (получение соответствующих производных – дериватизация);

- гомогенизация пробы (при последующем анализе методом жидкостной хроматографии необходимо подобрать растворитель по элюирующей силе не превосходящий подвижную фазу. Оптимальным является растворение подготовленного образца в подвижной фазе);

- введение дозы подготовленного образца в испаритель (дозатор) хроматографа или непосредственно в хроматографическую колонку.

Необходимость выполнения всех или только некоторых из перечисленных процедур обуславливается природой анализируемого объекта и свойствами содержащегося в нем доминирующего вещества и/или растворителя, характером имеющейся предварительной информации и задачей анализа (качественное или количественное определение).

Для отделения пробы от ее матрицы с целью очистки и концентрирования интересующих соединений используют методы адсорбции и абсорбции, твердофазной, жидкостной и газовой экстракции (статический и динамический варианты), сверхкритической (флюидной) экстракции, дистилляции, вымораживания, причем часто прибегают к комбинированию отдельных методов и их разновидностей, включая обработку порции анализируемого материала специфическими химическими реагентами для обеспечения селективности определения уже на стадии пробоотбора и повышения чувствительности последующего хроматографического анализа.

Довольно часто при подготовке пробы, содержащей компоненты различной природы, используют комплекс методических приемов и рекомендаций. Последовательность операций, без операций отбора пробы при подготовке пробы жидкого образца, представлена на рис. 2.

Независимо от происхождения, агрегатного состояния и химической природы исследуемого образца необходимо руководствоваться следующими основными правилами:

1) Отобранная проба должна быть представительной (т.е. не отличаться по качественному и количественному составу от анализируемого материала); процедура отбора должна быть легко воспроизводимой и, по возможности, рассчитанной на использование легкодоступного (стандартного) оборудования.

На стадиях подготовки к анализу проб гетерогенных объектов (эмульсий, суспензий, пересыщенных растворов и т.п.) проводят их гомогенизацию, добиваясь полного растворения в подходящем растворителе или прибегая к жидкостной или газовой экстракции. В случае анализа твердых материалов на содержание летучих соединений так же приготавливают жидкие растворы или газовые экстракты. При этом следует использовать растворители, и газы-экстрагенты, и всю посуду (включая контейнеры для хранения и транспортировки проб) гарантированной чистоты.

Следует отметить, что при хроматографическом анализе проб, содержащих большое количество воды могут иметь место некоторые проблемы, связанные с точностью полученных результатов. Так, например, такие водные образцы, как плазма, объекты окружающей среды, пища, не могут быть непосредственно проанализированы в нормально-фазовом режиме жидкостной хроматографии, так как даже небольшие количества воды будут негативно влиять на воспроизводимость результатов.

2) Время хранения отобранных проб перед анализом должно быть минимальным, а условия и способы хранения должны исключать неконтролируемые потери легколетучих соединений за счет испарения и любые другие физические и химические изменения в составе анализируемого образца.

3) Выбранные способ и/или процедура собственно дозирования подготовленной пробы в хроматографическую колонку, материал, конструктивные особенности и температурные режимы испарителя (крана дозатора), узла деления паров пробы, колонки и всех соединительных газовых коммуникаций должны исключать возможность изменения качественного и количественного состава смеси анализируемых компонентов из-за возможных потерь, связанных с испарением, необратимой сорбцией, термическим разложением или какими-либо химическими превращениями.

4) Все необходимые промежуточные операции по концентрированию определяемых соединений и отделению их от мешающих компонентов должны быть как можно более простыми и унифицированными.

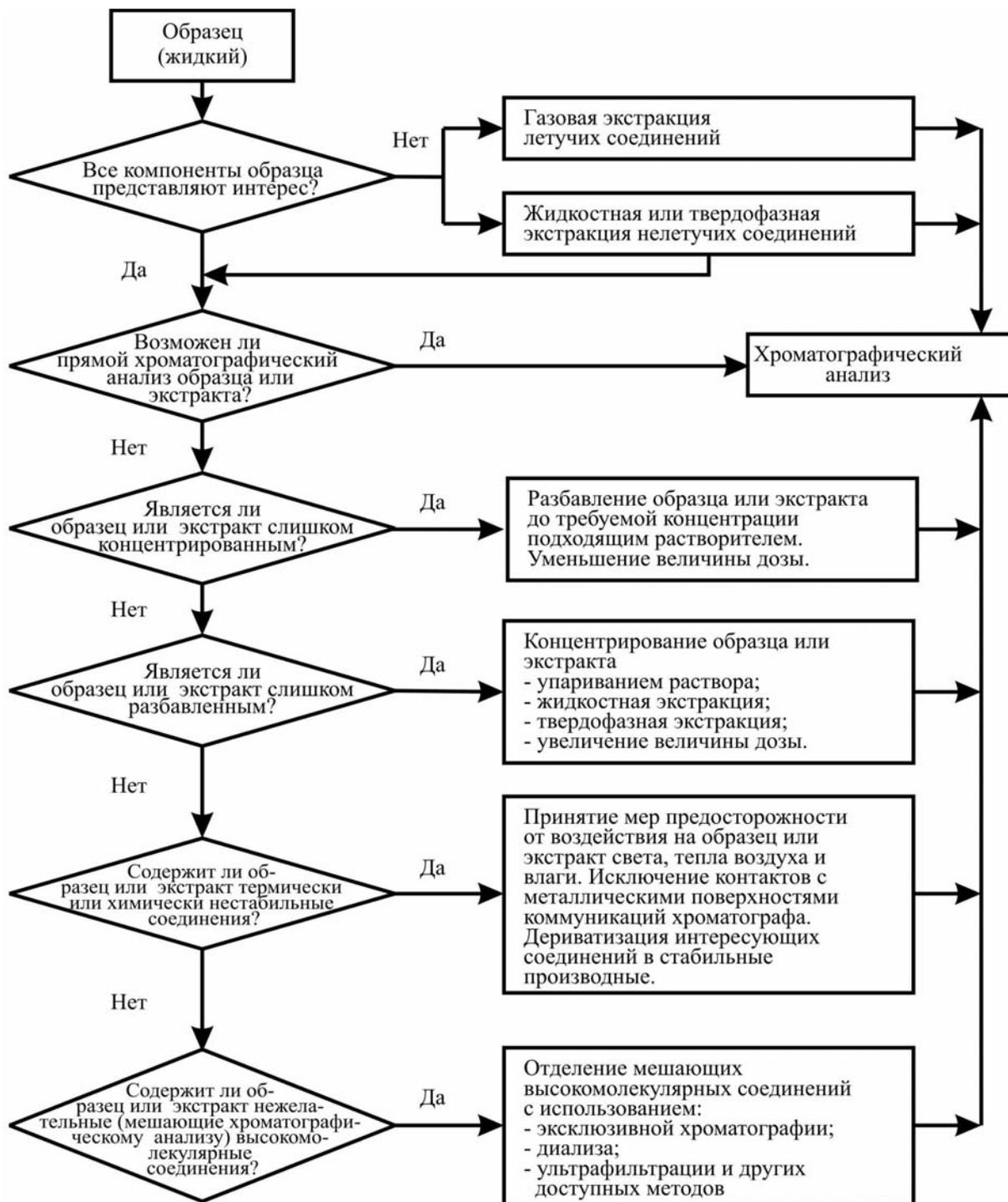


Рис. 2. Подготовка пробы к анализу на примере жидкого образца

**Примечание**

«Нет» и «Да» – являются краткими ответами на вопросы, поставленные в ромбах. В зависимости от этого ответа программа обеспечивает переход на выполнение соответствующих операций, записанных в прямоугольниках.

Таким образом, процесс подготовки пробы к анализу включает, как правило, несколько этапов, каждый из которых вносит свой вклад в общую погрешность количественного результата [9]:

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + S_4^2 \quad (5)$$

где  $S$  – общая погрешность, характеризуемая стандартным отклонением результата анализа;  $S_1$  – допустимая погрешность на стадии отбора пробы;  $S_2$  – погрешность этапа гомогенизации;  $S_3$  – погрешность этапа подготовки образца к выполнению анализа (отфильтровывание балласта, концентрирование растворов или экстрактов, дериватизация и т.п.);  $S_4$  – допустимая погрешность выполнения анализа подготовленного образца.

Приведенное соотношение (5) показывает, что следует стремиться к исключению или, по крайней мере, к сведению к минимуму частных погрешностей каждого отдельного этапа, обращая внимание на наиболее уязвимые из них. Бессмысленно, например улучшать точность измерения высот или площадей пиков на хроматограмме, если потери отдельных компонентов пробы на стадии ее отбора составляют  $> 50\%$  (случай отнюдь не редкий при определении микропримесей в сложных материалах). С учетом вышеизложенного на рис. 3 представлена в общем виде стратегия выбора хроматографического метода. Следует заметить, что такой подход справедлив, если у исследователя имеется априорная информация о составе

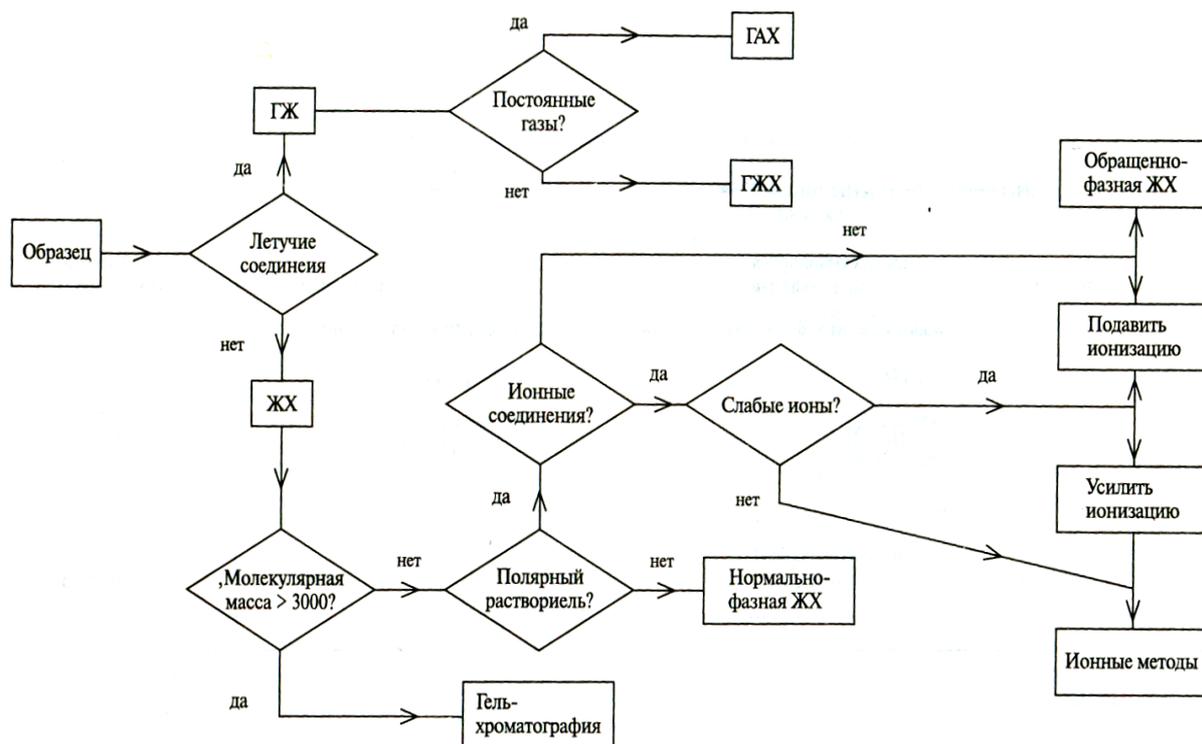


Рис.3 Стратегия выбора хроматографического метода

Примечание

«Нет» и «Да» – ответы на вопросы, поставленные в ромбах, которые обеспечивают программное выполнение операций, записанных в прямоугольниках.

анализируемого образца. В противном случае может потребоваться комбинация различных методов.

На первом этапе необходимо выяснить, достаточно ли летуч образец, чтобы его можно было проанализировать в режиме газовой хроматографии. Верхний предел температуры колонок в газовой хроматографии составляет  $\approx 350$  °С. Таким образом, обязательным условием является необходимая летучесть образца не выше этой температуры. Немаловажным фактором является и термическая стабильность анализируемых соединений при выбранной температуре. Если эти условия соблюдаются, дальнейший выбор делается между газо-адсорбционной (ГАХ) и газожидкостной (ГЖХ) хроматографией.

В том случае, если исходный образец нельзя проанализировать с помощью газовой хроматографии, перед выбором конкретного варианта жидкостной хроматографии необходимо иметь информацию о молекулярной массе компонентов исследуемого объекта. Для разделения крупных молекул (с молекулярной массой  $>3000$ ) – синтетических и природных полимеров – используется эксклюзионная хроматография (гель-хроматография).

Если молекулярная масса меньше 3000, рассматривается природа растворителя, в котором может раствориться образец. При этом, если анализируемый объект растворяется в неполярном растворителе, предпочтительно использование нормально-фазовой жидкостной хроматографии. Если же требуется полярный растворитель (а значит и полярный элюент), необходима информация о том имеют ли компоненты исследуемой смеси ионогенную природу. Если да, то к какому типу ионов они относятся: к сильным или слабым. Сильные ионы разделяют методом ионообменной или ион-парной хроматографии. В случае слабых ионов можно рассмотреть альтернативные варианты, а именно: а) метод обращенно-фазовой жидкостной хроматографии, при этом ионизация подавляется путем изменения рН; б) метод ионной хроматографии (соответственно с усилением ионизации). Если же информация об ионных свойствах анализируемого объекта отсутствует, то используют, в первую очередь, обращенно-фазовую жидкостную хроматографию.

#### **4. Особенности отбора пробы воздуха для анализа вредных примесей**

Загрязненный воздух, то есть та среда, из которой берется проба, может быть охарактеризован в большинстве случаев как нестационарная, неомогенная, многофазная и мультикомпонентная система, определяемые концентрации более или менее значительно изменяются во времени и пространстве, в зависимости от типа и интенсивности источника эмиссии, химических процессов в атмосфере, метеорологических и топографических факторов [10].

Место отбора пробы воздуха следует выбирать так, чтобы в непосредственной близости от него не было каких-либо зданий, деревьев. Нельзя также проводить отбор пробы во время дождя или снегопада.

Отбор представительной пробы воздуха определяется не только тщательностью технического выполнения операции. Необходимо учитывать и такие важные факторы, как агрегатное состояние вещества в момент отбора пробы, физико-химические свойства улавливаемой примеси (летучесть, давление насыщенного пара, химическая устойчивость вещества), соответствие скорости и отбираемого объема воздуха составу поглотительного раствора (природе адсорбента) и чувствительности применяемого метода анализа.

От продолжительности отбора пробы зависит правильность вывода о степени опасности изучаемого производства, так как воздушная среда является крайне подвижной системой, а поступление вредных веществ может происходить как прерывисто, так и постоянно. При длительном отборе пробы, характерном для мониторинга, результат получается усредненным за данный отрезок времени и концентрационные пики сглаживаются. При кратковременном отборе пробы эти пики выявляются, однако, для исключения случайностей требуются повторные исследования, по существу непрерывный отбор проб.

При исследовании атмосферного воздуха установлено, что наиболее достоверные данные по содержанию примесей вредных веществ получаются при непродолжительном отборе пробы.

Санитарно-химический контроль атмосферного воздуха предусматривает отбор разовых и среднесуточных проб, что находит отражение, как в способах отбора, так и в применяемой для этой цели аппаратуре [11]. Отбор проб предполагает как можно более полное улавливание этих веществ из воздуха, причем количество этих веществ должно быть достаточным для его надежного определения принятым методом.

Отбор и анализ проб воздуха имеет свои специфические особенности, определяемые концентрацией и агрегатным состоянием анализируемых веществ (газов, паров, аэрозолей). Особые трудности встречает отбор и концентрирование атмосферных загрязнителей, для которых концентрация ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) для этих веществ в воздухе.

Наиболее важной проблемой пробоотбора является концентрирование исследуемых веществ в процессе самого пробоотбора. Проблема концентрирования микропримесей актуальна практически для любого метода, применяемого при анализе атмосферного воздуха. Это связано с недостаточной чувствительностью детекторов и возможными искажениями состава пробы за счет различных адсорбционных и реакционных явлений в хроматографической аппаратуре, в коммуникациях хроматографа, колонке, дозаторе и т.д.).

Рассмотрим некоторые системы отбора пробы воздуха для хроматографического анализа:

– Отбор пробы в контейнер. Для этого очищенный от пыли воздух всасывается в предварительно вакуумированный контейнер, или продувается через контейнер (десятикратный обмен анализируемого воздуха). При таком отборе удовлетворительные результаты получаются лишь при анализе газообразных проб не слишком полярных компонентов (углеводороды  $C_1 - C_4$ , оксиды углерода и т.д.). Если же для хроматографического анализа в контейнер отбирают пары органических веществ или агрессивные неорганические газы, на стенках происходит значительная сорбция (хемосорбция) соединений пробы, избавиться от которой часто не удастся даже нагреванием контейнера. Помимо невысокой точности, обусловленной потерями вещества пробы в случае тяжелых примесей или реакционноспособных веществ, при отборе воздуха в контейнер трудно добиться высокой чувствительности определения, поскольку не происходит обогащения пробы.

– Отбор пробы путем поглощения анализируемых примесей подходящим растворителем, являющийся одним из вариантов метода равновесного концентрирования соединений пробы. Достоинством метода (в отличие от отбора проб в контейнеры) является практически неограниченная область анализируемых соединений. Особо следует отметить высокую селективность равновесного абсорбционного метода концентрирования. Выбирая соответствующий растворитель можно селективно отбирать и концентрировать отдельные соединения пробы, относящиеся к определенному классу веществ, например, поглощать водой растворимые в ней некоторые спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и другие водорастворимые соединения с небольшой молекулярной массой из сложных смесей с углеводородами. Этим (или аналогичным) приемом можно значительно облегчить последующую хроматографическую идентификацию исследуемых веществ [12].

– Отбор пробы путем экстракции растворенных в поглотительной жидкости веществ в значительно меньший объем селективного растворителя. Этот прием фактически является повторным концентрированием и связан с тем, что в качестве экстрагента применяют растворители, для которых коэффициент распределения примесей значительно больше, чем коэффициент распределения основного вещества. Экстракция позволяет дос-

тигать нужной степени обогащения пробы, облегчает последующую хроматографическую идентификацию исследуемых соединений, а также часто переводит пробу в более удобную для хроматографирования форму.

– Метод фронтального неравновесного концентрирования нашел широкое применение для газохроматографического анализа воздушных загрязнений. Метод основан на полном поглощении тяжелых примесей сорбентами с высокоразвитой поверхностью. Анализируемые вещества собираются в ловушках, содержащих небольшое количество сорбента (силикагель, активированный уголь, полимерные сорбенты), а затем десорбируются в хроматографическую колонку. Достоинством фронтального метода концентрирования является возможность быстрого количественного поглощения из воздуха больших количеств примесей (высокая степень обогащения) при температуре окружающей среды (иногда охлаждении) без необходимости термостатирования пробоотборника. Недостатком метода является трудность десорбции поглощенных ловушкой веществ.

– Метод конденсации (вымораживания) примесей. Этот прием успешно применяют при определении в воздухе микропримесей легколетучих органических веществ. Через ловушку, охлаждаемую до температуры конденсации примесей, пропускают воздух, который проходит через ловушку не удерживаясь, а примеси собираются в ловушке. Затем пробоотборник нагревают, а примеси потоком газа-носителя направляются в хроматографическую колонку. Недостатком метода является конденсация в ловушке воды.

– Метод хемосорбции. Он имеет определенные преимущества перед физической адсорбцией и применяется для веществ с достаточной реакционной способностью. Достоинством хемосорбционного метода отбора является высокая селективность сорбции примесей. Хемосорбционный метод может значительно облегчить как задачу анализа, так и последующую идентификацию компонентов пробы. К недостаткам хемосорбции относятся возможность побочных реакций и трудность извлечения сконцентрированных микропримесей из реакционной смеси.

– Отбор проб воздуха, содержащего аэрозоли. Улавливание из воздуха аэрозолей имеет свои специфические особенности, связанные с тем, что они не поглощаются обычными сорбентами. Для улавливания аэрозолей из загрязненного воздуха применяют мембранные фильтры, тонковолокнистые фильтры из стекла или керамики, а также фильтры из полимерных материалов и вспененного полиуретана [10, 12]. Для извлечения собранных на фильтре аэрозолей и более грубых частиц (пыль) используют экстракцию различными органическими растворителями, из которых особенно эффективны: метанол, бензол, сероуглерод и хлористый метилен. Однако полное извлечение органических частиц из фильтров, которое обычно проводят в аппарате Сокслета, требует длительной экстракции и занимает от 8 до 16 часов.

## 5. Основы качественного анализа примесей

При выработке стратегии выполнения качественного анализа конкретного образца учитывают характер и сложность поставленной задачи, имеющуюся в распоряжении аналитика априорную информацию о возможном составе пробы, опыт, накопленный при решении родственных задач и уровень инструментальной оснащённости лаборатории.

В наиболее сложных случаях, как например, в экоаналитических исследованиях, при исследовании запаха пищевых продуктов или состава летучих соединений лекарственных растений или микроорганизмов, возникает необходимость индивидуальной или групповой идентификации десятков и даже сотен соединений. В других ситуациях, например, при подтверждении индивидуальности вновь синтезированного лекарственного препарата и определении природы загрязняющих его примесей, круг веществ, подлежащих идентификации, может быть существенно меньше, однако это обстоятельство отнюдь не всегда автоматически переводит данную задачу в разряд более простых.

Задачи качественного анализа разделяют на три группы [4, 5]:

- анализ смеси, состав которой известен полностью;
- анализ смеси известного происхождения;
- анализ смеси неизвестного происхождения.

В первом случае достаточно с помощью справочных данных по удерживанию или путем анализа эталонных соединений подобрать сорбент, разделяющий компоненты смеси. Задачи второго типа часто могут быть решены непосредственно на уровне индивидуальной идентификации. Что же касается задач третьего типа, то здесь, как правило, сначала необходим этап групповой идентификации. В последнее время первые два случая качественного анализа объединяют понятием – подтверждающий анализ, а третий случай называют – разведочный анализ [13].

Основные современные экспериментальные приемы качественного анализа в газовой и жидкостной хроматографии следующие.

1). Измерение параметров удерживания идентифицируемых соединений различными по полярности неподвижными фазами или сорбционных характеристик, специфичных для каждой пары индивидуального вещества и выбранного сорбента в газовой хроматографии; в жидкостной хроматографии представительным является измерение параметров удерживания идентифицируемых соединений в различных режимах – нормально- и обращенно-фазном.

2). Сопоставление сигналов (откликов) хроматографических детекторов различного принципа действия (универсальных и избирательно реагирующих на представителей отдельных классов химических соединений). К избирательным (селективным) детекторам в жидкостной хроматографии относятся электрохимический, флуориметрический и ульт-

рафиолетовый. При флуориметрическом и УФ-детектировании избирательность легко регулируется настройкой на одну из фиксированных длин волн, предусматриваемых конкретной моделью прибора. Использование УФ-детектирования на диодной матрице открывает возможности одновременной регистрации поглощения на нескольких длинах волн. В газовой хроматографии широко используются следующие селективные детекторы: электрозахватный (обладающий повышенной чувствительностью к галоген- и особенно хлорсодержащим органическим соединениям), термоионный (высокая чувствительность определения фосфор-, азот- и галогенсодержащих (кроме фторсодержащих) веществ), а также пламенно-фотометрический (избирательная регистрация фосфор- и серосодержащих органических соединений). Выпускаемые фирмой Hewlett-Packard газовые хроматографы с атомно-эмиссионным детектором открывают уникальную возможность одновременной многоканальной избирательной регистрации органических соединений, в состав молекул которых входят различные химические элементы (предусматривается возможность настройки детектора на обнаружение чуть ли не всех элементов таблицы Д.И. Менделеева).

3). Прямая регистрация масс-спектров или ИК-спектров элюируемых из колонки компонентов разделяемых смесей при использовании комбинированных приборов, т.н. двойных гибридов хроматограф-масс-спектрометр и хроматограф-ИК (Фурье)-спектрометр, а также тройного гибрида хроматограф-ИК (Фурье)-спектрометр-масс-спектрометр, с целью определения молекулярной структуры идентифицируемых соединений. Названные комбинации приборов являются наиболее распространенными, но не единственно возможными (одним из перспективных направлений является, например, сочетание жидкостного хроматографа с ЯМР-спектрометром [14]).

В тех случаях, когда в масс-спектрах присутствует сигнал молекулярного иона, появляется дополнительная возможность определения молекулярной массы идентифицируемого соединения.

4). Проведение химических реакций в аналитической хроматографической колонке или специальных микрореакторах, примыкающих к ней, одновременно и параллельно с процессом разделения с целью получения из анализируемых веществ характерных производных или соединений с определенной окраской, продуктов пиролитического расщепления и т.п.

Индивидуальную хроматографическую идентификацию проводят с помощью следующих приемов [4]:

- прямой метод, заключающийся в выделении из колонки индивидуальных сорбатов и последующей их идентификации независимым методом (масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия и др.);

- сравнение величин удерживания компонентов анализируемой смеси с величинами удерживания стандартных образцов, компонентов эталонных смесей или со справочными данными (могут быть использованы

совокупности значений, полученных на колонках с различными неподвижными фазами и при различных условиях);

- применение зависимостей, связывающих величины удерживания веществ со значениями их физико-химических характеристик и условиями опыта.

Для групповой идентификации применяют следующие приемы [5]:

- реакционная хроматография (превращение определенных групп соединений, их удаление из анализируемой смеси, элементный анализ, качественные реакции в сочетании с хроматографическим анализом);

- анализ на колонках с селективными неподвижными фазами (использование тенденции изменения величин удерживания групп соединений с изменением параметров опыта);

- селективные детекторы с повышенной чувствительностью к соединениям определенных классов.

## 6. Основы количественного анализа примесей

Для количественного определения примесей используют, главным образом, метод абсолютной градуировки, проводя расчет на основании экспериментально найденной градуировочной зависимости между количеством примеси и соответствующим параметром хроматографического пика. Построение градуировочной характеристики проводят по результатам анализа стандартных образцов или метрологически аттестованных градуировочных смесей с нормированным содержанием исследуемых компонентов и математически обрабатывают, используя метод наименьших квадратов [15]. Уменьшение погрешности количественного анализа примеси достигается за счет использования градуировочных смесей максимально адекватных рабочим пробам и содержащих примеси, растворенные в основном (матричном) компоненте в тех же количествах, что и в пробе. При этом градуировочные смеси подвергаются всем операциям пробоподготовки, включая концентрирование, как и исследуемые пробы [16, 17].

Для создания аттестованных поверочных газовых смесей (ПГС) используют две категории средств измерения:

- Стандартные образцы состава – это образцы веществ с установленными в результате метрологических исследований значениями одной или более величин, характеризующими состав этого вещества. Основной особенностью стандартного образца является то, что он аттестован строго по определенному назначению, специфика которого является определяющей при его создании и аттестации. Не существует, например, стандартного образца гексана вообще, но существует стандартный образец гексана ГСО 2583-83, предназначенный для градуировки хроматографов по гексану [9]. В Российской Федерации выпускают государственные стандартные образцы (ГСО), аттестуемые в государственных научно-метрологических центрах; отраслевые стандартные образцы (ОСО), аттестуемые метрологическими службами для отдельной отрасли и производственные стандартные образцы (ПСО), аттестуемые специально для данного производства;

- Образцовые меры или технические средства, которые воспроизводят или хранят единицу физической величины и имеют нормированные метрологические характеристики. В качестве образцовых мер используют различные газосмесительные установки (ГСУ) как статические так и динамические.

В статических ГСУ используются следующие методы приготовления ПГС:

- Метод парциальных давлений, основанный на точном дозировании в баллон компонентов смеси при определенном давлении. Грубый расчет состава ПГС проводят по процедуре приготовления, используя уравнения состояния чистых газов и газовых смесей. Точная аттестация ПГС осуществляется образцовым газоанализатором;

– Объемный метод приготовления ПГС, который основан на смешении известных объемов компонентов, причем баллон для ПГС последовательно заполняют компонентами смеси предварительно отмеренными в емкостях фиксированного объема. Наличие таких калиброванных емкостей для дозирования отдельных компонентов смеси в баллон ПГС исключает необходимость использования уравнений состояния для смеси газов при грубой аттестации по процедуре приготовления. Точная аттестация проводится образцовыми газоанализаторами.

– Гравиметрический метод, при котором ПГС аттестуют по процедуре приготовления путем взвешивания пустого и заполненного компонентами газовой смеси баллона с ПГС на весах повышенной точности.

Динамические ГСУ основаны на измерении параметров расхода исходного газа и газа-разбавителя. Этим методом готовят ПГС, которые нельзя хранить в баллонах под давлением. Это могут быть различного рода паро-газовые смеси, смеси агрессивных и реакционноспособных компонентов и т.д. Невозможность хранения таких смесей в баллонах в значительной степени определяется сорбционными и реакционными процессами между компонентами смеси и материалом баллона, приводящим к изменению состава ПГС.

Одним из наиболее распространенных динамических методов приготовления смесей с низкими концентрациями веществ является предложенный Ловлоком метод экспоненциального разбавления. На рисунке 4 приведена схема прибора, включающего сосуд с мешалкой, который заполняется смесью с концентрацией примесей  $C_0$ . При непрерывном перемешивании через сосуд пропускают поток газа-разбавителя. Концентрация примеси в выходящем из сосуда газе определяется из выражения [18]:

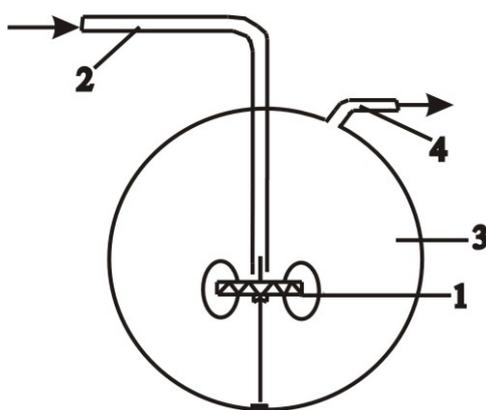


Рис.4. Приготовление газообразных смесей методом экспоненциального разбавления: 1 – магнитная мешалка; 2 – ввод газа; 3 – смесительный сосуд; 4 – выход

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{F \cdot t}{V}\right), \quad (6)$$

где  $F$  – расход газа;  $t$  – время, измеренное от момента начала пропускания газа;  $V$  – объем сосуда.

Для приготовления ПГС динамическим методом используют следующие принципы дозирования компонентов в поток газа-разбавителя:

– Дозирование с помощью калиброванных объемов, когда в поток газа-разбавителя автоматически с помощью шприцевых дозаторов впрыскивается с определенной частотой фиксированный объем исследуемого компонента.

– Сужающие устройства (см. рис.5). При этом расходы смешиваемых газов определяют с использованием законов гидравлики (Дарси и Паузейля). В качестве сужающих устройств применяют капиллярные трубки или пневмосопротивления (дроссели).

– Принцип электролиза, основанный на дозировании в поток газа-разбавителя выделяющихся на электродах газов пропорционально количеству электрического тока, пропущенного через систему в соответствии с законами электролиза Фарадея;

– Диффузионный метод, основанный на законах Фика. При этом поток газа-разбавителя пропускают над концом трубки, в которой находится жидкость. Пары этой жидкости, диффундируя, насыщают газовый поток (см. рис. 6).

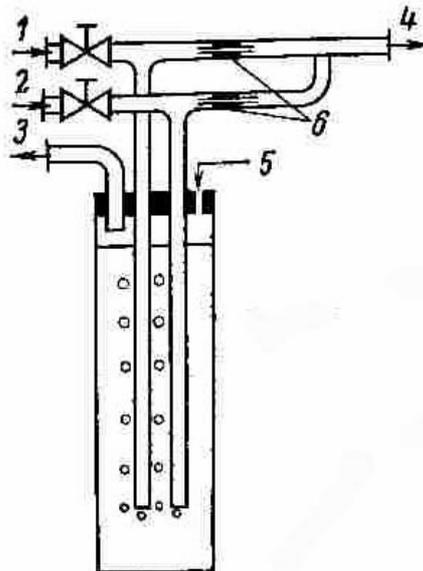


Рис. 5. Устройство для разбавления газов с использованием сужающих устройств: 1 – ввод газа-разбавителя; 2 – ввод дозируемой примеси; 3 – сброс; 4 – поток в систему; 5 – поток воздуха; 6 – капилляры

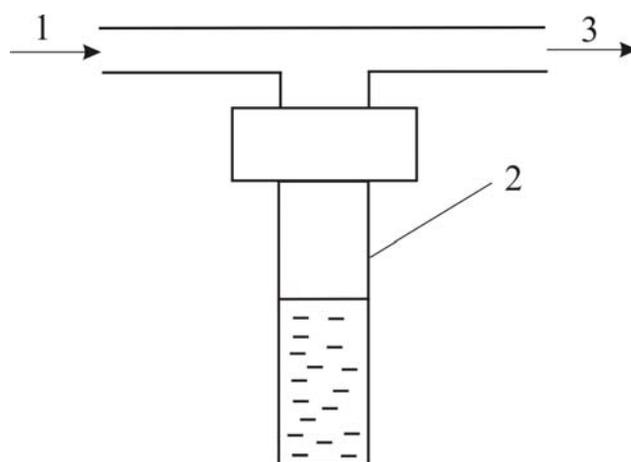


Рис. 6. Дозирование паров за счет диффузии из цилиндрической трубки:  
1 – газ-разбавитель; 2 – термостатированная цилиндрическая трубка с жидкостью; 3 – выход газовой смеси

Используют также диффузию через стенки полимерных трубок или полимерные капсулы с дозируемым веществом (см. рис. 7).

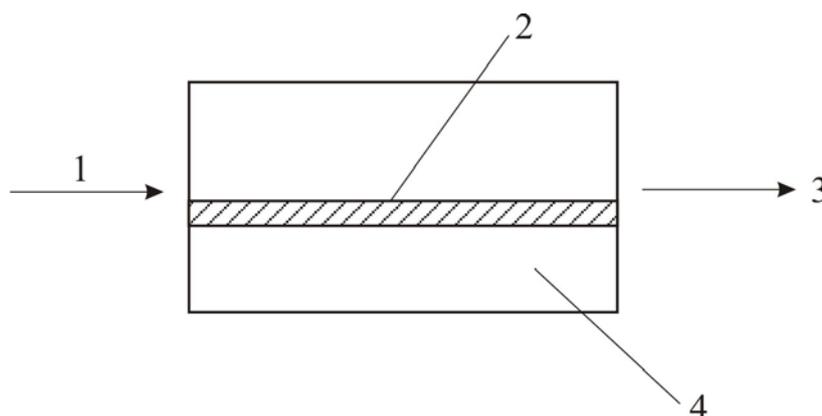


Рис. 7 Дозирование паров за счет диффузии через пористую перегородку:  
1 – газ-разбавитель; 2 – пористая полимерная перегородка; 3 – выход газовой смеси; 4 – дозируемое вещество

– Дозирование с использованием закономерностей химического равновесия в гетерогенных системах. Это прежде всего равновесие в системе «жидкость-пар»; равновесное распределение летучих веществ между газовой и жидкой фазами, проведение различных химических реакций в растворах, сопровождающихся выделением газообразных или легколетучих веществ и т.п.

На этом принципе основаны методы количественного анализа равновесной паровой фазы или «Headspace – Analysis», нашедшие в последнее время широкое применение в хроматографической практике при исследовании состава летучих соединений, выделяющихся из пищевых продуктов,

для контроля содержания вредных веществ в воде, почве, полимерных и биологических материалах.

Парофазный анализ основан на технике и приемах газовой экстракции. В зависимости от условий применения различают дискретную газовую экстракцию, осуществляемую отдельными порциями газа в замкнутой системе, обычно в статике, и непрерывную (динамическую) газовую экстракцию потоком инертного газа-разбавителя, проходящего через жидкость или над поверхностью конденсированной фазы.

На рисунке 8 приведена динамическая ГСУ, разрабатываемая на кафедре общей химии и хроматографии СамГУ, в которой летучие вещества дозируются в поток газа-разбавителя с использованием константы распределения этих веществ между газовой и жидкой фазами [19]. Уравнение материального баланса установки можно представить в виде

$$(C_2 - C_3) \cdot dV = V_G \cdot dC_G + V_L \cdot dC_L, \quad (7)$$

где  $C_2$  и  $C_3$  – концентрации летучего вещества в газовой фазе в сосудах 2 и 3 соответственно;  $V_G$  и  $V_L$  – объемы газовой и жидкой фаз в 3-ем сосуде.

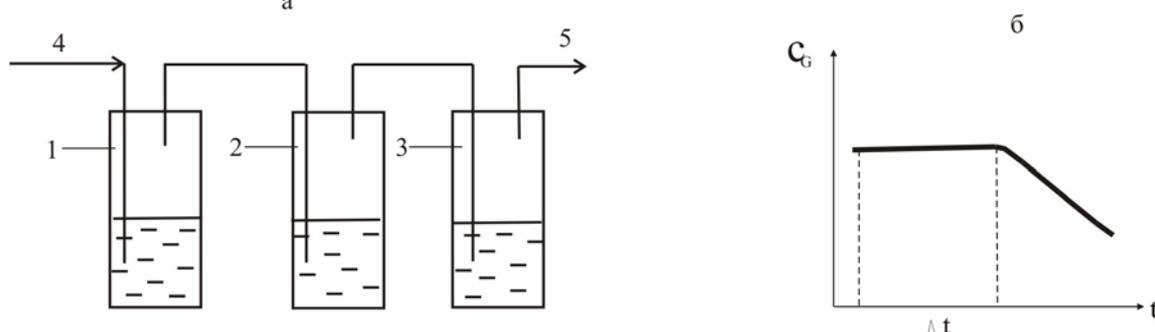


Рис.8 Динамическая газосмесительная установка

а – принципиальная схема дозирования летучих веществ из малолетучей жидкости в поток газа-разбавителя:

1, 2 и 3 – барботеры, содержащие раствор летучих веществ в малолетучем растворителе; 4 – ввод газа-разбавителя; 5 – выход газовой смеси

б – зависимость концентрации летучих веществ в газе-разбавителе от времени барботирования;  $\Delta t$  – время поддержания постоянной концентрации на выходе ГСУ

## 7. Методы подготовки пробы для хроматографического анализа

Одной из главных задач пробоподготовки при анализе примесей является достижение приемлемой степени обогащения (концентрирования) примеси в исследуемой пробе для последующего осуществления хроматографического анализа. Для этого широко используют методы газовой экстракции, жидкофазной и твердофазной экстракции примесей из анализируемых образцов.

Некоторые принципы и устройства для газовой экстракции были рассмотрены в шестом разделе пособия. В связи с этим в настоящем разделе будет уделено внимание методам жидкофазной и твердофазной экстракции.

### 7.1. Жидкофазная экстракция

Для жидкофазной экстракции часто используют аппарат Сокслета. При нагревании колбы пары растворителя поднимаются вверх и конденсируются в холодильнике. Образующийся конденсат попадает в экстрактор, в который предварительно помещают экстрагируемое вещество. Когда жидкость в экстракторе достигнет определенного уровня, она снова стекает в колбу и процесс продолжается. Обычно объем получаемого экстракта

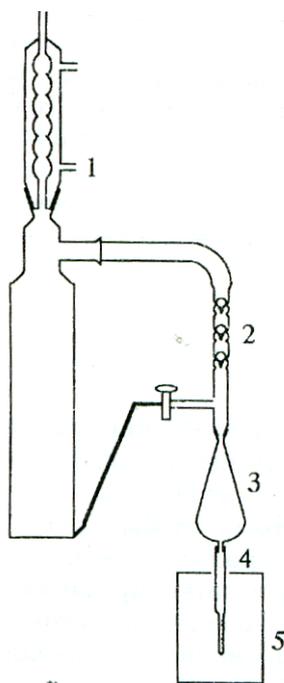


Рис. 9. Непрерывный жидкостно-жидкостный экстрактор с колбой Кудерна-Даниш:

- 1 – обратный холодильник; 2 – колонка Снай-  
дера; 3 – колба Кудерна-Даниш; 4 – приемник;  
5 – нагреватель

слишком велик для прямого ввода в хроматограф, поэтому, с целью повышения концентрации примеси в экстракте, используют дополнительную операцию – выпаривание (предпочтительно, в аппарате Кудерна – Даниш, (см. рис. 9), рекомендуемом Агентством по охране окружающей среды США) [20].

Особое внимание при экстракции растворителем и концентрировании необходимо уделять тому, чтобы избежать загрязнения пробы.

## 7.2. Твердофазная экстракция

Широкое применение для хроматографического анализа нашли методы концентрирования примесей адсорбентами с высокоразвитой поверхностью. Анализируемые вещества собираются в ловушках, содержащих небольшое количество сорбента (силикагель, активированный уголь, полимерные сорбенты), а затем десорбируются в хроматографическую колонку. Этот способ пригоден для извлечения из различных исследуемых объектов загрязнителей как малой и средней, так и высокой полярности (в зависимости от характеристик используемого сорбента). Твердофазная экстракция примесей может быть осуществлена либо на картридже (патроне, заполненном сорбентом), либо на мембранных дисках. Пробы большого объема могут быть обработаны с использованием сравнительно малых количеств твердой фазы, что, в свою очередь, требует малого объема растворителей для последующей десорбции сконцентрированных соединений, снимает необходимость дополнительного выпаривания и существенно уменьшает риск загрязнения образца.

Термическая десорбция иногда может заменить элюирование растворителем, при этом обеспечивается наиболее высокая степень обогащения пробы. Ограничение метода связано с недостаточно высокой термической стабильностью полимерных сорбентов, что существенно сужает область его применения.

Схематическое изображение современной системы для выдувания примесей и их сбора в ловушке с последующей термодесорбцией приведено на рис. 10.

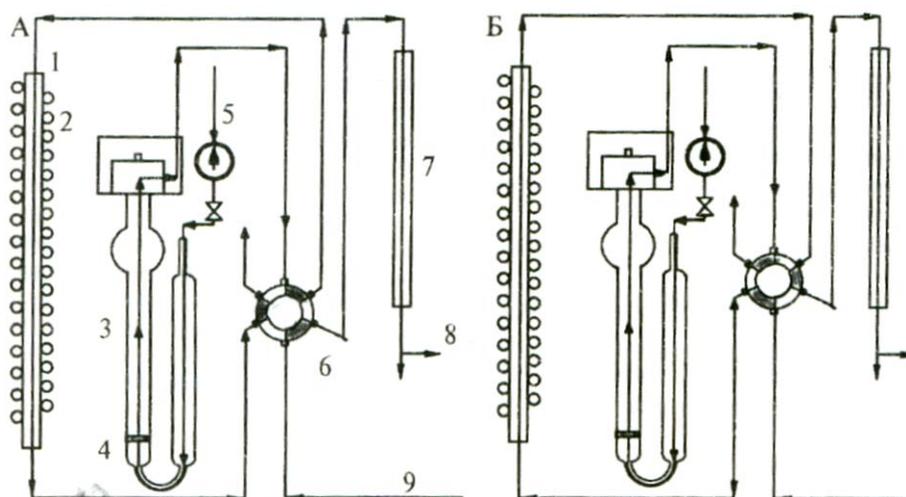


Рис. 10. Система продувки с промежуточным улавливанием примесей воды  
А – продувка и улавливание; Б – десорбция: 1 – ловушка с адсорбентом; 2 – печь; 3 – сосуд с пробой; 4 – стеклянный фритт (пористый фильтр); 5 – продувочный газ; 6 – шестипозиционный газовый кран; 7 – дополнительный осушитель и/или криогенная ловушка; 8 – к разделительной колонке хроматографа; 9 – газ-носитель от хроматографа

Вариантом метода является циркуляционная продувка (метод «замкнутой петли»). При помощи такой системы, изображенной на рисунке 11, могут быть проанализированы загрязнения при очень низком их содержании – на уровне  $\text{нг/дм}^3$  (часть на триллион) [20]. Примеси улавливают на активированном угле и подвергают микроэкстракции 50-100 мкл сероуглерода или хлористого метилена.

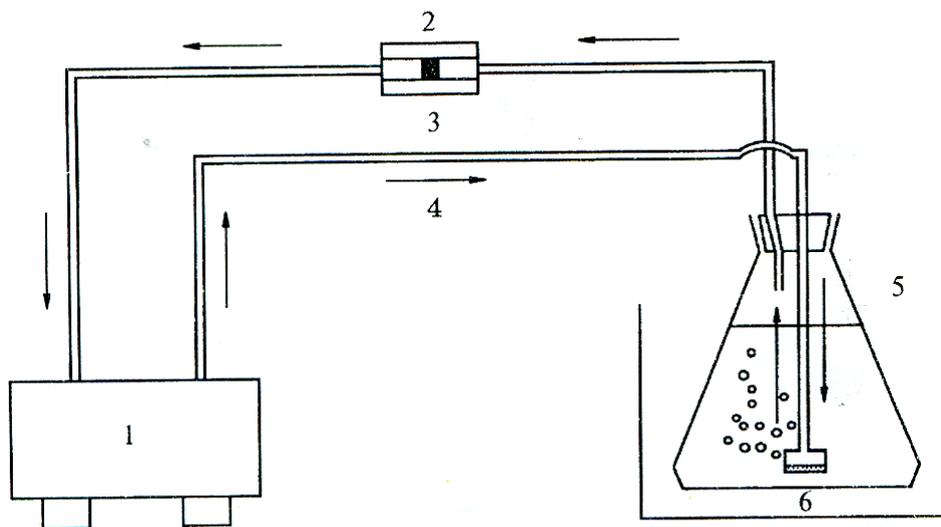


Рис. 11. Устройство для улавливания загрязнителей по методу замкнутой петли:

1 – насос; 2 – адсорбционная ловушка; 3 – активированный уголь; 4 – направление потока газа; 5 – проба воды; 6 – термостат

На рисунке 12 приведена схема установки для адсорбционного концентрирования с криогенным фокусированием, реализованная в капиллярном газовом хроматографе КГХ-100 (СКБ АН ЭССР, г. Таллин). Проба вводится шприцем в поток газа-носителя, направление которого указано стрелками (клапаны 2 открыты, клапаны 3 закрыты). Постоянные пневмосопротивления, которые распределяют поток газа между колонкой и концентратором, подбирают предварительно. Поток газа переключается на обратный (клапаны 2 закрыты, 3 - открыты) и растворитель выдувается в атмосферу при умеренном нагреве концентратора. Затем направление потока восстанавливается, закрывается запорный клапан 5 и проба десорбируется в криогенную ловушку 9, из которой она переносится в хроматографическую колонку 12 путем нагрева ловушки.

На рисунке 13 показана конструкция криогенного концентратора хроматографа «Сихромат - 2» фирмы «Сименс» (Бельгия), в котором одновременно может быть осуществлен перенос пробы из аналитической колонки 1 в капиллярную 9 и дополнительное фокусирование пробы в ловушке 8 на входе капиллярной колонки. Концентрирование проводится на сорбенте в кварцевой трубке 11, которая может охлаждаться жидким азо-

том (4,7,10) и нагреваться с помощью нагревателя 6. Давление дополнительных потоков А и В устанавливается таким образом, чтобы контролировать направление и расход потока газа-носителя. [21].

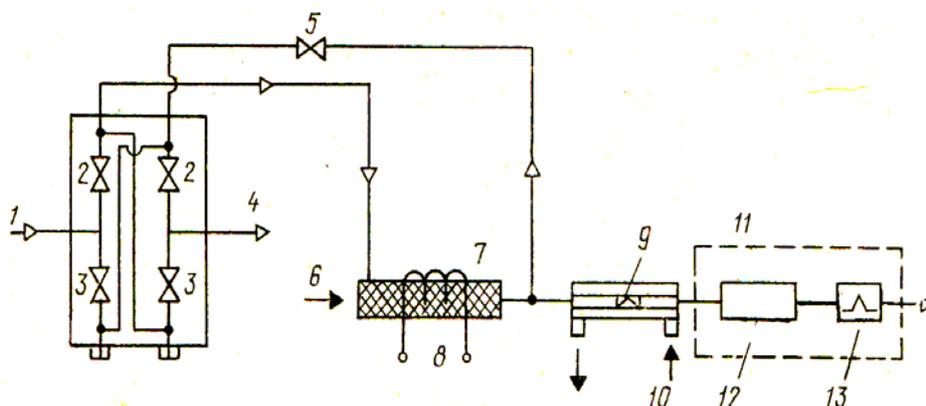


Рис. 12 Пневматическая схема адсорбционного концентрирования:  
 1 – вход газа-носителя; 2, 3 – клапаны; 4 – сброс газа из концентратора;  
 5 – запорный клапан; 6 – ввод пробы; 7 – концентратор; 8 – нагреватель;  
 9 – ловушка; 10 – хладагент (жидкий азот); 11 – термостат; 12 – колонка;  
 13 – детектор

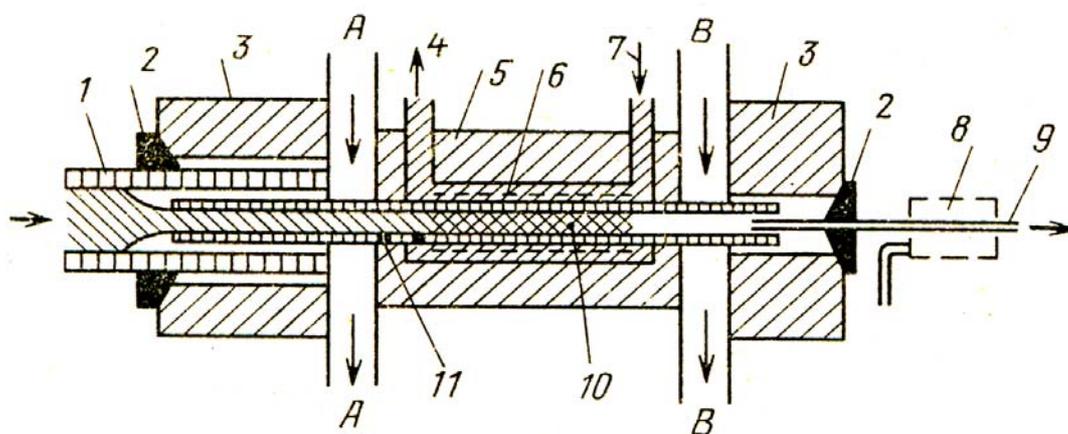


Рис.13 Конструкция устройства для криогенного концентрирования пробы:  
 1 – аналитическая колонка; 2 – уплотнения; 3 – крышка; 4, 7 – выход жидкого азота;  
 5 – корпус; 6 – нагреватель; 8 – дополнительная ловушка;  
 9 – капиллярная колонка; 10 – ловушка; 11 – переходная кварцевая трубка с адсорбентом

Концентрирование пробы можно осуществить на устройстве, представленном на рисунке 14. оно предназначено для использования в газовом хроматографе «Кристалл-2000». Проба вводится шприцем 19 в поток газа-носителя 1 в концентратор в тот момент, когда он отсоединен от хроматографа. Растворитель выдувается в атмосферу. Затем иглу 14 концентрата

вводят в испаритель 13 через мембрану 16, нажимают кнопку 12 и предколонка 3 с прямым нагревом электрическим током быстро нагревается (5-10 сек) и проба в потоке газа-носителя вводится в испаритель. В качестве сорбента для концентрирования фосфорорганических пестицидов с коэффициентами обогащения не менее 100 используют полифенилхиноксалин, изготовленный в ИРЕА (г. Москва) или «Тепакс» (США). Концентратор включается в газовую схему любого серийного газового хроматографа последовательно с аналитической колонкой и соединяется с испарителем с помощью иглы. Объем вводимой в концентратор пробы до 500 мкл [21].

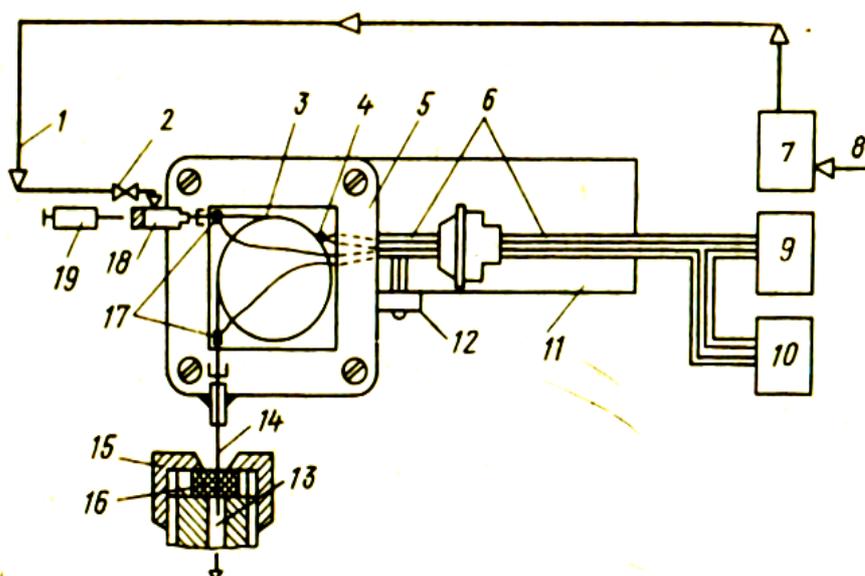


Рис. 14 Схема устройства для предварительного концентрирования проб: 1 – газовая линия; 2 – запорный вентиль; 3 – предколонка из нержавеющей стали с прямым нагревом; 4 – термопара; 5 – корпус; 6 – жгут с разъемом; 7 – блок подготовки газов; 8 – вход газа-носителя; 9 – источник питания; 10 – регулятор температуры; 11 – ручка; 12 – кнопки управления; 13 – испаритель; 14 – игла; 15 – гайка; 16 – мембрана; 17 – изоляторы; 18 – устройство для ввода пробы; 19 – шприц

## 8. Лабораторные работы для спецпрактикума по хроматографическому анализу примесей

### 8.1. Газохроматографическое определение нитробензола в воздухе

1. Цель работы Определить массовую концентрацию нитробензола в воздухе методом газожидкостной хроматографии с использованием абсорбционного метода концентрирования паров нитробензола из воздуха изопропиловым спиртом в поглотители Рыхтера.

2. Чувствительность метода 0,5 – 1 мг/м<sup>3</sup>.

Границы доверительного интервала измерения массовой концентрации нитробензола  $\pm 25\%$  при доверительной вероятности 0,95.

3. Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

#### Реактивы

- нитробензол;
- изопропиловый спирт;
- ацетон;
- азот газообразный;
- водород технический или генератор водорода;
- воздух сжатый.

#### Материалы и вспомогательные устройства

- секундомер;
- весы лабораторные 2-го класса точности с пределом взвешивания до 200г;
- металлическая линейка 1-го класса точности;
- психрометр аспирационный;
- барометр-анероид;
- аспиратор;
- термометр до 150<sup>0</sup>С;
- микрошприц на 200 мкл;
- насос водоструйный;
- генератор водорода;
- набор градуировочных пипеток на 0,5, 1, 10. 50 см<sup>3</sup>;
- мерные колбы на 50, 100, 200 мл;
- поглотители Рыхтера.

#### Растворы

- исходный раствор нитробензола в изопропиловом спирте с массовой концентрацией 1000 мг/л;

– на основании исходного раствора готовят серию из пяти градуировочных растворов, содержащих 5, 10, 50, 100, 500 мг/л нитробензола в пропаноле.

#### 4. Подготовка пробы

– для отбора проб собирают установку (рис. 8.1.), состоящую из двух последовательно соединенных поглотителей Рыхтера, заполненных изопропиловым спиртом (по 5 см<sup>3</sup> в каждом);

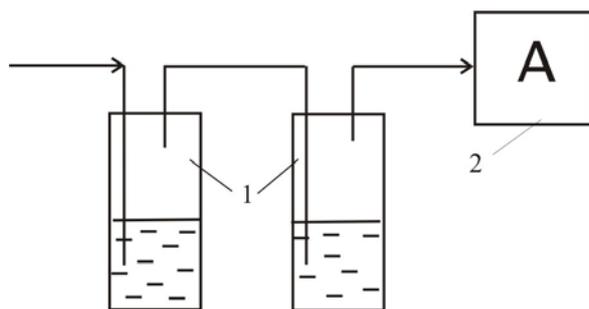


Рис. 8.1. Установка для пробоотбора:

1 – поглотители Рыхтера; 2 – аспиратор

- отбор проб воздуха осуществляют со скоростью аспирации 1л/мин в течение 20 мин;
- в процессе отбора измеряются температура и давление;
- по окончании отбора растворы объединяют, помещают 1 см<sup>3</sup> толуола и упаривают на песчаной бане при 60<sup>0</sup>С в токе азота до объема 1 см<sup>3</sup>.

#### 5. Условия проведения анализа

- газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ГХ);
- дозируемый объем 2 мкл;
- стеклянная насадочная хроматографическая колонка 2м×3мм содержащая 10% OV-17 на хромосорбеW, зернением 80-100мм, или ККК 30м×0,25мм НР-5, DB-5, ZB-5;
- расход газа-носителя (азота) при использовании насадочной колонки 25 см<sup>3</sup>/мин; при использовании капиллярной 1,5 см<sup>3</sup>/мин, соотношение расход/ сброс 1:30;
- режим программирования температуры термостата колонок 160<sup>0</sup>С в течение 10 мин, нагрев до 220<sup>0</sup>С градиентом 20<sup>0</sup>С/мин;
- температура испарителя и детектора 250<sup>0</sup>С;
- эффективность насадочной колонки по нитробензолу должна быть более N≥1200 т.т./м;
- ориентировочное время анализа 17 мин.

## 6. Выполнение измерений

- Контролируют выход на рабочий режим газового хроматографа;
- при отсутствии дрейфа и флуктуаций нулевой линии проводят анализ методом абсолютной градуировки;
- анализ градуировочных растворов следует начинать с наиболее разбавленных растворов;
- вычисляют среднее значение площади пика по формуле

$$Q_i = \frac{\sum_{j=1}^n Q_{i,j}}{n},$$

где  $n=3$ ;

- если относительный размах выходных сигналов при вводах трёх параллельных проб градуировочных растворов или отобранной пробы не превышает 7%, то результаты считают удовлетворительными. Расчет проводят по формуле

$$\frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{\bar{Q}} \cdot 100 \leq 7;$$

- вычисляют значение градуировочного коэффициента для каждого раствора по уравнению:

$$K_i = C_i / Q_i$$

где  $Q$  – площадь хроматографического пика, мм<sup>2</sup> или усл.ед.;  $C$  – концентрация вещества в градуировочной смеси, [мг/см<sup>3</sup>];  $K$  – градуировочный коэффициент (фактор отклика).

- качество градуировочного графика считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{K_{\max} - K_{\min}}{\bar{K}} \cdot 100 \leq 10\%;$$

- если условие не выполняется, то проводят повторную градуировку прибора.

## 7. Расчет концентрации анализируемого вещества в пробе

- По рассчитанной средней площади пика и установленному градуировочному коэффициенту определяют концентрацию нитробензола в поглотельном растворе  $C_H$  (мг/см<sup>3</sup>) по формуле

$$C_H = \bar{K} \cdot Q,$$

– массовую концентрацию нитробензола  $X$  (мг/м<sup>3</sup>) в воздухе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{10^3 \left[ C_n \cdot V_d \cdot \frac{V_g}{V_d} \right]}{V_0} = \frac{C_n \cdot V_g}{V_0} \cdot 1000,$$

где  $V_d$  – объем поглотительного раствора, взятый для анализа (см<sup>3</sup>);  $V_g$  – объем, до которого упарили поглотительный раствор, см<sup>3</sup>;  $V_0$  – объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям:

$$V_0 = V_t \cdot \frac{P \cdot 273,2}{(273,2 + t) \cdot 101,3},$$

где  $V_t$  – объем пробы воздуха;  $P$  – атмосферное давление, кПа;  $t$  – температура газа в месте отбора пробы, (°C).

## 8.2. Газохроматографическое определение ацетона, этанола и этилацетата в воздухе

1. Цель работы Определить массовую концентрацию растворителей в воздухе методом газожидкостной хроматографии с использованием универсального одноразового пробоотборника с волокнистым сорбентом (ВУС).

2. Чувствительность метода 1–5 мг/м<sup>3</sup>.

Диапазон измеряемых концентраций от 1,0 до 500 мг/м<sup>3</sup>. Граница доверительного интервала измерения  $\pm 25\%$  при вероятности 0,95.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

### Реактивы

- ацетон;
- этанол;
- этилацетат;
- воздух сжатый;
- водород;
- азот газообразный;
- хроматон N-AW, фракция 0,25-0,35 мм, пропитанный 15% карбовакса 20M.

### Материалы и вспомогательные устройства

- секундомер;
- весы лабораторные 2 класса точности с пределом взвешивания до 200 г.;
- барометр-анероид;
- аспиратор;
- метал. линейка 1-го класса точности;
- пробоотборники сорбционного типа, заполненные волокнистым углеродистым сорбентом;
- набор стеклянной посуды;
- колбы мерные;
- пенициллиновые пузырьки с пробками из силиконовой резины;
- генератор водорода.

### Градуировочные растворы

– Исходный раствор готовят в мерной колбе на 25 мл с притертой пробкой для чего пипеткой вносят диметилформамид (ДМФА) примерно на 2/3 объема колбы, затем колбу с содержимым взвешивают на аналитических весах, фиксируя массу  $M_1$  (мг). В растворитель пипеткой вносят 0,25 см<sup>3</sup> определяемого вещества, взвешивают, фиксируя массу  $M_2$  (мг), и

доводят объем ДМФА до метки. Массовую концентрацию определяемого вещества в исходном растворе определяют по формуле

$$C_{исх.} = \frac{M_2 - M_1}{25};$$

– из приготовленного исходного раствора с концентрацией в диапазоне 7-10 мг/см<sup>3</sup> методом объемного разбавления готовят не менее пяти градуировочных растворов в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,1 мг/см<sup>3</sup>. Для этого в пять мерных колб на 50 см<sup>3</sup> с притертыми пробками вносят по 0,25; 0,40; 0,50; 0,75 см<sup>3</sup> исходного раствора и доводят объемы растворов ДМФА до метки.

#### 4. Подготовка пробы

– Для отбора пробы один конец пробоотборника подсоединяют фторопластовым шлангом к стеклянной трубке, которую вводят в место отбора воздушной среды. Другой конец трубки подсоединяют к аспиратору или цельностеклянному медицинскому шприцу вместимостью 50-100 см<sup>3</sup> и отбирают пробу объемом 5 дм<sup>3</sup>;

- в процессе отбора измеряют температуру и давление;
- после отбора проб газа волокнистый углеродный сорбент, находящийся в пробоотборниках помещают в ампулу на 5 см<sup>3</sup> с широким горлом, добавляют 1 см<sup>3</sup> ДМФА и проводят экстракцию адсорбированных примесей;
- экстракцию проводят в течение 15 минут после чего пробу анализируют. Схема проведения анализа представлена на рисунке 1.



Рис.1. Схема проведения анализа

#### 5. Условия проведения анализа

- Газовый хроматограф с ПИД (ГХ);
- дозируемый объем 2 мкл;
- стеклянная насадочная хроматографическая колонка 3м×3мм, содержащая 15% карбовакса 20М на хроматоне N-AW, зернением 0,25-0,35 мм;

- расход газа-носителя (азота) 20 см<sup>3</sup>/мин;
- режим программирования температуры от 60<sup>0</sup>С в течении 6 минут, затем нагрев до 160<sup>0</sup>С со скоростью 15<sup>0</sup>С/мин;
- температура детектора и испарителя 180<sup>0</sup>С;
- эффективность колонки по этанолу не менее 1000 т.т./м;
- ориентировочное время анализа 15 мин.

#### 6. Выполнение измерений

- Контролируют выход на рабочий режим газового хроматографа;
- при отсутствии дрейфа и флуктуаций нулевой линии проводят анализ методом абсолютной градуировки;
- анализ градуировочных растворов следует начинать с наиболее разбавленных растворов;
- вычисляют среднее значение площади пика по формуле

$$\bar{Q}_i = \frac{\sum_{j=1}^n Q_{i,j}}{n},$$

где  $n=3$ ;

- если относительный размах выходных сигналов при вводах трёх параллельных проб градуировочных растворов или отобранной пробы не превышает 7%, то результаты считают удовлетворительными. Расчет проводят по формуле

$$\frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{\bar{Q}} \cdot 100 \leq 7;$$

- вычисляют значение градуировочного коэффициента для каждого раствора по уравнению:

$$K_i = C_i / Q_i,$$

где  $Q$  – площадь хроматографического пика, мм<sup>2</sup> или усл.ед.;  $C$  – концентрация вещества в градуировочной смеси, [мг/см<sup>3</sup>];  $K$  – градуировочный коэффициент (фактор отклика).

- качество градуировочного графика считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{K_{\max} - K_{\min}}{\bar{K}} \cdot 100 \leq 10\%;$$

- если условие не выполняется, то проводят повторную градуировку прибора.

### 7. Расчет концентрации анализируемого вещества в пробе

По рассчитанной средней площади пика и установленному градуировочному коэффициенту определяют концентрацию каждого из растворителей в анализируемой пробе.

По уравнению  $C_i = \overline{K}_i \cdot Q_i$  находят массовую концентрацию [мг/см<sup>3</sup>], а по формуле

$$X = \frac{1000 \cdot C \cdot V_{\text{э}}}{V_0}$$

рассчитывают концентрацию вещества в воздухе в (мг/м<sup>3</sup>), где  $V_{\text{э}}$  – объем экстракта, см<sup>3</sup>;  $V_0$  – объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям:

$$V_0 = V_t \cdot \frac{P \cdot 273,2}{(273,2 + t) \cdot 101,3},$$

где  $V_t$  - объем пробы воздуха;  $P$  - атмосферное давление, кПа;  $t$  - температура газа в месте отбора пробы, (°C).

### 8.3. Газохроматографическое определение массовой концентрации предельных и непредельных углеводородов

1. Цель работы: Измерение массовой концентрации предельных углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> и непредельных углеводородов (этена, пропена, бутенов) в воздухе.

2. Диапазон измеряемых концентраций от 10 до 2500 мг/см<sup>3</sup>.

Границы доверительного интервала измерения составляют ±20% при доверительной вероятностью 0,95.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

#### **Реактивы**

- азотнокислый никель б-водный;
- натрий хлористый;
- этанол;
- водород;
- воздух;
- едкий натр;
- окись алюминия.

#### **Материалы и вспомогательное оборудование**

- Секундомер;
- весы лабораторные 2 класса точности с пределом взвешивания до 200 г.;
- шкаф сушильный;
- печь обогрева реактора;
- автотрансформатор лабораторный регулировочного типа ЛАТР-1М;
- реактор из нержавеющей стали;
- эксикатор;
- пипетки газовые, вместимостью 250-500 см<sup>3</sup>;
- посуда лабораторная фарфоровая.

#### **Градуировочные растворы**

– Комплект поверочных газовых смесей метан/воздух с концентрацией 5,0±0,7; 24,0±3,0; 80,0±7; 530,0±70; 1330,0±140 мг/м<sup>3</sup>.

#### 4. Подготовка пробы

Анализируемый газ отбирают в стеклянные газовые пипетки на 250–500 см<sup>3</sup> с зажимами на концах или в цельностеклянные шприцы на 50–100 см<sup>3</sup> с зажимом. Пипетку промывают анализируемым газом в течение

2–3 мин. со скоростью 0,5–2 дм<sup>3</sup>/мин в объеме равном 7–10 кратному объему газовой пипетки. В процессе отбора проб измеряют температуру и давление.

#### 5. Условия проведения анализа

- Газовый хроматограф с ПИД (ГХ);
- дозируемый объем 2 см<sup>3</sup>;
- насадочная хроматографическая колонка 3м×3мм, содержащая 5% едкого натра на окиси алюминия зернением 0,3-0,5мм;
- газ-носитель (каталитически очищенный воздух);
- катализатор для очистки газа-носителя (12,5% окиси никеля на инертном носителе зернением 0,3-0,5мм);
- температура термостата колонок 60<sup>0</sup>С;
- температура детектора и испарителя 160<sup>0</sup>С;
- температура реактора 600<sup>0</sup>С;
- расход газа-носителя 25 см<sup>3</sup>/мин;
- ориентировочное время анализа 25 мин.

#### 6. Выполнение измерений

- Перед выполнением измерений проводят установку каталитического реактора для очистки газа-носителя (воздуха) от органических примесей;
- контролируют выход на рабочий режим газового хроматографа;
- при отсутствии дрейфа и флуктуаций нулевой линии проводят анализ методом абсолютной градуировки;
- анализ градуировочных растворов следует начинать с наиболее разбавленных растворов;
- вычисляют среднее значение площади пика по формуле

$$\bar{Q}_i = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{i,j}}{n},$$

где  $n=3$ ;

- если относительный размах выходных сигналов при вводах трёх параллельных проб градуировочных растворов или отобранной пробы не превышает 5%, то результаты считают удовлетворительными. Расчет проводят по формуле

$$\frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{\bar{Q}} \cdot 100 \leq 5\%;$$

- вычисляют значение градуировочного коэффициента для метана по формуле

$$K = C/Q;$$

– качество градуировки считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{K_{\max} - K_{\min}}{K} \cdot 100 \leq 10$$

– если условие не выполняется, то градуировку проводят повторно.

### 7. Расчет концентрации анализируемого вещества в пробе

По рассчитанной средней площади пика и установленному градуировочному коэффициенту определяют массовую концентрацию углеводородов  $X_B$  по формуле

$$X_B = Q_B \cdot A_B \cdot K \cdot z \cdot f,$$

где  $K$  – градуировочный коэффициент для метана, мг/м<sup>3</sup>/мм<sup>2</sup> или мг/м<sup>3</sup>/ед. счета;  $A_B$  – массовый коэффициент относительной чувствительности ПИД для вещества «В» относительно метана;  $Q_B$  – площадь пика вещества «В»;  $z$  – поправочный коэффициент, учитывающий различие в параметрах вводимых в хроматограф смесей при градуировке и при анализе, вычисляется по формуле

$$z = \frac{P_{zp}}{P_a},$$

где  $P_{zp}$  и  $P_a$  – атмосферное давление при градуировке и при анализе, кПа;  $f$  – коэффициент для приведения значений массовой концентрации к температуре, соответствующей принятым нормальным условиям. При анализе воздуха рабочей зоны  $f=1,0$  результат измерений приведен к температуре 20<sup>0</sup>С (293К) и давлению 101,3 кПа. При анализе атмосферного воздуха и выбросов  $f=293/273=1,07$ , результат измерений приведен к температуре 0<sup>0</sup>С (273К) и давлению 101,3 кПа.

Массовые коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора для предельных углеводородов относительно метана приведены в таблице.

Результаты измерений указывают в виде:

$(x \pm 0,2x)$  мг/м<sup>3</sup>, при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

Таблица

Массовые коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора для углеводородов относительно метана

n/n	Углеводороды	Коэффициент чувствительности
1	Метан	1,0
2	Этан	0,94
3	Этен	0,88
4	Пропан	0,92
5	Пропен	0,88
6	Изо-бутан	0,91
7	Бутан	0,91
8	Изо-бутен	0,88
9	Бутен-1	0,88
10	Бутен-2	0,88
11	Изо-пентан	0,90
12	Пентан	0,90

#### 8.4. ГХ определение нитробензола в сточных водах методом жидкостно-жидкостной экстракции

1. Цель работы: Определить массовую концентрацию нитробензола в сточных водах методом газо-жидкостной хроматографии с использованием жидкостно-жидкостной экстракции.

2. Диапазон измеряемых концентраций 0,005-5 мг/дм<sup>3</sup>.

Границы доверительного интервала измерения массовой концентрации нитробензола  $\pm 25\%$  при доверительной вероятности 0,95.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

##### **Реактивы**

- нитробензол;
- изопропиловый спирт;
- гексан<sup>4</sup>
- хлорид натрия;
- сульфат натрия безводный;
- гидроокись калия;
- азот газообразный;
- водород технический или генератор водорода;
- воздух сжатый.

##### **Материалы и вспомогательные устройства**

- секундомер;
- весы лабораторные 2-го класса точности с пределом взвешивания до 200 г.;
- металлическая линейка 1-го класса точности;
- ротационный испаритель;
- насос водоструйный;
- микрошприц на 10 мкл;
- набор градуированных пипеток на 0,5; 1,0; 10; 50 см<sup>3</sup>;
- мерные колбы на 50, 100, 200 см<sup>3</sup>;
- конические лабораторные колбы объемом 200 см<sup>3</sup>;
- делительные воронки объемом 1,5 дм<sup>3</sup>.

##### **Растворы**

- Исходный раствор нитробензола в изопропиловом спирте с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> готовится в мерной колбе на 50 см<sup>3</sup>;
- серию из пяти градуировочных смесей готовят последовательным введением 5, 10, 50, 100, 500 мкл исходного раствора нитробензола в делительные воронки емкостью 2 дм<sup>3</sup> с 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды;

– концентрацию нитробензола в градуировочной смеси  $C_k$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C_k = \frac{V_a \cdot C_a}{V_v \cdot \frac{V_a}{1000}},$$

где  $V_a$  – объем введенного во флакон исходного раствора, мкл;  $C_a$  – концентрация компонента в исходном растворе, мг/см<sup>3</sup>;  $V_v$  – объем дистиллированной воды, см<sup>3</sup>;

– пробу воды подщелачивают до pH=11 раствором 1М гидроксида натрия, добавляют 30г. хлорида натрия и трижды экстрагируют порциями гексана по 35 см<sup>3</sup>;

– гексановые экстракты фильтруют через 15г. безводного сульфата натрия, который затем дважды промывают 10 см<sup>3</sup> гексана;

– объединенные гексановые экстракты помещают в колбу на 200 см<sup>3</sup>, добавляют в качестве антиоксиданта 5см<sup>3</sup> тоуола и упаривают при температуре 60<sup>0</sup>С на ротационном испарителе до объема 3–4см<sup>3</sup>. Пробу количественно переносят в градуированную стеклянную коническую пробирку объемом 5 см<sup>3</sup> и осторожно выпаривают в токе азота до объема ~0,5см<sup>3</sup>. По окончании упаривания пробу разбавляют гексаном до объема 1см<sup>3</sup> и герметично закрывают.

#### 4. Подготовка пробы

Пробу воды отбирают в стеклянные сосуды объемом 1,5 дм<sup>3</sup>, предварительно ополоснутые отбираемой водой, а затем проводят операции, аналогичные операциям по приготовлению градуировочных растворов, включая добавление исходного раствора нитробензола к пробе.

#### 5. Условия проведения анализа

- Газовый хроматограф (ГХ) с ПИД;
- Температура термостата колонки 165<sup>0</sup>С;
- Температура испарителя и пламенно-ионизационного детектора 250<sup>0</sup>С;
- стеклянная насадочная хроматографическая колонка, 2м×3мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS, зернением 0,2-0,25 мм с 10% OV-17;
- расход газа-носителя (азота) 25 см<sup>3</sup>;
- объем вводимой пробы 2 мкл;
- ориентировочное время анализа 10 минут.

## 6. Построение градуировочной характеристики

– Градуировочную характеристику для нитробензола (зависимость площади пика  $Q$  от концентрации  $C$ ) устанавливают по подготовленной серии градуировочных смесей. Для этого 2 мкл градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа (количество смесей  $n=5$ , число параллельных измерений с каждой смесью  $m=5$ );

– начинать градуировку следует с анализа наиболее разбавленного раствора;

– полученные градуировочные данные заносят в таблицу и рассчитывают среднее значение площади пика  $Q_i$  для каждой концентрации.

Таблица

Результаты градуировки по нитробензолу

n/n	Концентрация на входе, мг/дм <sup>3</sup>	Измеренное значение выходных сигналов, $Q_{ij}$	Среднее значение выходных сигналов, $\bar{Q}_i$
1	0,005	$Q_{11}; Q_{12}; Q_{13}$	$\bar{Q}_1$
2	0,01	$Q_{21}; Q_{22}; Q_{23}$	$\bar{Q}_2$
3	0,05	$Q_{31}; Q_{32}; Q_{33}$	$\bar{Q}_3$
4	0,1	$Q_{41}; Q_{42}; Q_{43}$	$\bar{Q}_4$
5	0,5	$Q_{51}; Q_{52}; Q_{53}$	$\bar{Q}_5$

– качество градуировки считают удовлетворительным при выполнении условий

$$\frac{K_{\max} - K_{\min}}{\bar{K}} \cdot 100 \leq 10\%,$$

где  $K = C/Q$ ;

– если условие не выполняется, то строят новую градуировочную характеристику.

## 7. Выполнение анализа

– Контролируют выход на рабочий режим хроматографа;

– при отсутствии дрейфа и флуктуации нулевой линии проводят анализ;

– анализируемую пробу подготавливают согласно данной методики и в объеме 2 мкл с помощью шприца на 10 мкл вводят в испаритель ГХ;

– записывают хроматограмму при масштабе записи, обеспечивающем наибольшее значение высоты пика;- проводят два измерения (m=2) и проверяют сходимость площадей пиков в пробе по формуле

$$\frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{\bar{Q}} \cdot 100 \leq K_{cx},$$

где  $Q_{\max}$  и  $Q_{\min}$  – площади хроматографических пиков анализа;  $K_{cx}$  – норматив сходимости: для m=2 – 15%

#### 8. Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений нитробензола в пробе выполняют методом абсолютной градуировки, концентрацию нитробензола в пробе рассчитывают по формуле

$$C = K \cdot Q \cdot \left( \frac{V_a}{V_2} \right),$$

где  $C$  – массовая концентрация нитробензола в пробе, мг/дм<sup>3</sup>;  $Q$  – среднее значение площадей пиков нитробензола в пробе;  $V_a$  – объем, до которого упаривали гексановый экстракт при анализе пробы, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем, до которого упаривали гексановый экстракт при градуировке, см<sup>3</sup>.

## 8.5. Газохроматографический метод определения токсичных микропримесей в этиловом спирте

1. Цель работы: Определить массовую концентрацию токсичных микропримесей (уксусного альдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропилового спирта, пропилового спирта, изобутилового спирта, 1-бутанола, изоамилового спирта), характерных для этилового спирта методом газожидкостной хроматографии.

2. Диапазон измеряемых объемных долей метилового спирта составляет от 0,0001 до 0,1%, массовых концентраций остальных токсичных микропримесей от 0,5 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

### Реактивы

- спирт этиловый ректифицированный;
- изобутиловый спирт;
- изоамиловый спирт;
- альдегид уксусный;
- метиловый эфир уксусной кислоты;
- этиловый эфир уксусной кислоты;
- метанол;
- пропанол-1;
- пропанол-2;
- бутанол-1;
- азот газообразный, о.ч.;
- водород технический или генератор водорода;
- воздух сжатый.

### Материалы и вспомогательные устройства

- Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, предел детектирования не более  $5 \cdot 10^{-12}$  гС/с;
- микрошприц на 10 мкл;
- мерные колбы на 100 см<sup>3</sup>;
- мерные пипетки на 0,5; 1,0; 10 см<sup>3</sup>;
- стеклянные сосуды вместимостью 2 см<sup>3</sup> с завинчивающимися крышками и тефлоновыми уплотнительными мембранами;
- колонка хроматографическая капиллярная 50 м×0,32 мкм с неподвижной фазой FFAP;
- компьютер, имеющий программное обеспечение;

## Растворы

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливают 50 см<sup>3</sup> этилового ректифицированного спирта и пипетками вместимостью 0,5 см<sup>3</sup> вносят по 0,1 см<sup>3</sup> каждого вещества. Содержимое колбы перемешивают, доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом и выдерживают при 20<sup>0</sup>С в течение 25 мин. Полученный раствор с объемной долей веществ 0,1 см<sup>3</sup> используют для приготовления градуировочных смесей с объемной долей веществ 0,01%, 0,001%, 0,0001%.

Приготовление градуировочных смесей проводят при температуре 20<sup>0</sup>С в вытяжном шкафу и хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде.

### 4. Подготовка пробы

- Образец спирта, находящегося в одной бутылке, в объеме 1 см<sup>3</sup> помещают в сосуд на 2 см<sup>3</sup>, предварительно ополоснутый содержимым бутылки;
- для проведения контроля воспроизводимости отбирают образец спирта, делят его на две части и готовят две параллельных пробы.

### 5. Условия проведения анализа

Измерение выполняют при следующих режимах хроматографа:

- температура детектора 220 – 250<sup>0</sup>С;
- температура испарителя 120 – 200<sup>0</sup>С;
- температура термостата колонок 75<sup>0</sup>С;
- коэффициент деления потока деления потока 50:1;
- газ носитель – азот особой чистоты;
- скорость потока газа-носителя 4,048 – 0,072 дм<sup>3</sup>/ч;
- скорость потока воздуха 18 дм<sup>3</sup>/ч;
- скорость потока водорода 1,8 дм<sup>3</sup>/ч;
- объем пробы 0,5 – 1 мм<sup>3</sup>.

### 6. Построение градуировочной зависимости

- Градуировку выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, соответствующих началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций. Записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых компонентов. Измерение выполняют не менее двух раз;
- градуировочную характеристику получают, обрабатывая при помощи программного обеспечения полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов;

– для пересчета объемной доли  $X\%$  определяемого вещества градуировочной смеси в массовую концентрацию –  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>, используют формулу

$$C = X \cdot 10000\rho,$$

где  $\rho$  – плотность данного вещества, г/см<sup>3</sup>;

– значения градуировочного коэффициента заносят в память компьютера.

### 7. Выполнение измерений

– Монтаж, поверку, выход хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации;

– перед проведением анализа проводят кондиционирование колонок при температуре термостата 210<sup>0</sup>С до стабилизации нулевой линии.

### 8. Выполнение анализа

В испаритель микрошприцем вместимостью 10 мм<sup>3</sup> вводят 1 мм<sup>3</sup> образца спирта и выполняют хроматографическое разделение при условиях, указанных выше. Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси. Проводят два параллельных анализа образца.

### 9. Обработка результатов измерений

– Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение, входящее в комплект хроматографического комплекса в соответствии с инструкцией по эксплуатации;

– за результат принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений для одной и той же пробы, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 15%;

– контроль повторяемости  $d$  выполняют по формуле:

$$\frac{200 \cdot |C_{i1} - C_{i2}|}{|C_{i1} + C_{i2}|} \leq d,$$

где  $C_{i1}$  и  $C_{i2}$  – результаты параллельных измерений содержания  $i$ -го вещества, в анализируемой пробе, мг/дм<sup>3</sup>;

– если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины и устраняют их.

## 8.6 Газохроматографическое определение летучих хлорированных углеводов в питьевой воде

1. Цель работы Определить массовую концентрацию хлороформа, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода в водопроводной воде методом газожидкостной хроматографии паровой фазы, находящейся в термодинамическом равновесии с анализируемым раствором, с использованием селективного высокочувствительного к хлорорганическим соединениям детектора электронного захвата.

### 2. Диапазон измеряемых концентраций:

для хлороформа 0,005 – 0,4 мг/дм<sup>3</sup>;

для 1,2-дихлорэтана 0,2 – 6,0 мг/дм<sup>3</sup>;

для четыреххлористого углерода 0,0005 – 0,02 мг/дм<sup>3</sup>.

Диапазон измерения всех компонентов может быть расширен в 5-10 раз разбавлением без потери точности.

Границы относительной погрешности результатов измерения массовой концентрации каждого из указанных летучих хлорированных углеводов при доверительной вероятности 0,95 не превышает  $\pm 25\%$ .

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

#### **Материалы и вспомогательные устройства**

- Хроматограф газовый с детектором электронного захвата;
- вода дистиллированная;
- азот газообразный, о.ч.;
- насадочная стеклянная хроматографическая колонка 2м×3мм с неподвижной жидкой фазой DC-550 на хроматоне N-AW-DMCS;
- секундомер;
- весы лабораторные 2-го класса точности с пределом взвешивания до 200 г;
- шприц медицинский стеклянный, вместимостью 2 см<sup>3</sup>;
- колбы мерные, вместимостью 50 см<sup>3</sup>;
- термостат жидкостный ;
- стандартные пенициллиновые флаконы, вместимостью 15 см<sup>3</sup>, с резиновыми пробками и прокладками из фторопластовой пленки;
- контейнер для пенициллиновых флаконов;
- микрошприц МШ-1 ;
- набор градуированных пипеток на 0,5; 1,0; 10,0; 50,0 см<sup>3</sup>.

## Растворы

– Исходный раствор хлороформа, 1,2-дихлорэтана и четыреххлористого углерода готовят в бидистиллированной воде с массовыми концентрациями 5,0; 500,0; 0,5 мг/дм<sup>3</sup> соответственно;

– на исходного раствора готовят 6 пенициллиновых флаконов, в каждый из которых пипеткой вводят 5 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Не закрывая флаконы, в них помещают следующие объемы исходного раствора (в мл): 5, 5, 50, 50, 100, 100;

– после ввода в каждый флакон аттестованного раствора, его закрывают резиновой пробкой с тефлоновой прокладкой и помещают в контейнер;

– в результате получают 3 градуировочные трехкомпонентные смеси, каждой по два флакона;

– концентрацию каждого компонента  $X_i$  в каждом флаконе рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{C_i \cdot V_i}{V_n}, \quad (1)$$

где  $V_i$  – объем введенного во флакон исходного раствора, мкл;  $C_i$  – концентрация компонента в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_n$  – объем дистиллированной воды, введенной во флакон, 5000мкл.

### 4. Подготовка пробы

– Пробу воды объемом не менее 100 см<sup>3</sup> отбирают в плотно закрытые стеклянные сосуды, предварительно ополоснутые отбираемой водой;

– сосуд заполняется водой доверху и плотно закрывается;

– вода должна быть подвергнута анализу в день отбора.

### 5. Условия проведения анализа

– Газовый хроматограф с детектором электронного захвата;

– дозируемый объем 1 см<sup>3</sup>;

– расход газа-носителя (азот особой чистоты) 40 см<sup>3</sup>/мин;

– температура термостата колонок 70<sup>0</sup>С;

– температура испарителя 150<sup>0</sup>С;

– температура детектора 270<sup>0</sup>С;

– ориентировочное время анализа 15 мин.

### 6. Выполнение измерений

– Контролируют выход на рабочий режим газового хроматографа;

– при отсутствии дрейфа и флуктуаций нулевой линии проводят анализ методом абсолютной градуировки;

- анализ градуировочных растворов следует начинать с наиболее разбавленных, для этого две параллельных пробы, находящиеся в контейнерах, помещают в жидкостный термостат и термостатируют при температуре 50<sup>0</sup>С в течении 15 мин;
- дозирование каждого градуировочного раствора и анализируемого образца проводят по два раза для каждой пробы;
- отбор 1 см<sup>3</sup> паро-газовой фазы над раствором проводят стеклянным шприцем на 2 см<sup>3</sup> путем прокалывания резиновой мембраны, перед следующим анализом проверяют шприц на наличие возможных примесей летучих хлорорганических примесей («холостой опыт с чистой водой»).

### 7. Обработка результатов измерений

- По полученным значениям площади пика от концентрации строят градуировочный график, на основании которого производят расчет концентрации вещества в пробе;
- среднее значение площади пика вычисляют по формуле

$$\bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{i,j}}{n}, \text{ где } n=4;$$

- относительный размах выходных сигналов при вводах, как для параллельных проб градуировочного раствора, так и для анализируемой пробы не должен превышать 15%, расчет проводят по формуле:

$$\frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{Q} \cdot 100 \leq 15,$$

- если условие не выполняется, то проводят повторное испытание.

### 8. Контроль повторяемости

Оперативный контроль повторяемости проводят с использованием градуировочного раствора, соответствующего середине градуировочного диапазона, по всем анализируемым компонентам.

- Готовят два флакона с указанным раствором, один из них анализируют в начале, а другой – в конце рабочего дня, определяя значения хроматографических сигналов  $Y_1$  и  $Y_2$ ;
- рассчитывают концентрации  $X_1$  и  $X_2$ ;
- максимальное относительное расхождение  $d$  между результатами определяют по формуле

$$d = \left| \frac{X_1 - X_2}{\bar{X}} \right| = 2 \cdot \left| \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \right|,$$

где  $X$  – величина найденной концентрации в соответствии с п.3;

- проверка проводится по всем компонентам;
- найденная величина  $d$  не должна превышать 0,2;
- при превышении нормативов контроля повторяемость эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

### 9. Контроль погрешности

Контроль погрешности выполняют методом независимых измерений рабочих проб. Исходными образцами для контроля являются реальные пробы питьевой воды.

- Образцы проб для контроля готовят следующим образом:
  - первый образец – исходная рабочая проба: во флакон для анализа вводится 5 см<sup>3</sup> исходной пробы;
  - второй образец – исходная рабочая проба, разбавленная в 2 раза: во флакон для анализа вводится 2,5 см<sup>3</sup> исходной пробы и добавляется 2,5 см<sup>3</sup> очищенной воды;
  - третий образец – исходная рабочая проба, разбавленная в 2 раза (второй образец), в которую вводится микрошприцем 10 мкл аттестованного раствора. Концентрация  $C_i$  добавки рассчитывается из формулы (1) п.3.
- подготовленные образцы анализируют согласно п.6, получая результаты анализа по-возможности в одинаковых условиях повторяемости, т.е. их получает один аналитик, с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т.д.;
- точность контрольных измерений признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$\Delta_{\text{конт}} = \frac{|X_3 - X_2 - C|}{C} + \frac{|2 \cdot X_2 - X_1|}{C} < K,$$

где  $X_1$  – результат анализа исходной рабочей пробы (первый образец);  $X_2$  – результат анализа исходной рабочей пробы, разбавленной в 2 раза (второй образец);  $X_3$  – результат анализа исходной рабочей пробы, разбавленной в 2 раза и с внесенной добавкой анализируемых компонентов (третий образец);  $C$  – концентрация добавки анализируемого компонента;  $K$  – норматив оперативного контроля погрешности

$$K = \sqrt{3} \cdot \Delta_{\text{отн}} = 0.35;$$

- если некоторые компоненты в рабочей пробе отсутствуют (или их содержание ниже диапазона определяемых концентраций), то для этих компонентов норматив  $K$  принимают равным  $\Delta_{\text{отн}}$ , т.е.  $K=0,2$ ;

- при превышении норматива оперативного контроля эксперимент повторяют;
- при повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам;
- если  $0,43 < \Delta_{\text{конт}} < 1$ , то необходимо заново провести градуировку хроматографа;
- если наибольшее из полученных значений  $\Delta_{\text{конт}}$  превышает 1,0, то после проведения новой градуировки следует поверить хроматограф.

## 8.7. Определение денатониум бензоата (битрекса) в этиловом спирте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

1. Цель работы: Определение массовой концентрации денатурирующей добавки (денатониум бензоата) в этиловом синтетическом спирте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

2. Диапазон измеряемых массовых концентраций от 0,5 до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, растворы, материалы

### Материалы и реактивы

- Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ОП-3 о.с.ч., ректифицированный;
- вода бидистиллированная;
- битрекс (денатониум бензоат)
- $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NHCOCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  производитель Макфарлан Смит Лимитед или № 30914 (каталог фирмы Sigma – Aldrich 2004 г.) с содержанием основного компонента > 99,0 %;
- натрий фосфорнокислый однозамещенный, двуводный  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  х.ч.;
- кислота соляная х.ч.;
- додецилсульфат натрия  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$  х.ч. производства AppliChem (Германия), официальный представитель на территории РФ «ДИА<sup>3</sup>М-современная лаборатория» или № 55422 (каталог фирмы Sigma – Aldrich 2004 г.) с содержанием основного компонента  $\geq 98,0$  %;
- спирт этиловый ректифицированный по действующей нормативной или технической документации с объемной долей не менее 96,2 %.
- стеклянные флаконы для градуировочных и анализируемых растворов вместимостью 1,8 и 5,0 см<sup>3</sup> с завинчивающимися крышками и тефлоновыми прокладками;

### Средства измерений

- Высокоэффективный жидкостный хроматограф со спектрофотометрическим детектором (СФД);
- хроматографическая колонка «Диасфер – 110 – С-18», 4мм×250мм, зернением 5мкм;
- программно-аппаратный комплекс «МультиХром-Спектр» ЗАО «Амперсенд» (г. Москва), либо любое другое аттестованное программное обеспечение, позволяющее производить градуировку и количественное определение методом абсолютной градуировки;
- микропипетки на 0,5см<sup>3</sup>;

- цилиндры мерные 100, 500 и 1000 мл;
- колбы мерные 10, 50 и 100;
- пипетки градуированные 2, 5 и 10;
- весы лабораторные ВРЛ-200, 2-го класса точности;
- микропроцессорный рН-Метр;
- микрошприцы вместимостью 100мкл.

### **Растворы**

- В мерную колбу вместимостью 100см<sup>3</sup> помещают 100мг битрекса и добавляют 50 см<sup>3</sup> этилового спирта. Раствор перемешивают до полного растворения битрекса, затем добавляют этанол до метки (раствор А);
- от полученного раствора А отбирают пипеткой 10 мл раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют этанолом до метки (раствор В);
- полученный раствор В, содержащий 100мг/дм<sup>3</sup> битрекса в этиловом спирте используют для приготовления градуировочных растворов, содержащих 0,5; 1,0; 10,0 и 50,0 мг/дм<sup>3</sup> битрекса в подвижной фазе.

#### 4. Приготовление элюента

Для проведения измерений методом ВЭЖХ готовят смесь ацетонитрила с 0,01М раствором фосфатного буфера в объемном соотношении 60:40. Требуемые объемы ацетонитрила и фосфатного буферного раствора отмеряют мерными цилиндрами.

#### **Приготовление раствора фосфатного буфера**

- 0,1М раствор фосфатного буфера готовится путем растворения 13,8 г натрия фосфорнокислого кислого (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) в 900 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, раствор тщательно перемешивают и доводят до 1000 см<sup>3</sup>. Затем 100 см<sup>3</sup> полученного 0,1М буферного раствора разбавляют водой до 1000 см<sup>3</sup>, добавляя 2М раствор соляной кислоты до рН=3;
- полученный 0,01М буферный раствор с рН=3, смешивают с ацетонитрилом в соотношении 40:60 (соответственно), затем добавляют 25 мМ додецилсульфата натрия. Навеску додецилсульфата натрия рассчитывают исходя из объема подготовленной подвижной фазы для работ (например, на 1 л ПФ добавляют 7,38г додецилсульфата натрия);
- готовый элюент фильтруют через мембранный фильтр и проводят вакуумную дегазацию.

#### 5. Отбор и хранение проб

- Образцы проб жидкости из одной бутылки, направленной в лабораторию для проведения измерений помещают в стеклянный флакон вме-

стимостью 1,8 см<sup>3</sup>, предварительно ополоснутый содержимым бутылки, вносят 1 см<sup>3</sup> продукта пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup>;

– объем отобранной пробы, направленной в лабораторию для проведения измерений, делят на две части и из каждой части готовят образец по п. 8.2.1.

#### 6. Условия проведения измерений и градуировки хроматографа

##### **Условия проведения измерения**

Режим работы ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектором задают либо с клавиатуры хроматографа в соответствии с руководством по эксплуатации, либо с клавиатуры ЭВМ в соответствии с руководством пользователя (ПАК «МультиХром-Спектр») и контролируют на мониторах в следующем виде: - число длин волн – 1

- длина волны – 210 нм
- объем пробы – 0,02 см<sup>3</sup>
- скорость потока подвижной фазы – 1,0 ÷ 1,5 см<sup>3</sup>/мин
- время удерживания битрекса – 10 - 15 мин

Для улучшения технических и метрологических характеристик работы хроматографической системы рекомендуется использовать термостат колонок и проводить анализ при температуре 35°С.

Градуировку хроматографа осуществляют последовательным вводом (в условиях проведения измерения) номинального объема градуировочных растворов в порядке возрастания их массовых концентраций. Каждый раствор вводят в хроматограф не менее двух раз. Полученные значения площадей пиков усредняют и проверяют приемлемость выходных сигналов хроматографа.

После математической обработки хроматограмм фиксируют параметры удерживания и площади пиков, строят градуировочные характеристики (ГХ), отражающие зависимость среднего значения площади пика от массовой концентрации битрекса в градуировочном растворе.

Градуировочный коэффициент  $K_i$  вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{C_i}{\bar{S}_i},$$

где  $C_i$  – массовая концентрация битрекса в градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $\bar{S}_i$  – среднее значение площади пика битрекса в градуировочном растворе, мV\*сек.

За градуировочный коэффициент для определяемого компонента ( $K$ ) принимают среднее арифметическое результатов всех  $K_i$  после проверки их приемлемости.

## 8. Выполнение измерений

Количественный анализ пробы осуществляют в том же режиме работы измерительной системы, в котором проводится ее градуировка.

Определяемое вещество идентифицируют по временам удерживания в соответствии с градуировкой.

Проводят два параллельных измерения массовой концентрации битрекса.

Массовую концентрацию битрекса в анализируемом продукте  $C_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$C_i = \bar{K} \cdot S_i,$$

где  $\bar{K}$  – градуировочный коэффициент битрекса;  $S_i$  – площадь пика битрекса в анализируемом продукте, мV\*сек.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

## 9. Обработка результатов измерений

Результаты количественного анализа при записи в документах представляют в виде:

$$\bar{C} \pm \Delta,$$

где  $\Delta = z \cdot \sqrt{n} \cdot \Delta C$  – граница доверительного интервала измерения;  $m=2$  – количество измерений;  $z=1.96$  – коэффициент критического диапазона при  $P=0,95$ .

$\Delta C = C_1 - C_2$  – разность измеренных концентраций в двух параллельных образцах.

$$(\bar{C} \pm U) \text{ мг/дм}^3, k = 2$$

где  $U$  – значение расширенной неопределенности измерений (при коэффициенте охвата  $k=2$ ), приведенное в п. 2.

При необходимости массовую концентрацию  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>, битрекса пересчитывают в массовую долю, %, используя формулу:

$$W\% \text{ масс.} = C / [\rho \cdot 10000]$$

где  $C$  – массовая концентрация битрекса в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность раствора по ГОСТ 18995.1, г/см<sup>3</sup>; 10000 – коэффициент пересчета.

## Литература

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: «Геза», 1999.
2. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений. Издание официальное. М.: Минздрав СССР, 1988. СанПин 4630-88.
3. Хроматографический анализ окружающей среды / Пер. с англ. под ред. В.Г. Березкина. М.: Химия, 1979.
4. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию / 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990, 352 с.
5. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. с.
6. Кайзер Р.В. / Сб. Успехи хроматографии. М.: Наука, 1972. С. 193-214.
7. Калмановский В.И. / Сб. Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова АН СССР, 1982. Вып. 6. С.251-262.
8. Жуховицкий А.А. / Сб. успехи хроматографии. М.: Наука, 1972. С.163-169.
9. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Учеб. пособие. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг и др. СПб.: Изд-во С.–Петербург. ун-та, 1998. 612 с.
10. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981. 256 с.
11. Средства контроля состава воздушной производственной среды в СССР и за рубежом. М.: Изд-во ВЦСПС, 1974.
12. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М.: Изд-во ООО «Анатолия», 2000. 432 с.
13. Зенкевич И.Г., Максимов Б.Н., Родин А.А. // Журнал аналитической химии, 1995. Т.50. №2. С. 118-135.
14. Griffiths L. // *Analyt. Chem.*, 1995. Vol. 67. №15. P. 4091-4095.
15. Газохроматографические измерения: Методическое пособие./ Состав. Ю.И. Арутюнов, И.А. Платонов. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2004, 60 с.
16. Буланова А.В., Платонов И.А., Каюткина Н.И. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2004. Т.70. №2. С.3 – 6.
17. Буланова А.В., Платонов И.А., Каюткина Н.И., Обожина Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.2. С. 152 – 159.
18. Ловлок Дж.// Газовая хроматография. Труды международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге: Пер. с англ./ под ред. А.А. Жуховицкого. М.: Мир, 1964. С.27-44

19.Березкин В.Г., Платонов И.А., Онучак Л.А., Лепский М.В. Способ получения постоянных концентраций летучих соединений в потоке газа. Патент РФ №2213958 от 23.11.01. // Бюл. изобр. №28 от 10.10.03.

20.Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: органические примеси. Практическое руководство фирмы Hewlett Packard. СПб.: Изд-во «Теза», 1995. 248 с.

21.Аналитическая хроматография./ К.И. Сакодинский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Ганкина, В.Д. Шатц. М.: Химия, 1993. 464 с.

## Содержание

1. Введение.....	3
2. Особенности хроматографического определения примесей.....	4
3. Подготовка пробы к анализу. Выбор варианта хроматографического метода .....	8
4. Особенности отбора пробы воздуха для анализа вредных примесей .....	13
5. Основы качественного анализа примесей .....	16
6. Основы количественного анализа примесей.....	19
7. Методы подготовки пробы для хроматографического анализа.....	24
7.1. Жидкофазная экстракция .....	24
7.2. Твердофазная экстракция.....	25
8. Лабораторные работы для спецпрактикума по хроматографическому анализу примесей.....	29
8.1. Газохроматографическое определение нитробензола в воздухе.....	29
8.2. Газохроматографическое определение ацетона, этанола и этилацетата в воздухе.....	33
8.3. Газохроматографическое определение массовой концентрации предельных и непредельных углеводородов .....	37
8.4. ГХ определение нитробензола в сточных водах методом жидкостно-жидкостной экстракции .....	41
8.5. Газохроматографический метод определения токсичных микропримесей в этиловом спирте.....	45
8.6 Газохроматографическое определение летучих хлорированных углеводородов в питьевой воде.....	48
8.7. Определение денатонииум бензоата (битрекса) в этиловом спирте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии .....	53
Литература .....	57

Учебное издание

Составители

Платонов Игорь Артемьевич,

Арутюнов Юрий Иванович

# **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ**

*Учебное пособие*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 08.02.06

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 3,75. Уч.-изд. л. 2,79. Тираж 100 экз. Заказ № 391

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»