

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Лабораторный спецпрактикум

Издательство "Самарский университет"
1997

В лабораторном спецпрактикуме "Качественный газохроматографический анализ" приведены классические и новые, разработанные на кафедре, приемы и способы качественного хроматографического анализа сложных смесей исследуемых веществ. Спецпрактикум предназначен для студентов, специализирующихся в области аналитической и физической химии и может быть полезным для студентов других специальностей, дипломников и аспирантов, использующих методы газовой хроматографии.

Составители: Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Платонов И.А.,
Кудряшов С.Ю., Авдеев С.В., Ревинская Е.В.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие для лабораторного спецпрактикума по качественному газохроматографическому анализу предназначено для студентов-химиков, специализирующихся по аналитической и физической химии. Приведенные в практикуме лабораторные работы позволяют студентам овладеть основными приемами и методами качественной интерпретации хроматограмм, поэтому пособие может быть полезным студентам других специальностей и научным сотрудникам, использующим в своей практической работе методы газовой хроматографии.

Успешное выполнение лабораторных работ данного практикума предполагает предварительное усвоение теоретического материала в объеме программы лекционных курсов по газовой хроматографии, ознакомление с хроматографической аппаратурой и правилами ее эксплуатации.

Каждый студент перед началом работы проходит собеседование с преподавателем для получения допуска на выполнение работы. При этом студенты должны хорошо ознакомиться с общей техникой выполнения лабораторной работы, схемой проведения эксперимента и уметь обращаться с хроматографическими приборами.

Отчет по лабораторной работе выполняется студентами в рабочей тетради по следующему плану:

1. Название работы;
2. Цель работы;
3. Краткое описание основных этапов эксперимента.
4. Результаты измерения и расчета (хроматограммы, таблицы, графики и т.д.);
5. Выводы.

После выполнения лабораторной работы каждый студент представляет письменный отчет, устно комментирует его и отвечает на вопросы, приведенные в конце каждой работы.

Последовательность выполнения лабораторных работ во время практикума определяется преподавателем и может отличаться от последовательности их номеров (ввиду этого в описаниях некоторых работ встречаются однотипные рекомендации, примечания и вопросы в конце работ).

Предполагаемые лабораторные работы рассчитаны на использование хроматографов серии "Цвет" или любых других хроматографов, имеющих технические характеристики, аналогичные приборам серии "Цвет".

Подготовка сорбента и заполнение хроматографических насадочных колонок

Цель работы: Познакомить студентов с различными приемами нанесения фазы на твердый носитель и техникой заполнения насадочных колонок.

Краткое теоретическое введение

Твердый носитель - это твердое вещество, служащее носителем неподвижной фазы. Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке - обеспечить наиболее эффективное использование неподвижной жидкости.

В связи с этим носитель должен обладать следующими свойствами:

- 1) значительной удельной поверхностью ($0.5-4.0 \text{ м}^2/\text{г}$), позволяющей нанести жидкость в виде тонкой пленки и не допускающей ее перемещения под действием силы тяжести или по другим причинам;
- 2) малой адсорбционной активностью по отношению к разделяемым веществам;
- 3) отсутствием каталитической активности, химической инертностью;
- 4) достаточной механической прочностью, так как в процессе подготовки сорбента и заполнения колонки частицы носителя истираются;
- 5) способностью к равномерному заполнению колонки;
- 6) стабильностью при повышенных температурах;
- 7) смачиваемостью поверхности нанесенной на нее неподвижной жидкостью.

Имеются носители минеральные и полимерные. Большинство минеральных носителей представляют собой переработанные диатомиты (ископаемые одноклеточных простейших организмов). Их состав достаточно однороден в разных местах: SiO_2 — 90-92%; Al_2O_3 — 4-5%; Fe_2O_3 — 0.1-0.2%; CaO — 1-1.5%; MgO — 0.4%.

Для получения носителя диатомитовую массу кальцинируют при 900°C . Полученный твердый материал дробят и рассеивают на однородные фракции. Наибольшее распространение в мировой практике получили носители типа хромосорб производства фирмы "Johns Manvill" (США). В нашей стране преимущественно используют носители производства ЧСФР типа хроматон, инертон.

Среди методов снижения активности носителя наиболее часто применяют обработку кислотой (для удаления металлов) и превращения силанольных групп на поверхности в силильные эфиры за счет реакции взаимодействия с диметилдихлорсиланом (DMDS) или гексаметилдисульфазаном (HDMS), или комбинацию этих реагентов. В соответствии с обработкой носителя существуют три градации: N - необработанный (исходный); AW - промытый

кислотой; AW-DMDS или AW-HMDS - промытый кислотой и обработанный. Однако даже после этих обработок диатомитовые носители не утрачивают свои активные центры полностью, что приводит к размыванию тыла пиков кислых и основных компонентов.

В соответствии с уравнением Ван-Димтера для получения более высокой эффективности стремятся использовать носители с малым диаметром частиц, однако при этом растет сопротивление потоку, поэтому оптимальный размер частиц — 0.12 - 0.15 или 0.16 - 0.20 мм. При этом наибольшая эффективность достигается при максимально однородных по размерам частицах носителя.

В ряде случаев используют стеклянные шарики с низкой удельной поверхностью (максимальное содержание неподвижной фазы 0,5%), графитированную сажу, на которую наносят небольшие количества полярных неподвижных фаз, а также силикагели и полимерные сорбенты. На двух последних носителях с неподвижной фазой разделение осуществляется по сложному механизму, при котором существенна роль адсорбционных взаимодействий. Такие сорбенты принято называть модифицированными адсорбентами.

Наиболее инертными являются полимерные носители на основе фторполимеров (полихром-1, тефлон-6, хромсорб-Т и др.), которые имеют достаточно высокую удельную поверхность, но плохо смачиваются полярными фазами.

Неподвижная фаза - это адсорбент или абсорбент, нанесенный на твердый носитель. Жидкая неподвижная фаза нанесенная на твердый носитель, называется неподвижной жидкостью. Неподвижная жидкость может наноситься на поверхность адсорбента, а дисперсный адсорбент - на поверхность твердого носителя.

В качестве неподвижной жидкой фазы используются высококипящие вещества, которые тонким слоем наносят на твердый носитель. Неподвижная жидкость должна отвечать следующим требованиям:

- 1) селективность;
- 2) оптимальная сорбционная емкость;
- 3) отсутствие химического взаимодействия с разделяемым веществом, твердым носителем, стенкой колонки и газом носителем;
- 4) низкое давление пара при рабочих температурах;
- 5) химическая стабильность в условиях применения;
- 6) малая вязкость;
- 7) отсутствие примесей;
- 8) доступность.

Таким образом в газожидкостной хроматографии разделение обусловлено селективным взаимодействием между веществом и неподвижной жидкой фазой. На молекулярном уровне в растворе происходят межмолекулярные взаимодействия среди которых различают дисперсионные, индукционные, ориентационные и донорно-акцепторные, включая водородную связь.

Известно более 1000 неподвижных фаз, нашедших применение в газовой хроматографии. Однако в 70-90 % всех хроматографических анализов используют всего лишь около 20 неподвижных фаз.

По температурному пределу использования все неподвижные фазы можно разделить на 3 группы: низкотемпературные (до 100°C); среднетемпературные (до 200°C); высокотемпературные (до 350°C).

Существенно различаются неподвижные фазы по своей полярности и селективности. С конца 60-х начала 70-х годов для оценки полярности и селективности неподвижных фаз стали использовать систему констант Роршайдера - Мак-Рейнольдса. Недавно был предложен более совершенный метод классификации неподвижных фаз и оценки их полярности и селективности на основе термодинамических характеристик.

Порядок выполнения работы

1. Нанесение неподвижной фазы на твердый носитель.

Для приготовления сорбента используются:

1) Твердый носитель: хроматон N, инертон, динохром Н (или другой по выбору преподавателя), зернение 0,16-0,20 мм, 0,20-0,25 мм.

2) Неподвижная фаза: трикрезилфосфат (ТКФ); полифениловый эфир; трифторпропилсилоксан; полиэтиленгликоль 1500; полиметилсилоксан - 1000 (ПМС - 1000); 1-, 2-, 3-трис-(β-цианэтокси)пропан; эвтектическая смесь п, п' - азоксианизола и п, п' - азоксифенетола.

3) Растворитель: ацетон, хлороформ, н-гексан, изопропанол, бензол и др.

1.1. Получение сорбента при механическом перемешивании и испарении растворителя (вариант 1).

Предварительно твердый носитель отмучивают дистиллированной водой от пыли и самых мелких частиц, просушивают в сушильном шкафу при 150-170°C и просеивают.

По формуле $V = \pi \cdot R^2 \cdot L$ определяют объем хроматографической колонки заданных размеров.

Через воронку небольшим порциями по 5-7 мл засыпают твердый носитель в предварительно взвешенный цилиндр. При этом цилиндр следует время от времени постукивать, чтобы утрамбовать твердый носитель. Его общий объем должен превышать на 20-25% вычисленный свободный объем колонки. Определяют общую массу (m) и насыпную плотность (ρ) твердого носителя.

В коническую колбу или стакан помещают необходимую навеску неподвижной жидкой фазы (в количестве 10-20% от массы твердого носителя по заданию преподавателя). В этой же посуде готовят раствор неподвижной фазы

в подходящем растворителе и выливают этот раствор на носитель, перенесенный в круглодонную колбу.

Объем приготовленного раствора неподвижной фазы должен несколько превышать объем твердого носителя, так чтобы над поверхностью носителя образовался слой жидкости высотой 5-7 мм. Помещают колбу в вытяжной шкаф, дают постоять 15-20 мин., затем, осторожно вращая колбу, удаляют растворитель до полного исчезновения его запаха при нагревании на водяной бане или колбонагревателе. При этом необходимо исключить возможность прилипания частичек твердого носителя к стенкам колбы. Подготовленный сорбент не должен отличаться по внешнему виду от твердого носителя (если неподвижная фаза бесцветна). После дальнейшего просушивания в термостате в течение 3-х часов при температуре 70-100°C сорбент осторожно отсеивают на ситах от пыли и комков (диаметр отверстий сит определяется зернением исходного носителя) и приступают к заполнению хроматографической колонки. Если твердый носитель не обладает достаточной механической прочностью, отсеивание приготовленного сорбента не рекомендуется.

1.2. Получение сорбента при испарении растворителя и перемешивании потоком газа (вариант 2).

Этот способ обеспечивает более равномерное нанесение неподвижной жидкой фазы на зерна твердого носителя, позволяет использовать даже весьма хрупкие твердые носители (исключается их измельчение) и окисляющиеся на воздухе неподвижные фазы (исключается контакт неподвижной фазы с воздухом).

Отвод промывной склянки (под тягой) соединяют резиновым шлангом через фильтр с редуктором баллона с азотом. В промывную склянку помещают необходимое для приготовления сорбента количество твердого носителя (см. вариант 1). Выливают на твердый носитель раствор неподвижной фазы в соответствующем растворителе (объем раствора должен превышать на 20-25 % взятый объем твердого носителя) и одновременно регулируют расход газа, стремясь обеспечить умеренное "кипение" частиц твердого носителя в растворе неподвижной фазы.

На испарение легкокипящего растворителя (эфира, ацетона) требуется около 30 мин. При работе с более высококипящими растворителями (бензол, хлороформ, изопропанол и др.) для ускорения испарения промывную склянку обогревают водяными термостатами. После испарения растворителя приготовленную насадку досушивают в термостате, отсеивают (см. вариант 1) и приступают к заполнению хроматографической колонки.

2. Заполнение хроматографической колонки.

Один конец предварительно промытой смесью растворителей (ацетон, изопропанол, бензол в объемном соотношении 1:1:1 соответственно) и просушенной в потоке газа носителя при температуре 300°C хроматографической колонки закрывают тампоном из шнурового асбеста, стекловолокна или тон-

кой металлической сетки и подключают к вакуумному или водоструйному насосу. К открытому концу колонки прикрепляют воронку для засыпания сорбента, проверяют герметичность и начинают заполнение. Сорбент небольшими порциями через воронку при легком постукивании деревянной палочкой вдоль стенок засыпают в колонку. Заполнение проводят до тех пор, пока не прекратится уменьшение уровня сорбента в колонке.

После окончания заполнения колонку отсоединяют от насоса, отключают его, другой конец колонки закрывают тампоном, как было описано выше. Точное количество сорбента в колонке определяют по разности навесок приготовленного сорбента и оставшегося после заполнения колонки. Заполненная колонка нуждается в тренировке.

3. Тренировка (кондиционирование) колонок.

Устанавливают колонку в термостате хроматографа, не соединяя выход из колонки с детектором, и в течение 3 - 4 часов продувают колонку азотом, пропуская его со скоростью 40-60 мл/мин при ступенчатом или непрерывном повышении температуры примерно от 70°C до температуры на 20-30°C выше предполагаемой рабочей (но не выше максимально допустимой для данной неподвижной фазы). Затем охлаждают колонку и соединяют ее выходной конец с детектором. Проверяют герметичность газовой линии прибора, выводят хроматограф на рабочий режим и проверяют стабильность нулевой линии на хроматограмме. Шумы и дрейф сигнала свидетельствуют о необходимости продолжить кондиционирование.

Вопросы для отчета по работе

1. Влияние природы неподвижной жидкости на процесс хроматографирования. Требования, предъявляемые к неподвижным жидкостям. Классификация неподвижных жидких фаз.
2. Твердый носитель. Требования, предъявляемые к твердому носителю.
3. Адсорбенты. Природные и полимерные адсорбенты.
4. Хроматографические колонки.
5. Влияние различных факторов на селективность и эффективность хроматографического процесса.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 64-119, 121-127, 133-143.
2. Сакодынский К. И. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. С. 90-114.

Определение эффективности колонки и времени удерживания несорбирующегося газа

Цель работы: Определить эффективность насадочной колонки и при различных скоростях газа-носителя. Выбрать оптимальную и оптимально-практическую скорость газа-носителя. Рассчитать время удерживания несорбирующегося газа и число теоретических тарелок различными методами.

Краткое теоретическое введение

Используемые в газовой хроматографии газы-носители (гелий, азот, аргон, воздух, водород) практически инертны и выполняют при обычных давлениях лишь транспортные функции (движущий фактор процесса хроматографирования). Различаются газы-носители между собой вязкостью, которая влияет на гидравлическое сопротивление, и коэффициентами диффузии сорбата в среде газа-носителя (уравнение ВЭТТ), что влияет на эффективность при соответствующей скорости. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке H , от линейной скорости газа-носителя α (кривая Ван-Димтера) описывается гиперболой (см. рис. 1):

$$H = A + \frac{B}{\alpha} + C_1 \cdot \alpha$$

где H - высота, эквивалентная теоретической тарелке; α - линейная скорость газа - носителя; A , B и C_1 - коэффициенты, учитывающие вихревую, продольно-молекулярную диффузии и внутреннедиффузионную массопередачу.

Соответственно, минимум этой кривой отвечает $H_{\min} = A + 2 \cdot B \cdot C_1$ и скорости газа-носителя, которая называется оптимальной (для колонки определенной длины):

$$\alpha_{\text{опт}} = \frac{B}{C_1}$$

Если задана не длина колонки, а продолжительность анализа, то оптимальной следует считать скорость, при которой кривая $H(\alpha)$ в достаточной степени приближается к асимптоте (в правой части графика), что соответствует преобладанию членов с C_1 . Эту скорость называют оптимальной практической скоростью газа:

$$\alpha_{\text{практ}} = \frac{9 \cdot A}{C_1}$$

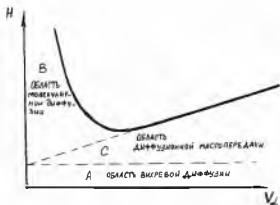


Рис. 1. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от линейной скорости газа-носителя

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_s; \quad B = 2 \cdot \gamma \cdot D_g \cdot \alpha; \quad C_1 = \frac{8 \cdot \Gamma^2}{\pi \cdot (\Gamma^2 + 1)^2} \cdot \frac{d_p^3}{D_{ж}}$$

где λ - коэффициент неоднородности насадки; d_s - диаметр зерна; γ - коэффициент извилистости; D_g - диффузия сорбата в газе; α - доля объема колонки, занимаемая газом; Γ - частный коэффициент Генри; d_p - толщина пленки жидкости на твердом носителе; $D_{ж}$ - коэффициент диффузии в жидкости. Таким образом, максимальная эффективность насадочной колонки (минимальная величина H) зависит от уменьшения λ , d_s , γ , D_g , α , d_p и увеличения $D_{ж}$ и Γ .

Порядок выполнения работы

1. Анализ смеси не менее трех последовательных гомологов (n-спирты, n-парафины).

1.1. Проба готовится в отдельном пузырьке с примерно одинаковым объемным содержанием компонентов.

1.2. Анализ проводят на хроматографе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором. Объем пробы не более 0,5 мкл. Температура испарителя 180-200°C.

2. Определение времени удерживания несорбирующегося газа и доли колонки, занятой газом-носителем.

2.1. При комнатной температуре $T_{гр}$ (К) устанавливается расход газа-носителя через колонку последовательно для пяти значений 3-4, 8-10, 15, 20, 30

см³/мин и регистрируется соответствующее им избыточное давление на входе в колонку. Расход измеряется мильно-пленочным расходомером. Строится градуировочный график $V_a^0 = f(P_{вх})$, где V_a^0 - исправленный расход газаносителя. $V_a^0 = V_a \cdot j$, где V_a - измеренный расходомером расход, см³/мин;

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{вх}/P_0)^3 - 1}{(P_{вх}/P_0)^2 - 1} - \text{фактор градиента давления, } P_{вх}, P_0 - \text{давление на входе}$$

и выходе колонки, кгс/см².

2.2 Колонку присоединяют к детектору и термостатируют при температуре анализа (120-150°C) не менее 30 мин. Проводят по два - три анализа пробы при различных давлениях газаносителя на входе колонки $P_{вх}$, соответствующих расходам 3-4, 8-10, 15, 20, и 30 см³/мин, согласно градуировочного графика п. 2.1. Для получения истинного значения исправленного расхода газаносителя величину V_a^0 следует умножить на температурную поправку

$$\frac{T_{ан}}{T_k}, \text{ где } T_k - \text{температура колонки, К.}$$

2.3. По результатам анализа и 2.2. определяют время удерживания анализируемых компонентов. Известно, что для близких по свойствам веществ или для веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, справедлива зависимость

$$\lg t'_R = \lg(t_R - t_0) = a + b \cdot z,$$

где t' - приведенное время удерживания сорбата; t_R - время удерживания сорбата; t_0 - время удерживания несорбирующегося газа; z - число атомов углерода в молекуле сорбата; a и b - постоянные коэффициенты.

Поскольку $t'_R = \lg \sigma'_R = \lg \frac{t_{R(z+1)}}{t_{R(z)}}$, можно записать для трех или более последовательных гомологов (1,2,3 и т.д.) следующее уравнение

$$\frac{t_{R3} - t_0}{t_{R2} - t_0} = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0}$$

которое представляет собой уравнение прямой линии, проходящей через точки А, Б, В (см. рис.2) с координатами соответственно (t_0, t_0) ; (t_{R1}, t_{R1}) ; (t_{R2}, t_{R2}) . В то же время, поскольку обе координаты точки А имеют равные значения, она находится на биссектрисе координатного угла. Таким образом, величина t_0 определяется как координата точки пересечения биссектрисы с прямой БД.

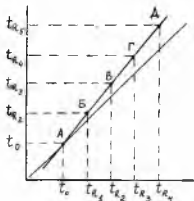


Рис. 2. График для расчета времени удерживания несорбирующегося газа

Из пяти полученных значений для различных расходов газ-носителя и соответствующих им значений \$t_0\$ определяется среднее значение \$\bar{\alpha}_{cp}\$.

3. Выбор оптимальной скорости газ-носителя. По результатам анализа п.2.2, рассчитывается \$H\$ (высота эквивалентная теоретической тарелке) и \$n\$ (число теоретических тарелок) для каждого анализируемого компонента пробы:

$$H_i = \frac{L}{n_i} = \frac{L}{5545 \cdot \left(\frac{l_i}{\mu_{0,5}} \right)^2}$$

где \$l_i, \mu_{0,5}\$ - соответственно расстояние удерживания и ширина хроматографического пика компонента \$i\$, мм.

Для каждого анализируемого компонента строится график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке от линейной скорости газ-носителя (кривая Ван - Димтера)

$$H_i = f(\alpha),$$

где \$\alpha = \frac{L}{l_0}\$ - линейная скорость газ-носителя, см/мин. Значения \$l_0\$, определены для пяти различных расходов газ-носителя (см. п.2.3.).

Данный метод может быть использован для расчета \$t_0\$ на основании времени удерживания большого числа гомологов (соответствующая прямая строится методом наименьших квадратов).

В результате расчета определяют пять значений \$t_0\$ для каждого расхода газ-носителя.

2.4. Используя результаты анализа и расчета \$t_0\$ (п.п. 2.2. и 2.3.), определяют долю объема колонки, занимаемую газ-носителем.

$$\alpha = \frac{t_0 \cdot V_{\alpha}^0}{L \cdot S}$$

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

где \$L, S\$ соответственно длина и сечение

Минимум величины N на графиках соответствует оптимальной линейной скорости газа-носителя. Для дальнейших анализов и расчетов выбирается наиболее рациональное значение α для всех анализируемых компонентов - $\alpha_{опт}$ - оптимальная практическая скорость газа-носителя. По выбранной величине $\alpha_{опт}$ определяется оптимальная исправленная скорость газа-носителя

$$V_{\alpha(опт)} = \alpha_{сп} \cdot \alpha_{опт} \cdot S$$

где $\alpha_{сп}$ - см. п. 2.4

По градуировочному графику (см. 2.1) определяется давление на входе колонки $P_{вх}$, соответствующее $V_{\alpha(опт)}$, при котором проводят все последующие хроматографические анализы.

4. Определение эффективности колонки. На входе колонки устанавливают давление, соответствующее оптимальной исправленной скорости газа-носителя $V_{\alpha(опт)}$ (см.п.3) и проводят по два - три анализа пробы. Из полученных

хроматограмм определяют $t_R, \mu_{0,5}$ для анализируемых компонентов пробы и рассчитывают число теоретических тарелок n , эффективное число теоретических тарелок N и реальное число теоретических тарелок $N_{реал}$ для каждого компонента:

$$n_i = 5.545 \cdot \left(\frac{t_R}{\mu_{0,5}} \right)^2$$

$$N_i = 5.545 \cdot \left(\frac{t'_R}{\mu_{0,5}} \right)^2$$

$$N_{реал} = 5.545 \cdot \left(\frac{t'_R}{\mu_{0,5} - \tau_0} \right)^2$$

где τ_0 - ширина пика несорбирующегося компонента, определяющаяся из эмпирического соотношения между временем удерживания и шириной пика для веществ, имеющих близкое строение: $\mu_{0,5} = a + b \cdot t_R$, где a и b - коэффициенты, которые определяются по результатам анализа для двух или более компонентов пробы. $\tau_0 = a + b \cdot t_0$.

Используя уравнение $\mu_{0,5} = a + b \cdot t_R$, определяют число теоретических тарелок для гипотетического сорбата с бесконечно большим временем удерживания:

$$n_{\infty} = \lim_{t_R \rightarrow \infty} n = \lim_{t_R \rightarrow \infty} \left[5545 \cdot \left(\frac{t_R}{a + b \cdot t_R} \right)^2 \right] = \lim_{t_R \rightarrow \infty} \left[5545 \cdot \left(\frac{1}{a/t_R + b} \right)^2 \right] = 5545 \cdot \left(\frac{1}{b} \right)^2$$

Полученные значения n_i , N_i , $N_{\text{реал}}$ и n_{∞} сравнить между собой и объяснить их различия. Результаты занести в таблицу:

| Характеристики колонки | Скорость газа-носителя | | | | | Исследуемые компоненты | | | |
|---|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|---|---|---|
| | V_0^0 (1) | V_2^0 (2) | V_3^0 (3) | V_4^0 (4) | V_5^0 (5) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Время удерживания несорбирующегося газа, t_0 | + | + | + | + | + | | | | |
| 2. Доля колонки, занятая газом, $\alpha_{\text{об}}$ | + | + | + | + | + | | | | |
| 3. Оптимальная скорость газа-носителя, $\alpha_{\text{опт}}$ | | | | | | + | + | + | + |
| 4. Оптимальная практическая скорость газа-носителя, $\alpha_{\text{прат}}$ | | | | | | | | | |
| 5. $V_{\alpha(\text{прат})}^0 = \alpha_{\text{ср}} \cdot \alpha_{\text{прат}}$ $S =$ | | | | | | | | | |
| 6. Число теоретических тарелок | | | | | | | | | |
| 6.1. n | | | | | | + | + | + | + |
| 6.2. N | | | | | | + | + | + | + |
| 6.3. $N_{\text{реал}}$ | | | | | | + | + | + | + |
| 6.4. n_{∞} | | | | | | | | | |

Вопросы для отчета по работе

1. Хроматография. Время удерживания несорбирующегося компонента. Расчетные и графические методы определения t_0 . Время удерживания сорбирующегося компонента. Общий, истинный и частный коэффициенты Генри. Газовый объем колонки. Абсолютное, приведенное и исправленное время удерживания.

2. Эффективность хроматографической колонки. Уравнение ВЭТТ для насадочных и капиллярных колонок. Роль вихревой, продольной молекулярной, внеш-

ней диффузии, внутренидиффузионной массопередачи и стеночного эффекта в размытии хроматографических полос. Число теоретических тарелок при бесконечно большом времени удерживания.

3. Влияние различных факторов и физико-химических свойств подвижных и неподвижных фаз, сорбатов и сорбентов на эффективность хроматографического процесса.

3.1. Скорость потока подвижной фазы (газа-носителя). Уравнение Ван-Димтера. Оптимальная и оптимальная практическая скорости газа-носителя.

3.2. Сжимаемость и давление газа-носителя. Фактор градиента давления.

3.3. Диффузия сорбатов в газе-носителе и неподвижной жидкой фазе.

3.4. Степень сорбируемости сорбатов (коэффициент Генри).

3.5. Диаметр зерна, неоднородность насадки и плотность набивки сорбента.

3.6. Количество, толщина и неравномерность пленки неподвижной жидкой фазы на носителе.

3.7. Вязкость неподвижной жидкой фазы.

3.8. Адсорбционная активность твердого носителя.

3.9. Объем разделяемой смеси (размер пробы) и условия ее ввода в колонку. Ступенчатая хроматография.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. с. 35 -36, 38 - 45, 59 -53, 56, 59, 67 - 75, 97 - 101, 108 - 113, 119 -121, 127 -132, 170 -172, 181-182.

2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. с. 12-16, 20-21, 23-25, 47, 50-53.

Определение элюиционных характеристик

Цель работы: Определить абсолютные и относительные характеристики удерживания исследуемых сорбатов, познакомиться с возможностью использования жидкокристаллической неподвижной фазы для селективного разделения орто-, мета- и пара- изомеров ароматических углеводородов.

Краткое теоретическое введение

Для определения параметров процесса разделения используется хроматографический пик - концентрационный профиль, фиксируемый детектором в виде функции времени (рис. 1).

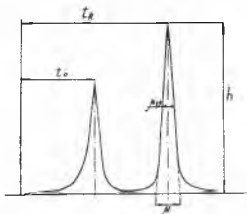


Рис. 1. Параметры хроматографического пика:
 t_0 - время выхода несорбирующегося компонента, С;
 h - высота хроматографического пика;
 $\mu_{0,5}$ - ширина пика на половине его высоты, мм.

Ширина концентрационного профиля характеризуется средним отклонением от осевой линии. Если разделяемый компонент не сорбируется, то в хроматографической колонке он не будет удерживаться и выйдет из нее со скоростью, равной скорости газа-носителя. Способность хроматографической колонки к сорбции оценивается с помощью абсолютных и относительных характеристик удерживания, которые вычисляются непосредственно из значений времени удерживания компонента t_R . Время удерживания измеряется от момента ввода пробы до появления максимума хроматографического пика. Если время выхода (время удерживания) умножить на скорость газа-носителя V_a , то мож-

но получить удерживаемый объем V_R . Удерживаемый объем - это объем газа-носителя, который необходимо пропустить через хроматографическую колонку для того, чтобы элюировать (извлечь) данный компонент. V_R является основой всех хроматографических расчетов.

Для расчетов аналитических характеристик и термодинамических свойств различных систем широко применяются абсолютные характеристики удерживания с учетом "мертвого" объема колонки $V_0 = t_0 \cdot V_a$. Оценку селективных характеристик неподвижных жидких фаз и сорбентов, а также определение термодинамических параметров растворения производят на основе абсолютного удельного удерживаемого объема (V_g).

Наиболее естественным параметром при взаимодействии молекул можно считать удерживание анализируемого вещества молекулами неподвижной фазы, так как величина мольного удерживания прямо связана с термодинамическими функциями растворения. Поэтому часто определяется абсолютный мольный удерживаемый объем (V_M).

Удерживаемый объем анализируемого вещества представляет собой функцию коэффициента распределения. Для линейной изотермы сорбции момент регистрации максимума пика на хроматограмме соответствует такому состоянию, когда половина от общего количества анализируемого вещества находится в колонке, а другая половина распределена в газе, покинувшем ее. Объем газовой фазы, необходимый для достижения равенства количества анализируемого вещества в обеих фазах, будет соответствовать приведенному удерживаемому объему:

$$V' = W_c \cdot \Gamma,$$

где W_c - объем, занимаемый неподвижной фазой; Γ - коэффициент Генри, равный коэффициенту распределения

Коэффициент Генри равен удерживаемому объему, отнесенному к 1 мл неподвижной жидкой фазы. Коэффициент распределения K можно рассчитать из мольного удерживания:

$$V_{Mm} = \frac{1}{K}$$

Кроме абсолютных характеристик удерживания в газожидкостной хроматографии широко применяются относительные характеристики, на основании которых чаще всего осуществляется идентификация компонентов анализируемой смеси.

Относительный удерживаемый объем равен отношению любой абсолютной характеристики удерживания исследуемого вещества к аналогичной характеристике вещества - стандарта с учетом времени удерживания несорбирующегося компонента. Его можно определить непосредственно из хроматограммы по формуле

$$V_{\text{отн}} = \frac{t_x - t_0}{t_{\text{см}} - t_0}$$

где $t_{\text{см}}$ - время удерживания стандартного вещества.

Значения относительных удерживаемых объемов (относительное удерживание) приведены в справочной литературе для многих неподвижных жидких фаз и анализируемых веществ. На основе относительного удерживания проводят идентификацию хроматографических пиков путем сравнения их значений с литературными данными.

Если относительное удерживание определяется на основе одного стандартного вещества (чаще всего гексана), то при расчете индексов удерживания в качестве стандартов используются нормальные парафиновые углеводороды с числом атомов углерода в молекуле z и $(z+1)$:

$$I = 100 \cdot \left[\frac{\lg(t_x - t_0) - \lg(t_z - t_0)}{\lg(t_{z+1} - t_0) - \lg(t_z - t_0)} + z \right]$$

где t_x - время удерживания определяемого компонента, t_z - время удерживания стандартного парафинового углеводорода с числом атомов углерода z , t_{z+1} - время удерживания стандартного парафинового углеводорода с числом атомов углерода в молекуле $z+1$.

Таким образом, для метана логарифмический индекс удерживания будет равен 100, для этана - 200, для пропана - 300, для бутана - 400, для пентана - 500 и т.д. Если время удерживания анализируемого вещества будет зафиксировано между временем удерживания, например, бутана и пентана, то логарифмический индекс удерживания будет иметь промежуточное значение между 400 и 500.

Аналогично логарифмическим рассчитываются и линейные индексы удерживания, введенные впервые в практику хроматографического анализа М.С. Вигдергаузом:

$$J = \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z$$

Для расчета линейных индексов удерживания в качестве стандартных веществ также применяются нормальные парафиновые углеводороды. Для метана индекс удерживания равен 1, для этана - 2, для пропана - 3 и т.д.

При расчете логарифмических и линейных индексов удерживания нормальные и парафиновые углеводороды подбирают таким образом, чтобы анализируемое вещество давало пик на хроматограмме между пиком соседних гомологов. Величины индексов удерживания также, как и удерживаемые объемы, являются табличными данными.

Они опубликованы в научно-технической литературе для многих неподвижных фаз и анализируемых веществ.

Измерения на основе индексов удерживания более точные, чем с помощью удерживаемых объемов. В настоящее время они нашли широкое применение для идентификации хроматографических пиков.

Порядок выполнения работы

1. Работа выполняется на хроматографе с детектором по теплопроводности, сила тока моста 80 мА, множитель шкалы 10. Используются стальная колонка (2м×3мм), заполненная хроматоном N-AW (0,125-0,160) с 15% масс. п.п' - азоксибензола. Температура колонки 97°C (370,2К), испарителя 150°C (423,2К), детектора 110°C (383,2К). Газ-носитель азот, расход газа-носителя, измеренный жидкостным расходомером, 12мл/мин. Расходомер установлен на выходе из колонки и работает при комнатной температуре. Давление на входе в колонку $P_1=2,12 \cdot 10^5$ Па. Давление на выходе из колонки — атмосферное. Количество неподвижной жидкости в колонке вычисляется с учетом фактического процента пропитки твердого носителя.

2. Объекты хроматографирования:

- а) метан или бытовой газ разбавленный азотом;
- б) искусственная смесь н-гексана, н-гептана, н-октана, метилэтилкетона, н-нонана, н-декана, о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола, н-ундекана.

3. Дозирование осуществляется микрошприцем МШ-10, объем дозы $3 \pm 0,1$ мкл. Дозирование метана (бытового газа) осуществляется медицинским шприцем на 1 см^3 , доза $-0,2 \text{ см}^3$.

4. Устанавливают рабочую колонку в термостате хроматографа, проверяют и обеспечивают герметичность газовых линий. Затем задают расход азота через обе колонки $12 \text{ см}^3/\text{мин}$, и выводят хроматограф на рекомендуемый режим работы. По установлении стабильной нулевой линии на диаграммной ленте приступают к хроматографированию смеси изомеров ксилола и несорбирующегося вещества. Если из-за несколько затянутой во времени процедуры дозирования и низкой чувствительности детектирования на первых пробных хроматограммах перо автоматически не пропишет начало анализа, при повторных вводах пробы немедленно после дозирования мягко толкните перо самописца рукой - проставьте стартовую отметку. Запишите установленную реальную величину дозы и значения входного давления в хроматографическую колонку непосредственно на хроматограмме против стартовой отметки. Высота пиков сорбатов на первых пробных хроматограммах должна достигать 70-85% ширины диаграммной ленты. Если

зарегистрируются значительно меньшие или, наоборот "зашкаленные" пики, измените соответствующим образом дозу или чувствительность регистрации сигнала детектора. Получив полный комплект хроматограмм (не менее трех, воспроизводимых хроматограмм), выключают прибор (помните о необходимости выключения в первую очередь тока моста катарометра), срезают диаграммную ленту и приступают к обработке результатов по формулам указанным ниже.

5. Расчет абсолютных характеристик удерживания.

Время удерживания t_R (с) измеряется от момента ввода пробы в колонку до момента регистрации максимума пика на хроматограмме. Приведенное время удерживания определяется как разность между временем удерживания исследуемого вещества (t_R) и временем удерживания несорбирующегося газа (t_0) (метана, гелия, водорода, пропана):

$$t_R' = t_R - t_0.$$

Исправленное время удерживания, (t_R^j) определяется как произведение времени удерживания на фактор градиента давления j :

$$t_R^j = t_R \cdot j, \quad \text{где} \quad j = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{P_{ex}}{P_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_{ex}}{P_0}\right)^3 - 1}.$$

Эффективное время удерживания t_N вычисляется как произведение приведенного времени удерживания на фактор градиента давления j :

$$t_N = (t_R - t_0) \cdot j = t_R' \cdot j.$$

Удерживаемый объем V_R (см³) измеряется как объем газа, прошедшего через колонку от момента ввода пробы до момента регистрации максимума пика на хроматограмме:

$$V_R = t_R \cdot V_a,$$

где V_a - расход газа-носителя (см³/мин) при температуре колонки T и давлении на выходе из нее P_0 ; t_R - время удерживания (мин).

Если расход газа-носителя измерен жидкостным расходомером ($V_{a(p)}$), находящимся при температуре расходомера T_p , то

$$V_a = V_{a(p)} \cdot \frac{P_p - P_w}{P_0} \cdot \frac{T}{T_p} \cdot \frac{Z_k}{Z_p}.$$

где P_p - давление газа в расходомере; P_w - давление насыщенного пара жидкости, находящейся в расходомере (обычно воды) при температуре в расходомере T_p (K); Z_k и Z_p - коэффициенты сжимаемости газа-

носителя при температурах и давлении на выходе из колонки и расходомера. Поправку на сжимаемость газа вводят, когда давление в колонке значительно отличается от атмосферного.

Газовый объем V_0 (см³) соответствует удерживаемому объему несорбирующегося газа:

$$V_0 = t_0 \cdot V_\alpha$$

Приведенный удерживаемый объем (V_R'):

$$V_R' = V_R - V_0 = (t_R - t_0) \cdot V_\alpha$$

Исправленный удерживаемый объем (V_R^* при $P_\alpha \rightarrow P_0$)

$$V_R^* = V_R' \cdot j$$

Исправленный газовый объем $V_0 j$ соответствует объему газового пространства колонки (включая объем дозатора, детектора и коммуникаций).

Эффективный удерживаемый объем V_N :

$$V_N = V_R^* - j = (t_R - t_0) \cdot V_\alpha \cdot j$$

Удельный удерживаемый объем V_g^T (см³/г):

$$V_g^T = \frac{V_N}{g}$$

где g - масса неподвижной фазы в колонке, г.

Абсолютный удельный удерживаемый объем V_g (см³/г):

$$V_g = V_g^T \cdot \frac{273.15}{T}$$

Мольный удерживаемый объем V_M^T :

$$V_M^T = \frac{V_N}{N} = V_g^T \cdot M$$

где N - число молей неподвижной жидкой фазы в колонке; M - молекулярная масса неподвижной фазы.

Абсолютный мольный удерживаемый объем:

$$V_M = V_M^T \cdot \frac{273.15}{T} = V_g \cdot M$$

Мольное удержание V_{MM} (моль газа-носителя/моль неподвижной фазы):

$$V_{MM} = \frac{V_M}{22,42} ,$$

где V_M выражен в л/моль.

Объемный удерживаемый объем V_V^T (при температуре колонки):

$$V_V^T = \frac{V_N}{W_{жс}} = V_K^T \cdot \rho ,$$

где $W_{жс}$ - объем неподвижной жидкости в колонке; ρ - плотность жидкости при температуре колонки.

Объемный удерживаемый объем равен коэффициенту распределения (истинному коэффициенту Генри) Γ .

$$\Gamma = \frac{\text{концентрация сорбата в неподвижной жидкости, } \%_{жс}}{\text{концентрация сорбата в газовой фазе, } \%_{га}}$$

Абсолютный объемный удерживаемый объем V_V :

$$V_V = V_V^T \cdot \frac{273,15}{T} .$$

Общий коэффициент Генри представляет собой исправленный удерживаемый объем, приведенный к единице объема колонки Γ_0 :

$$\Gamma_0 = \frac{V_R^0}{L \cdot S} ,$$

где L - длина колонки; S - площадь поперечного сечения колонки.

$$\Gamma_0 = \frac{\text{концентрация сорбата в } 1 \text{ см}^3 \text{ объема колонки, } g}{\text{концентрация сорбата в газовой фазе, } \%_{га}} = \Gamma_{\text{æ}_1 + \text{æ}_2} ,$$

где æ - доля объема колонки, занимаемая газовой фазой; æ_1 - доля объема колонки, занимаемая неподвижной фазой.

6. Расчет относительных характеристик удерживания.

Относительный удерживаемый объем равен отношению любых абсолютных характеристик удерживания исследуемого сорбата и вещества, принятого в качестве стандарта, если введена поправка на время удерживания несорбирующегося газа:

$$V_{i \text{ ð } i} = \frac{t'_{i \text{ ð } i}}{t'_{R(\text{ñ ð})}} = \frac{V'_R}{V'_{R(\text{ñ ð})}} = \frac{V_{\text{æ}}}{V_{g(\text{ñ ð})}} = \frac{V_M}{V_{M(\text{ñ ð})}}$$

Частный коэффициент Генри представляет собой отношение сорбционных емкостей неподвижной и подвижной фаз:

$$\Gamma' = \Gamma \cdot \frac{x_1}{x} = \frac{I_R'}{I_0}$$

7. Расчет интерполяционных величин удерживания.

Логарифмические (I) и линейные (J) индексы удерживания для каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам:

$$I = 100 \cdot \left[\frac{\lg(t_x - t_0) - \lg(t_z - t_0)}{\lg(t_{z+1} - t_0) - \lg(t_z - t_0)} + z \right]$$

$$J = \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z$$

Время удерживания несорбирующегося компонента находят по временам удерживания трех последовательных гомологов парафинов:

$$I_0 = \frac{I_{R(1)} \cdot I_{R(3)} - I_{R(2)}^2}{I_{R(1)} + I_{R(3)} - 2 \cdot I_{R(2)}}$$

8. Расчет критерия разделения.

Значения критерия разделения для изомеров ксилола вычисляют по формулам:

$$R_1 = \frac{\Delta I}{\mu_{0.5(\text{мета})} + \mu_{0.5(\text{пара})}}$$

$$R_2 = \frac{\Delta I}{\mu_{0.5(\text{пара})} + \mu_{0.5(\text{орто})}}$$

9. Полученные данные оформляют в виде таблицы:

Таблица

| Расчетная величина | гексан | гептан | октан | метил-этил-кетон | декан | о-кси-лол | м-кси-лол | п-кси-лол | ундекан |
|-----------------------------|--------|--------|-------|------------------|-------|-----------|-----------|-----------|---------|
| $t_0 = \dots$ | | | | | | | | | |
| $I_{\text{исполн}} = \dots$ | | | | | | | | | |
| $I_R = \dots$ | | | | | | | | | |
| $I_R' = \dots$ | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| t_R , с | | | | | | | | | |
| V_R , см ³ | | | | | | | | | |
| $V_a =$ см ³ /мин | | | | | | | | | |
| $V_0 =$ см ³ | | | | | | | | | |
| V'_R , см ³ | | | | | | | | | |
| V_R^0 , см ³ | | | | | | | | | |
| V_N , см ³ | | | | | | | | | |
| V_E^T , см ³ /г | | | | | | | | | |
| V_s , см ³ /г | | | | | | | | | |
| V_M^T , л/моль | | | | | | | | | |
| V_M , л/моль | | | | | | | | | |
| V_{MM} | | | | | | | | | |
| V_V^T | | | | | | | | | |
| V_V | | | | | | | | | |
| Γ_0 | | | | | | | | | |
| $V_{опт}$ | | | | | | | | | |
| Γ^T | | | | | | | | | |
| I | | | | | | | | | |
| J | | | | | | | | | |
| $R_1 =$ | | | | | | | | | |
| $R_2 =$ | | | | | | | | | |

Вопросы для отчета по работе

1. Величины удерживания. Первичные, приведенные и исправленные величины удерживания. Абсолютные, относительные и интерполяционные величины удерживания.
2. Время удерживания несорбирующегося газа.
3. Критерии разделения и их связь с селективностью и эффективностью в газовой хроматографии.
4. Влияние различных факторов на хроматографическое разделение веществ.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 52-64, 180-187, 64-133.
2. Сагодынский К. И. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. С. 46-59, 85-89.

Изучение влияния природы неподвижной фазы на удерживание веществ

Цель работы: изучить возможности классификации неподвижных фаз с помощью системы констант Роршнайдера—Мак-Рейнольдса и универсальной термодинамической системы; на основе полученных характеристик неподвижных фаз выбрать одну (две или более) из них для разделения сложных смесей известного состава.

Краткое теоретическое введение

В основе системы характеристик неподвижных фаз, предложенной в 1966 г. Роршнайдерам и модифицированной в 1970 г. Мак-Рейнольдсом, лежит измерение разностей индексов Ковача ΔI тестовых веществ (табл. 1) на интересующей неподвижной фазе и фазе сравнения — сквалане. Кроме пяти основных тестовых веществ, приведенных в табл. 1, Мак-Рейнольдс предложил еще пять дополнительных: 2-метилпентанол-2; 1-изобутан; октин-2; 1,4-диоксан и цис-гидриндан.

Величины ΔI (константы x, y, z, u, s), определяемые по первым пяти тестовым веществам, служат для определения селективности, а сумма этих констант характеризует усредненную полярность неподвижных фаз. Такой подход позволяет существенно сузить круг поиска наиболее селективных сорбентов, однако, число неподвижных фаз, подлежащих экспериментальной проверке, все же остается большим. Рассмотренная выше система не учитывает весьма важного обстоятельства, что единицы индекса удерживания на различных неподвижных фазах различны и могут отличаться в 1.5 раза.

По современным представлениям, развиваемым Р.В.Головней и сотрудниками, классификацию неподвижных жидких фаз и адсорбентов по полярности следует проводить на основе строгой термодинамической оценки способности сорбента к различным видам межмолекулярных взаимодействий. Согласно этому представлению неправомерно использовать термин "полярность", не учитывая специфику конкретной системы сорбат-сорбент, поскольку одна и та же фаза может рассматриваться как полярная по отношению к одному классу химических веществ и как неполярная по отношению к другому классу соединений. В соответствии с этим оценку полярности неподвижных фаз предлагается проводить по шести параметрам в единицах дифференциальной мольной свободной энергии растворения (ΔG) метиленового звена n -алкана и пяти тест-веществ: бензола (x'), бутанола-1 (y'), пентанола-2 (z'), нитропропана (u') и пиридина (s').

Величины дифференциальной мольной свободной энергии растворения метиленового звена n -алкана ΔG_{CH_2} выявляет способность фазы к дисперси-

онному взаимодействию (дисперсионная полярность). Величины дифференциальной мольной свободной энергии растворения остальных тестовых веществ указывают на способность фазы соответственно к π -комплексобразованию (ΔG бензола), к образованию водородных связей (ΔG бутанола-1), к донорно-акцепторному взаимодействию со слабыми донорами электронов (ΔG нитропропана) и с основаниями (ΔG пиридина).

Дифференциальные мольные свободные энергии растворения рассчитываются по уравнению:

$$\Delta G_i = -2.3 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{I - 100 \cdot \pi}{100} \cdot b + \lg \frac{V_{g_i} \cdot T^i}{273} \right] \quad (1)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - температура; I - индекс удерживания тестового вещества при температуре колонки T ; π - число атомов углерода одного из реперных n -алканов; V_{g_i} - удельный удерживаемый объем n -алкана с числом атомов углерода n ; b - разность логарифмов исправленных времен удерживания или удельных удерживаемых объемов n -алканов с числом углеродных атомов $n+1$ и n . Данное уравнение можно представить в более удобном виде:

$$\Delta G_i = A + B \cdot I$$

Здесь

$$A = -2.3 \cdot R \cdot T \cdot \left[-b \cdot n + \lg \frac{V_{g_n} \cdot T^n}{273} \right],$$

$$B = -0.023 \cdot R \cdot T \cdot b$$

Величины ΔG пяти тестовых веществ позволяют количественно оценить полярность неподвижной фазы. Чем больше ΔG для какого-либо из тестовых веществ, тем выше способность фазы к межмолекулярным взаимодействиям, тестируемым этим веществом. Тогда самой полярной будет та неподвижная фаза, у которой величина ΔG для каждого из тестовых веществ будет выше, чем у других сравниваемых фаз, и наоборот.

Применив уравнение (1) для выражения дифференциальной мольной свободной энергии растворения двух гомологов n -алканов и, взяв их разность, получим формулу для расчета дифференциальной мольной свободной энергии растворения метиленового звена n -алкана ΔG_{CH_2} :

$$\Delta G_{n-1} - \Delta G_n = \Delta G_{CH_2} = -2.3 \cdot R \cdot T \cdot b$$

Селективность неподвижной фазы - одна из важнейших характеристик, используемая для сравнения каких-либо двух неподвижных фаз по способности удерживать одно вещество. Согласно термодинамической трактовке количественной мерой селективности двух неподвижных фаз к одному веществу в изотермических условиях будет служить разность величин ΔG_i , най-

денных для рассматриваемых неподвижных фаз по интересующим тестовым веществам:

$$\delta(\Delta G_f)^{\Phi_1, \Phi_2} = (\Delta G)^{\Phi_1} - (\Delta G)^{\Phi_2}$$

В качестве фазы сравнения в этой связи предложено использовать метилсиликон SE-30, как фазу, наименее полярную по всем параметрам ΔG_f , наименее избирательную ко всем тестовым веществам, химически однородную и достаточно термостабильную.

Порядок выполнения работы

1. Работа проводится на газовом хроматографе "Цвет" или любом другом серийном приборе с двухколоночной схемой, пламенно-ионизационным детектором и термостатом, достаточно большим для размещения в нем до шести хроматографических колонок. Для выполнения эксперимента оба канала испарителя газового хроматографа связывают с двумя сериями из трех колонок, закрепленных на одной монтажной плате и соединенных последовательно с помощью тройников, через свободные штуцеры которых часть газового потока, выходящего из первой и второй колонок направляются в детектор. В работе используются стальные колонки (1м x 3мм), которые объединяются в серию по признаку ожидаемой полярности НФ, например: SE-30, Апиэзон L, сквалан ("неполярные") составляют одну серию. Полиэтиленгликоль-600 (ПЭГ-600), ПЭГ-1000, Карбовакс ("полярные") - другую. Все НФ в количестве 20% масс., наносят на хроматон N-AW, HMDS, зернением 0.16-0.20 мм. Температура колонок 120°C, испарителя 230-250°C. Газ-носитель азот, общий расход через систему колонок отводных линий каждой серии 25-35 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационный (ДИП-1), шкала ИМТ в диапазоне 2·10⁻¹⁰ - 2·10⁻⁹ А, расходы водорода и воздуха 35 и 350 мл/мин, соответственно. Скорость движения диаграммной ленты 600 мм/ч.

2. Объекты хроматографирования: 1) метан (или бытовой газ), разбавленный азотом, величина дозы около 0.2 см³, 2) тестовые вещества (бензол, бутанол-1, пентанон-2, нитропропан, пиридин), 3) реперные n-алканы (при работе с 1-ой серией "неполярных" колонок - C₆ - C₈, при работе со 2-ой серией "полярных" колонок C₁₀ - C₁₄). Величина дозы < 0.1мкл индивидуального жидкого тестового вещества и реперного n-алкана или 1-2мкл паровоздушной смеси, отбираемой микрошприцем над поверхностью жидкости.

3. Выводят хроматограф на рекомендованный режим, убедившись в регистрации стабильного фонового сигнала детектора, в канал испарителя, связанный с 1-ой серией колонок, с помощью медицинского шприца вводят метан. После регистрации пика приступают к последовательному хроматогра-

фированию метана. Тестовых веществ и реперных n-алканов (в последовательности, обозначенной в табл.2), дозируя каждое из них сначала в первый канал испарителя (до получения не менее трех воспроизводимых по параметрам удерживания хроматограмм), затем - во второй канал. При этом всякий раз необходимо обеспечивать синхронность дозирования. Времена выхода пиков метана, тестовых веществ и реперных n-алканов, заносят в таблицу 2).

4. Обработка результатов. Из-за особенностей газовой схемы неисправленному времени удерживания вещества НФ первой колонки серии будет соответствовать время от момента дозирования до регистрации вершины первого пика на хроматограмме (отрезок ОК, рис.2). Неисправленному времени удерживания вещества НФ второй колонки будет отвечать разность времен удерживания второго и первого пиков на хроматограмме (отрезок КЛ, рис.2). Неисправленному времени удерживания вещества НФ третьей колонки будет отвечать разность времен удерживания третьего и второго пиков на хроматограмме (отрезок ЛМ, рис.2). За "мертвое" время каждой колонки серии принимают время удерживания метана, определяемое аналогичным образом (отрезки ОК, КЛ, ЛМ на рис.2). Исправленные времена удерживания тестовых веществ и реперных n-алканов вычисляют по формуле:

$$t_R^i = t_{R(CP)} - t_{0(CP)}$$

Величину константы b находят по разности:

$$b = \lg(t_{R(n+1)}^i) - \lg(t_{R(n)}^i) = \lg(t_{R(n)}^i) - \lg(t_{R(n-1)}^i).$$

Индексы удерживания рассчитывают по уравнению:

$$I = 100 \cdot \left[\frac{\lg(t_x - t_0) - \lg(t_z - t_0)}{\lg(t_{z+1} - t_0) - \lg(t_z - t_0)} + z \right]$$

Далее вычисляют дифференциальные молярные свободные энергии растворения ΔG , тестовых веществ для каждой из используемых НФ. Расчет проводят по уравнениям (2) и (3), используя экспериментально полученные величины I, b и приведенные в сноске к табл.2 значения удельных удерживаемых объемов. При обнаружении нелинейности зависимости (5) величину b следует определять из данных по удерживанию двух ближайших к i-ому веществу реперных n-алканов ($t_{R(n)}^i$, $t_{R(n-1)}^i$, $t_{R(n+1)}^i$). В этом случае уравнение (2) следует подставлять n и V_g , отвечающее одному из этих n-алканов. Далее, располагая значениями ΔG_i , по уравнению (4) находят селективности НФ в единицах $\delta(\Delta G_i)^{\phi_1, \phi_2}$. Полученные результаты представляют в форме таблицы (табл.3), куда заносят также найденные из величин индексов удерживания константы Мак-Рейнольдса (ΔI_{CP}). Сопоставляют собственные и литературные данные по полярности и селективности испытанных НФ и обсуждают причины возможных расхождений.

Таблица 1

Тестовые вещества, предложенные Горшайдером и Мак-Рейнольдсом, моделируемые ими группы соединений и соответствующие константы неподвижных фаз

| Роршайдер | | Мак-Рейнольдс | |
|-------------------------|-------------------|---|--|
| Тест-вещества Бензол | Константы НФ X | Группы соединений Ароматические углеводороды и непредельные соединения | Тип взаимодействия сорбт-сорбент π-комплексобразование |
| Этанол | Y | Спирты, первичные и вторичные амины, жирные кислоты (кроме перилла) | Образование водородной связи с электронодонорными группами НФ |
| Метилметилен | Z | Кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры (метилловые эфиры жирных кислот) | Донорно-акцепторное комплексобразование |
| Нитрометан | U | Нитро- и нитропроксиальдегиды, ароматические галогенпроизводные | Ориентационное, донорно-акцепторное комплексобразование |
| Пиридин | S | Третьичные амины, пиримидины и др. гетероциклические основания | Образование водородной связи с Н-донорами, донорно-акцепторное комплексобразование |
| | | | Бензол |
| | | | Бутанол-1 |
| | | | Пентанон-2 |
| | | | Нитропропан |
| | | | Пиридин |

$$X' = \frac{I_{\text{фаз}}^{\text{фаз}} - I_{\text{бензол}}^{\text{бензол}}}{100} \quad , \quad X' = I_{\text{бензол}}^{\text{фаз}} - I_{\text{бензол}}^{\text{бензол}}$$

$$Y = \frac{I_{\text{метилметил}}^{\text{фаз}} - I_{\text{метилметил}}^{\text{бензол}}}{100} \quad , \quad Y' = I_{\text{бензол}}^{\text{фаз}} - I_{\text{бензол}}^{\text{бензол}} \quad \text{и т.п.}$$

Таблица 2

Характеристики неполярных неполимерных фаз *

| Хроматографическое соединение | SE-30 | | | | | | Алисон-Л | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|----------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----|----------------|---------------------|--|
| | t_R^1 | $t_{R_1}^1$ | $t_{R_2}^1$ | $t_{R_3}^1$ | $t_{R_4}^1$ | $t_{R_5}^1$ | $- \Delta G_{ST_1}$ | $- \Delta G_1$ | t | t_{R_1} | t_{R_2} | t_{R_3} | t_{R_4} | t_{R_5} | t_{R_6} | $\lg t_R^1$ | t | $- \Delta G_1$ | $- \Delta G_{ST_2}$ | |
| Бензол | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Бутанол-1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Пентанол-2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Нитропропан | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Пиридин | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Метан | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| n-Гексан | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| n-Гептан | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| n-Октан | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

* Аналогичная по форме таблица составляется и для характеристики полярных НФ.

t_R - время удерживания пика, подстроичный индекс относится к номеру хроматограммы, надстроичный индекс отвечает i-ому номеру колонки в серии $t_R^i = t_R^{i+1} - t_R^i$; t_R^i - исправленное время удерживания.

Таблица 3

Сравнение селективности некоторых неполимерных фаз по величинам $\delta(\Delta G_1)^{SE-30}$ и по константам Мак-Рейнольдса, 120 °С

| $\delta(\Delta G_1)^{SE-30}$, кал/моль | | | Неполимерная фаза | | | ΔG_1 , кал/моль | | | |
|---|-----------|------------|-------------------|---------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|---------|
| Бензол | Бутанол-1 | Пентанол-2 | Нитрометан | Пиридин | Бензол | Бутанол-1 | Пентанол-2 | Нитрометан | Пиридин |
| | | | | | Алисон L | | | | |
| | | | | | Алисон M | | | | |
| | | | | | ПЭГ-600 | | | | |
| | | | | | ПЭГ-1000 | | | | |
| | | | | | Карбовакс 20М | | | | |
| | | | | | Дитиленгликоль-адипонат | | | | |
| | | | | | Трикрезилфосфат | | | | |

Определение величин удерживания, критериев разделения и селективности хроматографического процесса

Цель работы: Определить величины удерживания компонентов анализируемой смеси и их коэффициенты распределения в системе газ-носитель – неподвижная жидкость, рассчитать критерии разделения и селективности.

Краткое теоретическое введение

Скорость перемещения зоны анализируемого вещества (сорбата) вдоль сорбционного слоя и, следовательно, время пребывания ее в колонке определяется целым рядом взаимно влияющих факторов. Совокупность этих факторов можно разделить на три группы.

1. Коэффициент распределения сорбата в системе идеальный газ – неподвижная жидкость (для ГЖХ) или коэффициент адсорбции (для ГАХ), измеренные при фиксированной температуре, атмосферном давлении и весьма малой концентрации сорбата. Величина такого коэффициента распределения (или адсорбции) определяется только природой сорбата и неподвижной жидкости (адсорбента) при $T = \text{const}$.

$$\Gamma = \frac{C_{ж}}{C_{г}}; \quad K_1 = \frac{P}{x} = \gamma \cdot P^{\circ}; \quad \Gamma = \frac{C_{ж}}{C_{г}}$$

где $C_{ж}$, $C_{г}$ – концентрации сорбата в жидкой и газовой фазах соответственно; x – мольная доля сорбата в неподвижной жидкости; P – парциальное давление сорбата в газовой фазе; P° – давление насыщенного пара чистого сорбата; γ – коэффициент активности сорбата в растворе неподвижной жидкости (при предельном разбавлении); C_{*} – количество вещества, адсорбированного единицей поверхности (для ГАХ).

2. Факторы, сдвигающие фазовое равновесие: температура колонки, нелинейность изотермы сорбции, вызванная зависимостью коэффициента распределения (адсорбции) от концентрации сорбата, природа газа-носителя и давление в колонке, определяющие степень неидеальности газовой фазы (растворимость сорбата в газе, растворимость газа в жидкости); адсорбционные факторы в ГЖХ (адсорбция на поверхностях газ – жидкость, жидкость – твердый носитель, газ – твердый носитель), обусловленные влиянием природы и поверхности твердого носителя и степень пропитки его неподвижной жидкостью.

Влияние этих факторов учитывается путем экстраполяции величин удерживания к нулевой величине пробы, нулевому перепаду давления в колонке, бесконечно большому проценту пропитки и путем приведения к избранной температуре.

3. Факторы, не влияющие на величину коэффициента распределения, но определяющие время пребывания зоны сорбата в хроматографической колонке: количество сорбента в колонке, объем колонки, занимаемый газовой фазой (связанный с плотностью набивки), скорость газа-носителя, перепад давления вдоль колонки (строго говоря, последние два фактора оказывают определенное влияние на фазовое равновесие, однако, при обычных условиях этим можно пренебречь). Связь между удерживаемым объемом и коэффициентом распределения (адсорбции) выражается уравнениями:

$$V_R^* = L \cdot S \cdot \Gamma_0; \quad V_N = L \cdot S \cdot \Gamma_{\text{ж}} \cdot \alpha_1 = W_{\text{ж}} \cdot \Gamma; \quad V_M = \frac{22420}{K}$$

где V_R , V_N и V_M – исправленный, эффективный и молярный удерживаемые объемы соответственно; L и S – длина и сечение колонки; α_1 – доля объема колонки, занятая неподвижной фазой; $W_{\text{ж}}$ – объем неподвижной жидкости в колонке (для ГАХ $W_{\text{ж}}$ заменяется на истинный объем, занимаемый частицами сорбента); Γ_0 и Γ – общий и истинный коэффициенты Генри. Используемые в хроматографии величины удерживания могут быть разделены на первичные, исправленные, относительные, интерполяционные и экстраполированные абсолютные, относительные и интерполяционные.

Порядок выполнения работы

1. Анализ смеси веществ (n -парафинов и n -спиртов). Проба, содержащая четыре – пять веществ, приготавливается в отдельном пузырьке с примерно одинаковым объемным содержанием компонентов. Анализ проводят на хроматографе Цвет 100 с пламенно-ионизационным детектором. Объем пробы не более 0.5 мкл. Температура колонки 120-150°C. Температура испарителя 180-200°C. Газ-носитель – азот. Каждая группа проводит анализ на своей колонке, изготовленной в работе 1, при давлении на входе в колонку

$P_{\text{вх}}$, соответствующем $V_{\alpha(\text{онс})}^*$ (см. работу № 2).

2. Определение величин удерживания.

2.1. Проводят 2-3 анализа пробы. По результатам анализа определяют время удерживания t_R и ширину пиков анализируемых компонентов на половине высоты $\mu_{0.5}$.

2.2. Время удерживания несорбирующегося газа определяют по уравнению

$$t_0 = \frac{L \cdot S}{V_{\alpha(\text{онс})}} \cdot \alpha_{\text{ср}}$$

где $\alpha_{\text{г}}$ – доля объема колонки, занимаемая газом-носителем (см. работу 2),

L и S – длина и сечение колонки. $V_{\alpha(\text{опсг})}^*$ – оптимальная исправленная скорость газа-носителя.

2.3. Расчет величин удерживания по данным п.п. 2.1. и 2.2.

2.3.1. Приведенные величины удерживания

$$t'_{R_i} = t_{R_i} - t_0;$$

$$V'_{R_i} = t'_{R_i} \cdot V_{\alpha(\text{опсг})};$$

$$V_{\alpha(\text{опсг})} = \frac{V_{\alpha(\text{опсг})}^*}{j};$$

$V'_{R_i} = V_{R_i} - V_0$ – приведенный объем удерживания,

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_{\text{вх}}}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_{\text{вх}}}{P_0} \right)^3 - 1} - \text{фактор градиента давления.}$$

V_{R_i} – объем удерживания,

V_0 – газовый объем.

2.3.2. Исправленные величины удерживания

$$t'_R = t_R \cdot j,$$

$$V'_R = t'_R \cdot V_{\alpha(\text{опсг})}.$$

2.3.3. Эффективные величины удерживания

$$t'_N = t'_R \cdot j,$$

$$V'_N = t'_R \cdot V_{\alpha(\text{опсг})}^*$$

2.3.4. Абсолютные величины удерживания

Удельный удерживаемый объем V'_g (см³/г):

$$V'_g = \frac{V'_N}{g} = \frac{\Gamma}{\rho}$$

Абсолютный удельный удерживаемый объем V_g (см³/г):

$$V_g = V'_g \cdot \frac{27315}{T} = \frac{V'_N}{g} \cdot \frac{27315}{T}$$

Мольный удерживаемый объем V_M^T :

$$V_M^T = \frac{V_N}{N} = V_g^T \cdot M$$

Абсолютный мольный удерживаемый объем:

$$V_{M_1} = \frac{V_N}{N} \cdot \frac{273.15}{T} = \frac{22420}{K_1} = \frac{22420}{\gamma \cdot P^o}$$

Мольное удерживание V_{MM} (моль газа-носителя/моль неподвижной фазы):

$$V_{MM_1} = \frac{V_{M_1}}{22420} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{\gamma \cdot P^o}$$

Объемный удерживаемый объем V_V^T :

$$V_V^T = \frac{V_N}{W_{ж}} = V_g^T \cdot \rho = \Gamma$$

Абсолютный объемный удерживаемый объем V_V :

$$V_V = \frac{V_N}{W_{ж}} \cdot \frac{273.15}{T} = V_g \cdot \rho$$

где Γ – истинный коэффициент Генри; g – масса неподвижной жидкой фазы в колонке; $W_{ж}$ – объем НФ; ρ – плотность НФ при температуре колонки T ; N –

число молей НФ в колонке $K_1 = \frac{P}{x} = \gamma \cdot P^o$ – коэффициент распределения; P –

парциальное давление сорбата над раствором с мольной долей x ; γ – коэффициент активности сорбата в растворе; P^o – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T . Размерность мольного удерживания – [моль газа-носителя/моль НФ].

2.3.5. Относительные величины удерживания.

Относительное удерживание

$$r = \frac{t'_{Ri}}{t'_{R(cm)}} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{(cm)}} = \frac{\gamma_{(cm)} P_{(cm)}}{\gamma_i \cdot P_i}$$

Обозначения i и $ст$ относятся к i -му компоненту анализируемой смеси и стандартному веществу сравнения, в качестве которого используют компонент пробы (n -парафин), имеющий среднее время удерживания относительно других компонентов пробы. Логарифмирование приводит к выражению:

$$\lg r = \lg \frac{P_{i(см)}}{P_i} + \lg \frac{Y_{(см)}}{\gamma_i} \quad \text{или} \quad RT \lg r = \Delta G_i^* - \Delta G_{i(см)}^* = \delta(\Delta G_i^*)$$

где $\delta(\Delta G_i^*)$ – разность термодинамических потенциалов десорбции i -го вещества и стандарта. Из данного соотношения вытекает возможность определения термодинамических характеристик сорбатов на основе значений относительного удерживания и соответствующей характеристики стандарта, если последняя имеется в справочной литературе или определена независимым методом.

Одним из видов относительных величин удерживания считают отношение приведенного времени удерживания сорбата к времени удерживания несорбирующегося газа. Эта величина представляет собой отношение сорбционных емкостей фаз (частный коэффициент Генри):

$$\Gamma^i = \Gamma \cdot \frac{x_i}{x} = \frac{t_R^i}{t_0}$$

2.3.6. Интерполяционные величины удерживания.

Логарифмический индекс удерживания (индекс Ковача) и линейный индекс удерживания для каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам:

$$I = 100 \cdot \left[\frac{\lg(t_x - t_0) - \lg(t_z - t_0)}{\lg(t_{z+1} - t_0) - \lg(t_z - t_0)} + z \right]$$

$$J = \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z$$

где t_z, t_{z+1} – времена удерживания n -парафинов с числом углеродных атомов в молекулах z и $z+1$; t_x – время удерживания i -го компонента, причем $t_z < t_x < t_{z+1}$, t_0 – время удерживания несорбирующегося компонента.

Универсальный индекс удерживания характеризует положение максимума пика сорбата в промежутке между пиками гипотетических стандартов с фиксированными значениями сорбционных характеристик и содержит информацию о сорбционной емкости неподвижной фазы. используются стандарты, для которых

$$V_{g(N)} = 2^{N-1}$$

где N – номер гипотетического стандарта, т.е.

$$\frac{V_{g(N+1)}}{V_{g(N)}} = \frac{t'_{R(N+1)}}{t'_{R(N)}} = 2,$$

где $t'_{R(N)} = \frac{V_{g(N)} \cdot g \cdot T}{V_{g(\text{обс})} \cdot 273.15}$ - приведенное время удерживания N-ого гипотетического стандарта. Зная $t'_{R(N)}$, $t'_{R(N+1)}$, t'_R ($t'_{R(N+1)} > t'_R > t'_{R(N)}$), можно вычислить универсальный индекс удерживания I_U :

$$I_U = 100 \cdot \left[\frac{\lg t'_R - \lg t'_{R(N)}}{\lg t'_{R(N+1)} - \lg t'_{R(N)}} + N \right]$$

2.4. Расчет критериев разделения.

2.4.1. Степень разделения

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{\mu_{0.5_1} + \mu_{0.5_2}}$$

Обозначения 1 и 2 относятся к наилучшим образом разделяемой паре компонентов.

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2}$$

где h_2 - высота меньшего пика, h_{\min} - высота минимума между не полностью разделенными пиками.

2.5. Критерии селективности.

2.5.1. Критерий, характеризующий селективность колонки

$$K_C = \frac{2 \cdot (t_{R_2} - t_{R_1})}{t_{R_2} + t_{R_1}} = \frac{2 \cdot (\Gamma_{0_2} - \Gamma_{0_1})}{\Gamma_{0_2} + \Gamma_{0_1}}$$

2.5.2. Критерий селективности неподвижной жидкой фазы

$$k_C = \frac{2 \cdot (t'_{R_2} - t'_{R_1})}{t'_{R_2} + t'_{R_1}} = \frac{2 \cdot (\Gamma_2 - \Gamma_1)}{\Gamma_2 + \Gamma_1}$$

2.6. Критерий равномерности

$$\bar{\Delta} = \frac{n_K \cdot \tau_n \cdot R_{эф}}{t}$$

где n_K – число пиков на хроматограмме, τ_n – основание наиболее узкого пика, $R_{эф}$ – относится к наихудшим образом разделяемой паре, t – продолжительность анализа.

2.7. Критерий быстродействия

$$\lambda = \frac{n_K \cdot R_{эф}^2}{t}$$

3. Величины удерживания и коэффициенты распределения Γ , Γ_0 и Γ^V , рассчитанные в п. 2.3. для каждого компонента, свести в таблицу.

4. Показать связь критериев разделения и селективности с критерием быстродействия и эффективностью колонки. Объяснить смысл величины R^2/t .

Вопросы для отчета по работе

1. Коэффициент распределения сорбата в системе газ-носитель – сорбент. Общий, частный, истинный коэффициенты Генри. Коэффициенты распределения в газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии. Влияние различных факторов на коэффициент распределения: температура, давление, нелинейность изотермы сорбции, природа газа-носителя, адсорбционные явления в газо-жидкостной хроматографии, количество неподвижной жидкости на твердом носителе.

2. Величины удерживания. Первичные, исправленные, абсолютные, относительные, интерполяционные и экстраполированные абсолютные, относительные и интерполяционные величины удерживания. Соотношения для расчета исправленных величин удерживания. (Приведенные, собственно исправленные и эффективные величины удерживания). Основные различия в величинах удерживания. Влияние различных факторов на величины удерживания: величина объема колонки, занятого газом ("мертвый объем" колонки); фактор градиента давления; количество сорбента; расход подвижной фазы (скорость газа-носителя), температура. Оценка точности определения абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания.

3. Критерии разделения и селективности. Степень разделения, коэффициент селективности колонки и коэффициент селективности неподвижной фазы. Зависимость степени разделения от селективности, эффективности и времени анализа (наиболее сорбируемый компонент) для случая разделения двухкомпонентной смеси. Критерии разделения многокомпонентной смеси: критерий равномерности, критерий быстродействия. Оценка качества и скорости хроматографического разделения многокомпонентных смесей. Зависимость критерия быстродействия от селективности, эффективности и сорбционной емкости.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 17-22, 35-37, 39, 52-64, 69-70, 73-77, 99-100, 133-138.
2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. с. 14-19, 41-49, 53-56, 109-111, 116-119.

Качественный хроматографический анализ

Цель работы: Провести групповую и индивидуальную идентификацию компонентов смеси, содержащей спирты и углеводороды.

Краткое теоретическое введение

Хроматография является мощным и универсальным методом индивидуальной и групповой идентификации компонентов сложных смесей. Основой для получения необходимой для анализа информации является хроматографический спектр, одной из составляющих которого считают спектр удерживания (сорбционный спектр), определяющий появление хроматографических сигналов. Спектр удерживания анализируемой смеси – это обычная хроматограмма или совокупность величин удерживания компонентов. При этом каждому компоненту отвечает единичный спектр, т.е. его величина удерживания, которая далеко не всегда обеспечивает однозначную идентификацию, поскольку в смеси возможно присутствие нескольких веществ с близкими сорбционными свойствами. Для качественного анализа часто целесообразно использовать многоэлементный хроматографический спектр сорбата, т.е. совокупность его величин удерживания на колонках с сорбентами разной химической природы. Такие спектры позволяют провести групповую идентификацию, используя характерные для отдельных групп сорбатов тенденции изменения удерживания в зависимости от их сорбционных свойств.

Индивидуальная хроматографическая идентификация может быть осуществлена с помощью установления взаимно однозначного соответствия между величинами удерживания, полученными в разных условиях и молекулярной структурой исследуемого сорбата путем сравнения экспериментальных данных с величинами удерживания эталонов, компонентов эталонных смесей или с табличными данными, содержащимися в справочниках или ЭВМ-банках, а также с помощью использования зависимостей, связывающих величины удерживания сорбатов со значениями их физико-химических характеристик и условиями опыта.

Для качественного хроматографического анализа наибольшее применение получили интерполяционные величины удерживания (логарифмические или линейные индексы удерживания). Так для групповой идентификации применяют многоэлементный хроматографический спектр

$$(\Delta I_{1,2})_N = I_2 - I_1$$

где I_1 и I_2 - индексы удерживания исследуемого вещества, принадлежащего к группе N, на неполярной и полярной фазах соответственно; $(\Delta I_{1,2})_N$ - разность индексов удерживания, которая практически постоянна для веществ с определенной функциональной группой (в пределах ± 50 единиц индекса для данной группы сорбатов).

Таким образом, определенное значение $\Delta I_{1,2}$ для данного сорбата свидетельствует о его принадлежности к определенному классу соединений. Поскольку области значений ΔI для различных классов сорбатов могут перекрываться, надежная идентификация обеспечивается при сопоставлении нескольких величин ΔI . На рис. 1 представлен фрагмент многоэлементного спектра сорбатов.

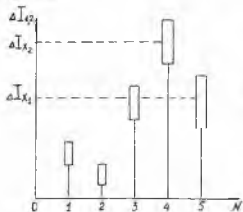


Рис. 1. Многоэлементный хроматографический спектр сорбат X₁: N=3 или N=5 сорбат X₂: N=4

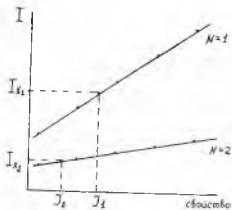


Рис. 2. Индивидуальная идентификация на основе корреляций "индекс-свойство" сорбат X₁: N=1 - свойство J₁ сорбат X₂: N=2 - свойство J₂

Индивидуальная идентификация проводится на основе 1) корреляций индексов удерживания со строением молекул (числом углеродных атомов в молекулах гомологов, p_c или физико-химическими свойствами (температурами кипения, молекулярными массами и т.п.); 2) анализа в одинаковых условиях эталонной смеси и смеси неизвестного состава (основание для идентификации – равенство величин удерживания соответствующих компонентов, для повышения точности используют относительные и интерполяционные величины удерживания); 3) анализа смеси без добавки и с добавкой какого-либо вещества (основание для идентификации – увеличение высоты соответствующего пика без его расширения); 4) использование литературных значений величин удерживания (основание для идентификации – совпадение экспериментальных и литературных значений).

На рис. 2 представлены корреляционные зависимости "индекс удерживание-свойство"

Порядок выполнения работы

1. Анализ смеси.

1.1. Смесь содержит четыре-пять компонентов (спирты и углеводороды). Каждая группа получает свою смесь в отдельном пузырьке у лаборанта непосредственно перед выполнением работы.

1.2. Анализ смеси проводят на хроматографе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором. Температура колонки 120–150°C, испарителя 180–200°C, газ-носитель – азот, расход газа-носителя устанавливают равным

$V_{a(онсг)}$ (см. работы № 2 и № 5).

1.3. Проводят по два – три анализа смеси последовательно на двух колонках, одна из которых содержит полярную, а другая – неполярную неподвижные жидкие фазы. Устанавливают соответствующие значения $V_{a(онсг)}$ для каждой колонки. По результатам анализа определяют времена удерживания анализируемых компонентов.

1.4. На этих колонках при тех же условиях анализируют смесь парафинов и определяют время удерживания каждого парафина для расчета индексов удерживания (см. работу 3.)

1.5. Для каждого компонента анализируемой смеси вычислить логарифмический, линейный и универсальный индексы удерживания

$$I_{j(i)} = 100 \left[\frac{\lg(t_{R_j} - t_0) - \lg(t_{R_{j+1}} - t_0)}{\lg(t_{R_{j+1}} - t_0) - \lg(t_{R_j} - t_0)} + Z \right]$$

$$J_{j(i)} = \frac{t_{R_j} - t_{R_{j+1}}}{t_{R_{j+1}} - t_{R_j}} + Z$$

$$I_{n_{j(i)}} = 100 \left[\frac{\lg(t_{R_j} - t_0) - \lg t'_{R_s}}{\lg t'_{R_{s+1}} - \lg t'_{R_s}} + N \right]$$

$j = 1$ - колонка с неполярной НФ

$j = 2$ - колонка с полярной НФ.

2. Групповая идентификация.

2.1. Для каждого компонента исследуемой смеси определяются разности индексов:

$$(\Delta I_{1,2})_i = I_{2(i)} - I_{1(i)}$$

$$(\Delta J_{1,2})_i = J_{2(i)} - J_{1(i)}$$

$$(\Delta I_{n-1,2})_i = I_{n-2(i)} - I_{n-1(i)}$$

Если для данного компонента смеси $\Delta I > 0$, то его групповая принадлежность - спирты, если $\Delta I = 0$ - углеводороды.

Порядок выхода исследуемых компонентов на колонках 1 и 2 определяют сравнением вычисленных значений $C_j^{p\text{ вых}}$ для этих колонок.

$$C_{j(i)}^{p\text{ вых}} = \frac{\overline{Q}_{i,j}}{\sum_{i=1}^N \overline{Q}_{i,j}}$$

где $\overline{Q}_{i,j}$ - площадь хроматографического пика i -го компонента на j -й колонке (среднее из p анализов); N - число компонентов на хроматограмме.

2.2. Результаты анализа и расчетов занести в таблицу.

Таблица 1

| Вещества | | | I ₁ | I ₂ | J ₁ | J ₂ | I _{n1} | I _{n2} | ΔI _{1,2} | ΔI ₁ | ΔI _{n-1,2} | Групповая принадлежность |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|---------------------|--------------------------|
| | Колонка 1 (НФ...) | Колонка 2 (НФ...) | | | | | | | | | | |
| Стандарты n-парафины | + | + | | | | | | | | | | |
| | + | + | | | | | | | | | | |
| | + | + | | | | | | | | | | |
| | + | + | | | | | | | | | | |
| Компоненты анализируемой смеси | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Гипотетические N-стандарты | + | + | | | | | | | | | | |
| | + | + | | | | | | | | | | |
| | + | + | | | | | | | | | | |
| | + | + | | | | | | | | | | |

3. Индивидуальная идентификация.

3.1. Для индивидуальной идентификации необходимо построить графики зависимости какой-либо величины удерживания (например, I_u) для n-спиртов и n-парафинов от числа атомов углерода в молекуле (n_c) и температуры кипения ($T_{кип}$). Значения температур кипения сорбатов взять из справочни-

ка. Недостающие данные для расчета I_u на колонках с полярной и неполярной НФ получить, проанализировав смеси *n*-спиртов и *n*-парафинов.

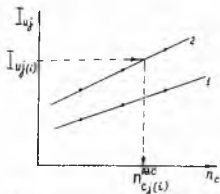


Рис. 3. Зависимость универсального индекса удерживания от числа атомов углерода в молекуле сорбата
1 - *n*-парафины; 2 - *n*-спирты

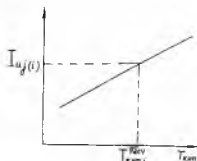


Рис. 4. Зависимость универсального индекса удерживания от температуры кипения

Зная величину индекса удерживания I_u каждого компонента анализируемой смеси на данной НФ и его групповую принадлежность, определяют $n_{c_{групп}}^{rac}$.

Если $n_{c_{групп}}^{rac}$ близко к какому-либо целому числу, то данный компонент либо *n*-спирт, либо *n*-парафин, т.е. молекула сорбата имеет линейное строение. Если величина $n_{c_{групп}}^{rac}$ дробная, то это указывает на то, что молекула сорбата имеет разветвленное или циклическое строение. Для окончательной идентификации определяют $T_{кип}^{rac}$. Данный компонент будет соответствовать веществу, для которого $T_{кип}^{групп} \approx T_{кип}^{rac}$.

3.3. Результаты расчетов занести в таблицу.

Таблица 2

| | $I_{uj(i)}$ | $I_{uj(i)}$ | $n_{c(i)}$ | $n_{c(i)}$ | $T_{кип(i)}$ | $T_{кип(i)}$ | Претенденты |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------------|--------------|-------------|
| Компонент 1 | | | | | | | |
| Компонент 2 | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Компонент N | | | | | | | |

- Привести все возможные варианты идентификации, если никакому из них нельзя отдать предпочтение. Указать для каждого претендента $T_{кип}^{справ}$ - справочное значение температуры кипения

Вопросы для отчета по работе

1. Методы качественного хроматографического анализа, их достоинства, недостатки и области применения. Реакционная хроматография, хромато-спектральные методы, использование селективных детекторов, методики удаления и превращения пиков, пиролизическая газовая хроматография, определение элементного состава веществ.
2. Групповая и индивидуальная идентификация. Анализ смесей известного состава, известного происхождения и неизвестного состава.
3. Информативность хроматографического спектра. Единичные, бинарные и многомерные хроматографические спектры сорбатов. Анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью. Схемы анализа с переключением колонок.
4. Точность определения удерживания. Условия достоверной идентификации с учетом погрешности определения времени удерживания.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 179-197.
2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. С. 40-68.

Идентификация анализируемых веществ с использованием многоколоночного модуля

Цель работы: Провести и групповую и индивидуальную идентификацию анализируемых веществ по хроматографическим спектрам удерживания, полученным с использованием многоколоночного модуля.

Краткое теоретическое введение

Хроматографический спектр удерживания (сорбционный спектр) представляет совокупность аналитических сигналов, характеризующих связь структуры сорбата с природой неподвижной фазы. При этом для идентификации вещества необходимо установление взаимно-однозначного соотношения между:

- хроматографическими характеристиками исследуемого вещества и образца сравнения;
- данными, рассчитанными на основе корреляций либо взятыми из литературных источников.

В данной работе для получения хроматографического спектра удерживания сорбатов используют многоколоночный модуль, в основу конструкции которого положена идея получения расширенной хроматографической информации за один цикл анализа. Модуль представляет собой систему нескольких последовательно соединенных колонок, заполненных сорбентами различной полярности. После каждой колонки часть потока элюента с пробой отводится к детектирующей системе через микрокапилляр (рис. 1).

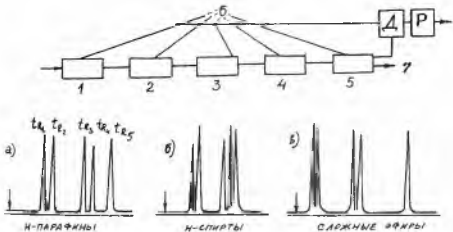


Рис. 1. Идентифицирующий модуль:

1-5 - система колонок, 6 - капилляры, 7 - сброс, Д - детектор, Р - регистратор.

В качестве основы многоэлементного хроматографического спектра используют величину относительного удерживания сорбата ρ , которая характеризует отношение приведенного удерживания вещества на одной колонке к приведенному удерживанию этого вещества многоколоночным модулем в целом. Проведение измерений за один цикл хроматографирования позволяет существенно уменьшить погрешность определения относительного удерживания, так как времена удерживания определяются в идентичных экспериментальных условиях (температура колонки, длительность ввода пробы, размер пробы, расход газа-носителя и т.д.).

Расчет относительного удерживания сорбата для многоколоночного модуля

Исходные данные для расчета:

t_{R_1} - время удерживания компонента одной колонкой;

t_{R_2} - время удерживания компонента двумя колонками;

t_{R_3} - время удерживания компонента тремя колонками;

t_{R_4} - время удерживания компонента четырьмя колонками;

t_{R_5} - время удерживания компонента пятью колонками или общее время

удерживания компонента многоколоночным модулем.

Время удерживания на любой колонке, кроме первой, определяют по формуле

$$\Delta t_{R_i} = t_{R_i} - t_{R_{(i-1)}} \quad (1),$$

где t_{R_i} - время удерживания компонента i -колонками;

Δt_{R_i} - время удерживания компонента на i -й колонке;

$t_{R_{(i-1)}}$ - время удерживания компонента $(i-1)$ колонками; i - номер интересующей колонки.

Аналогично рассчитываются время удерживания несорбирующегося газа (например, метана) на любой колонке:

$$\Delta t_{0_i} = t_{0_i} - t_{0_{(i-1)}} \quad (2).$$

Приведенное время удерживания исследуемого компонента на i -й колонке t'_{R_i} рассчитывают по формуле

$$t'_{R_i} = \Delta t_{R_i} - \Delta t_{0_i} \quad (3).$$

Относительное удерживание сорбата для многоколоночного модуля ρ рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{t'_R}{\sum_{i=1}^{i=5} t'_R} \quad (4)$$

где t'_R - приведенное время удерживания компонента на i -й колонке;

$\sum_{i=1}^{i=5} t'_R$ - сумма приведенных времен удерживания компонента многоколоночным модулем в целом на пяти колонках ($i=5$).

Колонки модуля выполнены в виде трубок из нержавеющей стали длиной 100 см и внутренним диаметром 0,3 см.

Количество неподвижной фазы на твердом носителе зернением 0,1+0,16 мм составляет 15 % масс.

Колонка № 1 содержит неподвижную фазу 1,2,3-трис(β-цианэтокси)пропан; колонка № 2 - ПЭГ - 20 м; колонка № 3 - пентафениловый эфир (5Ф4Э); колонка № 4 - трифторпропил (50 %) метилсилоксановое масло (QF-1); № 5 - аниезон L.

В таблице 1 приведены в качестве иллюстрации значения ρ_i для некоторых веществ.

Таблица 1
Относительное удерживание некоторых веществ на пятиколоночном модуле, рассчитанное по формуле (4)

| Сорбаты | ρ_1 | ρ_2 | ρ_3 | ρ_4 | ρ_5 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Н-нонан | 0,059 | 0,073 | 0,259 | 0,107 | 0,502 |
| Н-октанол | 0,280 | 0,278 | 0,230 | 0,059 | 0,152 |
| Дибутиловый эфир | 0,003 | 0,042 | 0,405 | 0,122 | 0,429 |

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что совокупность величин ρ_i для каждого вещества сугубо индивидуальна.

Для групповой и индивидуальной идентификации исследуемых веществ возможны следующие варианты использования величин ρ_i :

1. Сравнение численных значений ρ_i , определенных для исследуемых веществ, с экспериментально определенными ρ_i эталонов (см. приложение).

2. Использование графического представления величин ρ_i для идентификации соединений различных классов. По оси ординат откладывают ρ_i , а

по оси абсцисс - наименование классов или групп различных соединений (рис.2).

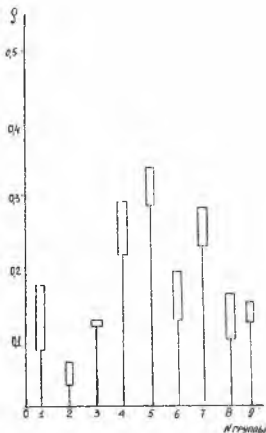


Рис. 2. Хроматографический спектр для групповой и индивидуальной идентификации различных классов на неподвижной фазе QF-1:

- 1 - n-алканы, 2 - алканолы-1, 3 - арены,
- 4 - сложные эфиры, 5 - кетоны,
- 6 - изоалканолы-1, 7 - изонитрилы,
- 8 - алкилхлориды, 9 - кислоты

Из пяти таких графиков для каждой колонки модуля возможна достаточно надежная групповая идентификация, так как высота и расположение столбика для каждой группы (класса) соединений сугубо индивидуальна и зависит от межмолекулярного взаимодействия сорбата и сорбента в колонках.

Идентификация на основе хроматографического ρ -спектра имеет ряд существенных преимуществ:

- получение максимальной информации для идентификации за один цикл хроматографирования;
- отпадает необходимость введения в анализируемую смесь дополнительно стандартных веществ сравнения;
- существенно сокращается время анализа за счет того, что процедура идентификации сводится к определению времени удерживания компонента и элементарным арифметическим действиям;
- простота расчета величины ρ .

Величина ρ для колонок модуля может быть определена не только экспериментально по хроматографированию эталонов, но и расчетно с исполь-

зованием литературных данных по удельным удерживаемым объемам V_g и логарифмическим индексам Ковача I .

$$\rho_{(V_g)} = \frac{V_g}{\sum_{i=1}^{n-5} V_g}, \quad \rho_{(I)} = \frac{I'_R}{\sum_{i=1}^{n-5} I'_R}, \quad (5)$$

где I'_R определяют по известной зависимости для каждой колонки

$\lg I'_R = a + bI$, где a и b - градуировочные коэффициенты для гомологического ряда n -парафинов.

Порядок выполнения работы

1. Анализ неидентифицированного вещества.

1.1. Исследуемое вещество хроматографируют на многоколоночном модуле, содержащем пять колонок с сорбентами различной полярности (см. рис. 1) и установленном в термостате колонок хроматографа типа "Цвет" с пламенно-ионизационным детектором или детектором по теплопроводности. Габаритные размеры колонок и сорбенты описаны в разделе "Краткое теоретическое введение". Температура колонок 120°C. Температура испарителя 180°C, газ-носитель - азот. Расход газа-носителя соответствует $V_{a(\text{онсг})}$. Объем вводимой пробы не более 0,5 мкл.

1.2. Определение времени удерживания несорбирующегося газа.

1.2.1. При использовании пламенно-ионизационного детектора в многоколоночный модуль дозируют метан (объем дозы не более 1,0 см³). Расчет t_0 проводят по формуле (2).

Допускается графический метод расчета t_0 по результатам хроматографирования не менее четырех-пяти соседних гомологов, например, n -парафинов с использованием известной корреляционной зависимости

$\lg I'_R = a + bn_c$, где n_c - число углеродных атомов в молекуле гомологов (n -парафинов); I'_R - приведенное время их удерживания (см. лабораторную работу № 2).

1.2.2. При использовании детектора по теплопроводности в модуль дозируют инертный газ, отличающийся по своим свойствам от газа-носителя. Объем вводимой пробы и расчет t_0 в соответствии с п. 1.2.1.

1.3. Исследуемое вещество для групповой и индивидуальной идентификации выдается каждому студенту. Проводят не менее трех анализов на моду-

ле, по результатам которых измеряют средние значения времен удерживания вещества $t_{R_s} - t_{R_0}$ для каждой колонки согласно формуле (1).

Приведенное время удерживания на колонках модуля рассчитывают по формуле (3), а относительное удерживание вещества для многоколоночного модуля ρ по формуле (4).

2. Используя справочные данные по величинам ρ для пятиколоночного модуля (см. Приложение), строят пять графиков хроматографических спектров ρ аналогично рис. 2 для каждой колонки: 1 - n-алканы; 2 - алкилбензолы; 3 - алканола-1; 4 - изоалканола; 5 - кетоны; 6 - эфиры.

3. Значения ρ для исследуемого вещества откладывают на графиках по совокупности данных определяют групповую принадлежность.

4. Индивидуальную идентификацию осуществляют методом сравнения численных значений ρ исследуемого вещества со справочными значениями ρ для данной группы или класса соединений.

Вопросы для отчета по работе

1. Различные методы групповой и индивидуальной идентификации хроматографируемых веществ. Их преимущества и недостатки.

2. Информативность хроматографического спектра. Единичные, бинарные и многомерные спектры сорбатов. Анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью. Схемы анализа с переключением колонок.

3. Отличительные особенности идентификации на основе хроматографического ρ -спектра. Экспериментальные и расчетные методы определения ρ .

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 179-197.

2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СамГУ, 1993. С. 40-68.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 3 |
| Работа 1. Подготовка сорбента и заполнение хроматографических насадочных колонок | 4 |
| Работа 2. Определение эффективности колонки и времени удерживания несорбирующегося газа | 9 |
| Работа 3. Определение элюционных характеристик | 16 |
| Работа 4. Изучение влияния природы неподвижной фазы на удерживание веществ | 25 |
| Работа 5. Определение величин удерживания, критериев разделения и селективности хроматографического процесса | 31 |
| Работа 6. Качественный хроматографический анализ | 39 |
| Работа 7. Идентификация анализируемых веществ с использованием многоколоночного модуля | 45 |