

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»**

**Дзержинский филиал**

**Л.А. Демина  
Н.Я. Супрядкина**

**КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано Объединённой методической комиссией Института открытого образования и филиалов университета для слушателей, обучающихся по образовательной программе повышения квалификации «Хроматография и наладка хроматографической аппаратуры»

Дзержинск  
2017

УДК 543.544  
ББК 24.46  
Д30

Д30 Качественный газохроматографический анализ. Авторы: Демина Л.А., Супрядкина Н.Я., Учебно-методическое пособие. – Дзержинск: ННГУ, 2017. – 16 с.

Рецензент: начальник аналитической лаборатории МБУ «Инженерно-экологическая служба г. Дзержинска» О.Г.Солодухина

В настоящем пособии изложены теоретические основы, методы и приемы качественной идентификации различных анализируемых веществ методом газовой хроматографии. Приведены конкретные приемы качественного анализа в виде лабораторных работ.

Учебно-методическое пособие предназначено для слушателей курсов подготовки и переподготовки кадров, а также для лаборантов, инженеров, научных сотрудников для приобретения навыков практического выполнения качественного газохроматографического анализа.

Ответственный за выпуск:

Председатель Объединённой методической комиссии Института открытого образования и филиалов университета, к.т.н., доцент Назарова Н.Е.

УДК 543.544  
ББК 24.46

© Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет и.м. Н.И. Лобачевского, 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Типы аналитических задач в качественном газохроматографическом анализе.....	4
2. Параметры удерживания.....	4
3. Дополнительные методы идентификации, используемые в качественном газохроматографическом анализе.....	11
Лабораторная работа № 1 «Идентификация смеси предполагаемого состава по параметрам удерживания».....	12
Лабораторная работа № 2 «Идентификация пробы сложного состава методом «отпечатки пальцев»».....	13
Вопросы для самоконтроля.....	14
Список рекомендуемых источников .....	15

## **1. Типы аналитических задач в качественном газохроматографическом анализе**

Перед выполнением качественного анализа аналитик должен учесть сложность и характер поставленной задачи, узнать предварительную информацию о возможном составе пробы, учесть накопленный опыт при решении аналитических задач и уровень инструментальной оснащённости лаборатории.

Перед аналитиком могут стоять следующие задачи:

- а) проанализировать смесь, состав которой полностью известен. Записать хроматограмму, получить индивидуальные сигналы и установить, какому конкретному соединению принадлежит каждый пик на хроматограмме;
- б) провести анализ смеси известного происхождения. Необходимо собрать как можно больше сведений по предполагаемому составу смеси, это поможет успешно и быстро сделать анализ;
- в) Провести анализ смеси неизвестного происхождения. Решение задачи этого типа только хроматографическим методом представляет большую сложность. Наряду с хроматографическими приемами идентификации используются дополнительные методы.

## **2. Параметры удерживания**

Исходными экспериментальными данными, с помощью которых выполняется качественный газохроматографический анализ при условии постоянства температуры и расхода газа-носителя, являются параметры удерживания [1].

Их можно разделить на несколько групп.

### **2.1. Первичные параметры**

- а) полное время удерживания - это время  $t_R$ , прошедшее от момента ввода пробы до выхода максимума концентрации вещества, т.е до вершины пика ( рис.1);
- б) полный объем удерживания (удерживаемый объем)  $V_R$ ,

$$V_R = t_R * F_c , \quad \text{где } F_c - \text{объемная скорость газа-носителя.}$$

Это объем газа-носителя, прошедший от момента ввода пробы до выхода максимума концентрации вещества. При работе с компьютером его значения снимаются из заставки режима хроматографа в строке «Измеренное».

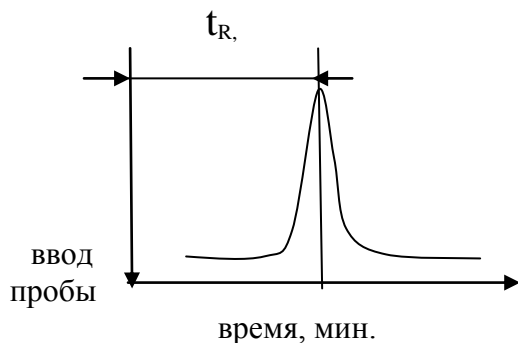


Рис. 1 Определение времени удерживания.

Эти параметры являются качественной характеристикой анализируемого вещества в данных конкретных условиях. Ими можно пользоваться для выполнения качественного анализа в строго заданных условиях на одном и том же приборе. Так как указанные параметры ничего не говорят о структуре вещества, поэтому исследователь должен знать (или предполагать) какое соединение он ищет в исследуемой пробе, затем взять чистый эталонный образец ожидаемого соединения, прохроматографировать и получить данные  $t_R$  или  $V_R$  для него.

Создав базу данных (времени удерживания, объема удерживания) ожидаемых компонентов, хроматографируют исследуемую смесь.

Если какой-либо пик в исследуемой смеси имеет такой же параметр  $t_R$  или  $V_R$ , как у эталонного образца, значит он соответствует этому соединению. Этот метод называется методом сравнения.

Нужно помнить, что на вышеуказанные параметры влияют следующие факторы:

- а) свойства и количество неподвижной фазы (адсорбента в газоадсорбционной хроматографии и сорбента в газожидкостной), причем в газожидкостной хроматографии влияет отдельно и неподвижная жидкая фаза, и твердый носитель;
- б) температура колонки и скорость газа-носителя;
- в) конструктивные особенности используемой аппаратуры;

г) перепад давления газа-носителя на входе и выходе колонки.

Если анализируемые вещества удерживаются в колонке достаточно долго, вышеперечисленные факторы приводят к плохой воспроизводимости первичных параметров удерживания в параллельных опытах, поэтому можно воспользоваться другим приемом идентификации – методом «добавки». Известное (или предполагаемое) вещество добавляют к исследуемой пробе и наблюдают за изменением времени удерживания, высоты (площади) и формы пика предполагаемого исследуемого компонента. Если один из пиков принадлежит предполагаемому добавленному известному соединению, то высота пика исследуемого вещества должна вырасти, время удерживания сохранится, а форма, вернее ширина на половине высоты, должна остаться неизменной. Если же ширина на половине высоты изменяется после добавки, то это говорит о том, что добавленное вещество другой природы.

Для повышения достоверности идентификацию методами сравнения или добавки следует проделать на двух или более колонках, заполненных сорбентами разной полярности.

Чтобы исключить влияние некоторых факторов на первичные параметры удерживания, используют следующую группу параметров.

## 2.2. Приведенные (или исправленные) параметры удерживания

Приведенное время удерживания  $t'_R = t_R - t_0$ ,

где  $t_0$  – мертвое время удерживания.

Приведенный объем удерживания  $V'_R = V_R - V_0$ ,

где  $V_0$  – мертвый объем удерживания.

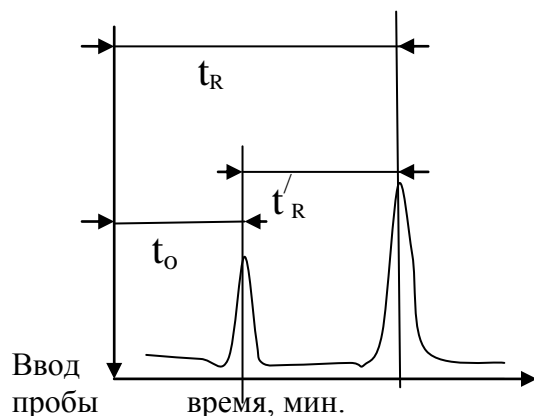


Рис. 2 Определение приведенного времени удерживания.

Численные значения приведенных параметров удерживания  $t'_R$  и  $V'_R$  могут быть найдены введением вещества, которое на насадке не сорбируется, движется по колонке с такой же скоростью, как газ-носитель, но чувствуется детектором. Время выхода введенного несорбируемого компонента  $t_0$  является поправкой на объем колонки занимаемый газовой фазой, объем дозатора, детектора и соединительных линий.

Для экспериментального определения  $t_0$  в случае газожидкостного варианта хроматографии при работе с детектором по теплопроводности можно взять время выхода пика воздуха. В случае работы с детектором ионизации в пламени, можно приравнять  $t_0$  ко времени удерживания метана. Если в лаборатории нет метана, можно воспользоваться временами удерживания трех алканов и сделать расчет по формуле:

$$t_0 = \frac{t_{R_{n+1}} * t_{R_{n-1}} - t_{R_n}^2}{t_{R_{n+1}} + t_{R_{n-1}} - 2t_{R_n}},$$

где  $t_{R_{n+1}}$ ,  $t_{R_n}$ ,  $t_{R_{n-1}}$  - любые, рядом стоящие алканы.

### 2.3. Абсолютные параметры удерживания

Таким параметром является удельный удерживаемый объем  $V_g$ . При условии, что на газовом хроматографе осуществляется прямое измерение объемной скорости газа-носителя  $F_c$  при давлении на выходе из колонки и при заданной температуре колонки, абсолютный объем удерживания рассчитывается следующим образом:

$$V_g = \frac{(t_R - t_0) * 273,15}{m_{ж} * T_k} * \frac{P_i}{P_o} \frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1},$$

где:  $T_k$  – температура колонки;  
 $t_R$  - полное время удерживания;  
 $m_{ж}$  - масса неподвижной жидкой фазы в колонке, либо  $S$  – общая поверхность адсорбента в случае ГАХ;  
 $P_i$ – давление на входе в колонку;  
 $P_o$ – давление на выходе из колонки (атмосферное давление);

$$3 \quad \frac{P_i}{P_o} \left( \frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1$$

----- - поправка на сжимаемость газа-носителя,  
 2  $\frac{P_i}{P_o} \left( \frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1$  которая учитывает изменение объемной скорости по длине колонки и позволяет рассчитать среднюю скорость в колонке.

Этот параметр является характерной константой, связывающей термодинамические функции сорбции со строением и физико-химическими свойствами вещества. В справочной литературе приводятся данные по удельным удерживаемым объемам различных веществ на различных насадках. Используя эти данные, можно проводить качественный анализ.

Однако, на практике этим параметром пользуются редко, так как сложно определить с высокой точностью все параметры, входящие в состав вышеприведенного уравнения.

## 2.4. Относительные параметры удерживания

В повседневной практике качественного хроматографического анализа используются относительные параметры удерживания.

$$t_{R \text{ отн}} = \frac{t'_{R1}}{t'_{Rct}}, \quad V_{R \text{ отн}} = \frac{V'_{R1}}{V'_{Rct}},$$

где  $t'_{R1}$  и  $V'_{R1}$  - приведенное время и объем удерживания исследуемого вещества;

$t'_{Rct}$  и  $V'_{Rct}$  – приведенное время и объем удерживания стандарта.



Стандартом может быть любое вещество, однако в большинстве случаев используются либо нормальные парафины, либо бензол, либо вещество, принадлежащее к тому же классу, что и исследуемые соединения. Стандарт должен быть прохроматографирован в тех же условиях, в которых получена хроматограмма исследуемой смеси.

Точность определения относительных величин удерживания выше, чем абсолютных, а трудоемкость определения – много ниже.

Еще удобнее определять параметры удерживания относительно двух n-алканов, один из которых имеет меньшее, а другой большее время удерживания, чем определяемое соединение.

Этот параметр является безразмерной величиной, называется индексом удерживания Ковача J.

$$J_{t_0}^{н.ф} = 100 * \frac{\lg t'_{Ri} - \lg t'_{Rn}}{\lg t'_{Rn+1} - \lg t'_{Rn}} + 100 * n$$

где  $t'_{Ri}$  – приведенное время удерживания исследуемого компонента;

$t'_{Rn}, t'_{Rn+1}$  – приведенные времена удерживания двух гомологов алканов.

Для идентификации пиков на хроматограмме нужно рассчитать их индексы удерживания и сравнить с данными, опубликованными в литературе. Индексы Ковача могут быть определены с большей точностью на капиллярных колонках, поэтому идентификация с их помощью более достоверна.

Воспроизводимость и правильность измерений всех перечисленных параметров зависят в большей степени от опытности оператора и его квалификации.

Основные ошибки, вызывающие погрешность измерений, возникают по следующим причинам:

- а) нестабильность температурного режима колонки, испарителя и скорости газаносителя;
- б) перегрузка колонки за счет большой дозы, немгновенность дозирования;
- в) несинхронность операции дозирования и включения средств измерения, времени удерживания или отметки начала ввода пробы.

При выполнении качественного анализа нужно стремиться исключить ошибки измерений или свести их к минимуму.

Часто при анализе приходится иметь дело с образцами проб сложного состава, сведения о которых отсутствуют или очень скудны. Это могут быть вещества, полностью неизвестные, пробы реакционных смесей, содержащих продукты неожиданных побочных реакций, и другие смеси с широким интервалом температур. Программирование температуры с высокой скоростью нагрева в широком интервале и применение неполярной фазы будет наиболее полезным первым подходом к анализу таких проб.

Один единственный анализ позволит получить приблизительные указания о типе веществ и дать возможность выбрать условия для более точного определения.

Полная расшифровка сложной многокомпонентной смеси потребует от исследователя прежде всего высокоэффективной колонки, нескольких фаз различной полярности, разные типы детекторов, умение правильно выбрать (а иногда и сочетать) различные приемы качественного анализа, умения правильно подобрать оптимальный режим для хроматографирования – массу времени и терпения. Как видим, решать задачи качественного анализа сложных смесей газохроматографическим методом весьма сложно.

В этом случае, если исследователю необходимо получить информацию о сортности или происхождение какой-либо сложной промышленной композиции, например различных типов бензинов, моторных топлив и др., достаточно бывает выявить присутствие (а иногда относительное количество) в анализируемой пробе лишь нескольких ключевых компонентов. Вопрос решается с сопоставлением эталонной и контрольной хроматограмм, записанных в одинаковых условиях на одном и том же приборе, при использовании одной и той же колонки.

Этот прием качественного анализа получил название метод «отпечатки пальцев».

### **3. Дополнительные методы идентификации, используемые в качественном газохроматографическом анализе**

Когда исследователю приходится проводить качественный анализ сложных смесей, либо смесей неизвестного происхождения, можно воспользоваться дополнительными нехроматографическими методами идентификации [2].

В настоящее время можно выделить следующие методы идентификации, применяемые в газовой хроматографии:

а) масс-спектрометрия. При идентификации методом масс-спектрометрии хроматографическую колонку соединяют с масс-спектрометром. При этом используются преимущества обоих методов и появляются новые возможности идентификации компонентов сложной смеси. Такое сочетание называют хромато-масс-спектрометрией (ХМС). Используемые с этой целью приборы, хроматомасс-спектрометры, в последние годы получили широкое распространение.

б) идентификация с использованием химических реакций до и после хроматографической колонки. Эти реакции могут быть общими, т.е. применяющимися для многих соединений, и специфическими, с помощью которых можно определить соединение одного типа или даже одну функциональную группу. Используются различные химические реакции – гидрирование, дегидрирование, дегидратация и др. реакции, которые приводят к образованию соединений, отличающихся по летучести и величинам удерживания от веществ, присутствующих в исходной пробе. Использование этих реакций позволяет расшифровать структуру сложных объектов анализа.

в) идентификация, основанная на применении специальных детекторов. Использование термоионного, атомно-эмиссионного, пламенно-фотометрического, электрозахватного детекторов может дать определенную информацию о природе вещества. Использование инфракрасных и ультрафиолетовых спектрометров на выходе из колонки позволяет получить информацию о качественном составе исследуемой смеси.

# Лабораторная работа № 1

## «Идентификация смеси предполагаемого состава по параметрам удерживания»

### Экспериментальная часть

**Задание:** идентифицировать смесь неизвестного состава методом сравнения с использованием абсолютных и относительных времен удерживания.

**Условия эксперимента:** хроматограф «Цвет 800», колонка № 1- 5% SE-30 на хроматоне N AW- DMCS зернением 0,125-0,16 мм, L= 1 м, d= 3 мм, колонка № 2– 15% ПЭГ 6000 на хроматоне N-AW, зернением 0,20-0,25мм, L= 1 м, d = 3 мм, газ-носитель – азот, скорость 28 см<sup>3</sup>/м, T<sub>кол.</sub>=80°C, T<sub>исп.</sub>=150°C, T<sub>дет.</sub>=150°C, детектор – ДИП, шприц МШ 10, объем вводимой пробы 0,2 мкл.

#### Ход работы

Получают у преподавателя контрольную смесь неизвестного состава.

Имеется предположение, что в смеси может содержаться бензол или диоксан. Исследователю необходимо подтвердить (или опровергнуть) наличие того или иного компонента. У преподавателя получают чистые эталонные образцы ожидаемых соединений. Хроматографируют на колонке № 1 чистый бензол, делая параллельные вводы не менее 3-х раз, и записывают его время удерживания в память компьютера.

Аналогично хроматографируют чистый диоксан. Создают базу данных времен удерживания для этих компонентов. Хроматографируют неизвестную смесь и по показаниям компьютера делают вывод о том, какой из предполагаемых компонентов присутствует в смеси. Если вывод получается неверный или сомнительный, весь эксперимент повторяют на другой колонке (колонка № 2).

Полученные выводы на двух колонках сопоставляют и делают окончательное заключение о наличии конкретного соединения в исследуемой смеси.

Для идентификации остальных компонентов, входящих в состав смеси, рассчитывают их относительные времена удерживания, взяв за стандарт найденный ранее компонент. Расчет проводят для обеих колонок.

Идентификацию всех соединений, входящих в исследуемую смесь, проводят путем сравнения рассчитанных относительных времен удерживания с табличными данными.

## Лабораторная работа № 2 Идентификация пробы сложного состава методом «отпечатки пальцев»

Задание: определить сорт технического нефтепродукта.

Условия эксперимента: хроматограф – Кристалл-5000.1, колонка стеклянная капиллярная, длина 30 м, диаметр – 0,32 мм, нанесенная фаза – аналог SE-52, детектор – ДИП, температура – режим программирования от 70 до 250 °С, скорость подъема температуры 8° в мин., газ-носитель – азот, объект хроматографирования – технические нефтепродукты.

Таблица 1

**Температура выкипания нефтепродуктов**

<b>Наименование нефтепродуктов</b>	<b>Температура выкипания, °С</b>
Бензин экстракционный	от 20 до 120
Бензин автомобильный А 92	от 35 до 180
Керосин тракторный	от 160 до 230
Дизельное топливо	от 180 до 340

### Порядок выполнения работы

Включить прибор, вывести его на режим. Получить у преподавателя образцы нефтепродуктов для записи эталонных хроматограмм. Работу лучше начать с легких нефтепродуктов. Ввести в испаритель 0,1 мкл нефтепродуктов, записать хроматограмму. По окончании выхода из колонки всей пробы (хорошая нулевая линия) охладить колонку. Сделать параллельный ввод этой же пробы. В аналогичном режиме прохроматографировать каждый эталонный образец. Получить у преподавателя контрольный образец. Записать его хроматограмму в аналогичных предыдущим образцам условиях. Получить две параллельные хроматограммы и путем сравнения их с эталонными образцами сделать заключение о принадлежности образца к тому или иному типу нефтепродуктов.

## Вопросы для самоконтроля

1. Как можно классифицировать задачи по качественному анализу, стоящие перед исследователем?
2. Какие параметры удерживания используются для качественной идентификации соединений, входящих в исследуемую смесь?
3. Время удерживания зависит от концентрации вещества?
4. Как рассчитывается удельный удерживаемый объем? Область его практического применения.
5. Каковы причины невоспроизводимости параметров удерживания?
6. Возможны ли совпадения времен удерживания двух различных соединений на насадочной колонке? Аргументируйте Ваши заключения.
7. Как рассчитать индекс Ковача? Возможности использования его в практическом анализе.
8. После использования метода сравнения в качественной идентификации компонентов смеси остались сомнения в окончательном выводе. Каковы Ваши дальнейшие шаги к решению задачи?
9. В чем суть метода качественного анализа именуемого методом «отпечатки пальцев»?
10. Какие возможности реакционной хроматографии в качественном анализе Вы знаете?

### Список рекомендуемых источников

1. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. Москва. Транслит. 2009.
2. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография. С-Петербург. Изд-во СПУ. 1998.
3. Методы-спутники в газовой хроматографии. Перевод с англ. Под ред. Березкина В.Г. Москва. Мир. 1972.
4. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. Москва. Наука. 1978.
5. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. Москва. Химия. 1972.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. С-Петербург. Теза. 1999.

Любовь Анатольевна Демина  
Наталья Яковлевна Супрядкина

## КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»  
Дзержинский филиал

606000 Нижегородская обл., г. Дзержинск, пер. Жуковского.2