

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА**

*Кафедра физической химии*

**В.В. ГОРБАЧУК, И.А. СЕДОВ, М.А. ЗИГАНШИН**

**РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО ГАЗОВОЙ**  
**ХРОМАТОГРАФИИ**

**Для студентов химического факультета**

**Казань – 2018**

**УДК 543**

*Принято на заседании учебно-методической комиссии химического института*

*им. А.М. Бутлерова*

*Протокол №2 от 15.10.2018*

**Рецензенты:**

кандидат химических наук,

доцент кафедры физической химии КФУ **Л.З. Манапова**

**Горбачук В.В., Седов И.А., Зиганшин М.А.**

**Руководство к практическим работам по газовой хроматографии**

/ В.В. Горбачук, И.А. Седов, М.А. Зиганшин – Казань: Казан. ун-т,  
2018. – 28 с.

«Руководство к практическим работам по газовой хроматографии» написано в соответствии с программой курсов «Спецпрактикум по термодинамике и электрохимии» и «Газовая хроматография» и предназначено для использования в качестве учебно-методического пособия при выполнении практических работ по физико-химическим методам исследования студентами Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

© Горбачук В.В., 2018

© Седов И.А., 2018

© Зиганшин М.А., 2018

© Казанский университет, 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</b> .....	5
Газовая хроматография.....	5
Особенности работы с отдельными типами хроматографов .....	13
1. Порядок работы с газовым хроматографом PerkinElmer Clarus 580 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.....	13
2. Порядок работы с газовым хроматографом Хроматэк Кристалл 2000 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.....	16
Работа 1 Определение мертвого времени удерживания.....	18
Работа 2 Определение объема удерживания, исправленного объема удерживания, константы межфазного распределения и предельного коэффициента активности в неподвижной фазе .....	18
Работа 3 Определение качественного и количественного состава бытового растворителя.....	19
Статический парофазный газохроматографический анализ.....	20
Работа 4 Определение значения коэффициентов активности этанола в воде .....	23
Работа 5 Определение предельного коэффициента активности этанола в бензоле .....	24
Работа 6 Хроматографический анализ смеси с известными компонентами.	24
Работа 7 Определение давления насыщенного пара <i>n</i> -октана.....	26
РАБОТА 8 Определение растворимости бензола в воде .....	27
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....	28

## ВВЕДЕНИЕ

«Руководство к практическим работам по газовой хроматографии» написано в соответствии с программой курсов «Спецпрактикум по термодинамике и электрохимии», «Газовая хроматография» и предназначено для использования в качестве учебно-методического пособия при выполнении практических работ по физико-химическим методам исследования студентами Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

В руководство включены описания лабораторных работ по темам: «Газовая хроматография», «Статический метод парофазного газохроматографического анализа». В каждой главе в краткой форме приведен соответствующий теоретический материал, описаны методы исследования, даны варианты работ и описан порядок их выполнения. В конце руководства указана рекомендуемая литература.

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## Газовая хроматография

### *Основные понятия и определения*

Хроматография – экспериментальный метод, основанный на использовании равновесного распределения вещества между **неподвижной** и **подвижной фазами**, имеющими общую границу (поверхность) раздела. Газовая хроматография – хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ, или **газ-носитель**, а неподвижной – жидкость или твердая фаза. В связи с эти газовую хроматографию иногда делят на газо-жидкостную и газо-адсорбционную.

Газовая хроматография применяется для разделения смесей летучих веществ, определения их концентрации, а также для определения различных физико-химических параметров, характеризующих процесс распределения компонентов между двумя фазами: коэффициента распределения, предельных коэффициентов активности, тепловых эффектов сольватации, парообразования и адсорбции, а также удельной поверхности адсорбента.

Основными элементами газового хроматографа, рис. 1, являются **хроматографическая колонка**, источник газ-носителя, устройство ввода анализируемого образца в хроматографическую колонку (в стандартной конфигурации – **испаритель** жидких проб), **детектор**, **термостат** для хроматографической колонки, микропроцессорный контроллер для управления температурными режимами и расходом газов. Данные с детектора обрабатываются на компьютере с помощью специальной программы. В результате эксперимента пользователь получает зависимость сигнала детектора от времени (**хроматограмму**).

Хроматографическая колонка газового хроматографа обычно представляет собой либо кварцевую, стеклянную или металлическую капиллярную трубку, на внутреннюю поверхность которого нанесена неподвижная жидкая фаза (**капиллярная колонка**, рис. 2), либо стеклянную

или металлическую трубку, заполненную **твердым носителем**, на поверхность которого нанесена неподвижная жидкая фаза (**насадочная колонка**, рис. 3).

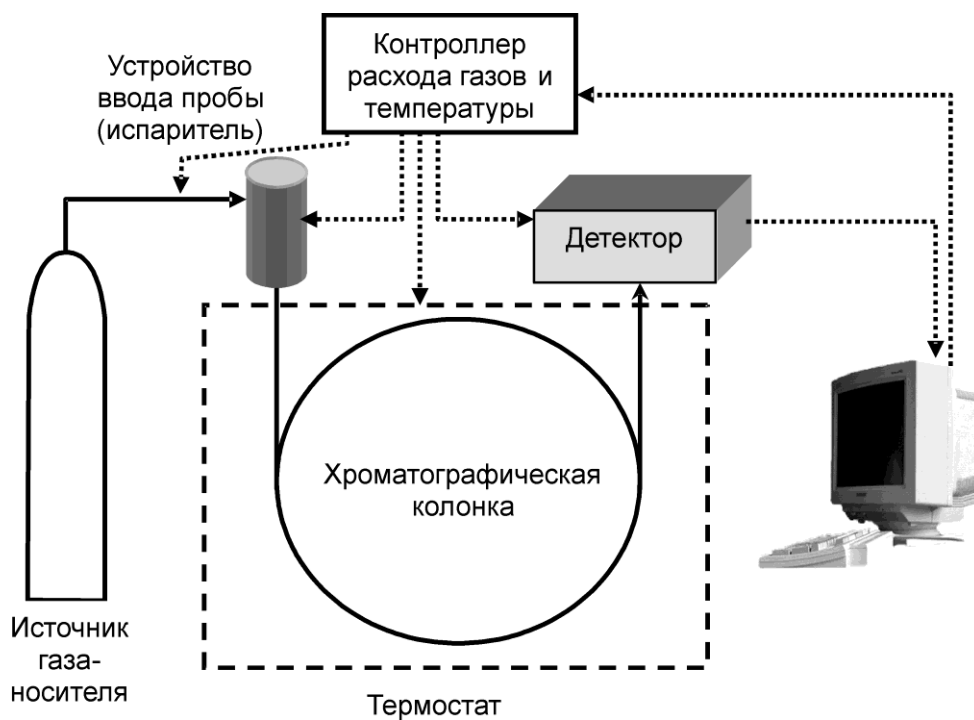


Рис. 1. Схема газового хроматографа

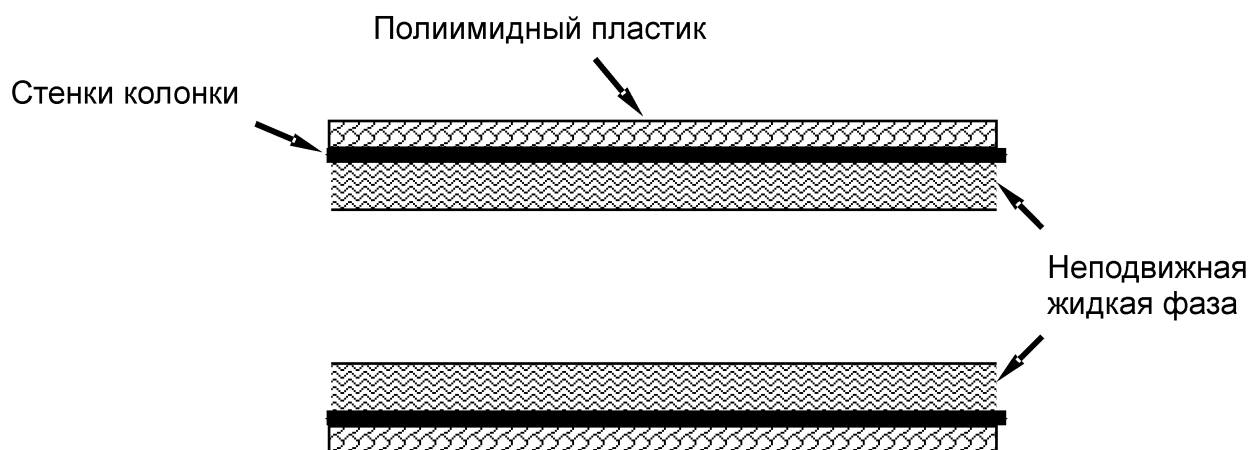


Рис. 2. Кварцевая капиллярная хроматографическая колонка

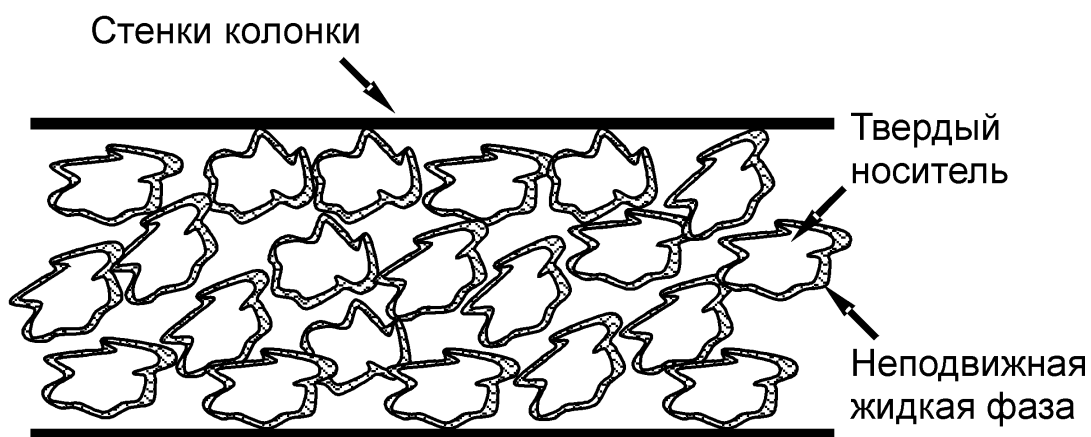


Рис. 3. Насадочная колонка для газовой (газо-жидкостной) хроматографии

Газ-носитель, обычно гелий или азот, подается из баллона с давлением до 150 атм через баллонный редуктор, понижающий давление до уровня менее 5-7 атм, на вход в хроматограф. В хроматографе имеется система пневмоавтоматики, регулирующая расход газа-носителя на входе в хроматографическую колонку и испаритель под управлением встроенного микропроцессорного контроллера и/или программы на компьютере.

Испаритель доступен через отверстие в верхней крышке хроматографа. Жидкая проба вводится в испаритель через мембрану с помощью микрошприца. Конструкция испарителя для капиллярных колонок схематично изображена на рис. 4. Он представляет собой цилиндрическую камеру, нагреваемую до заданной с компьютера и/или контроллера температуры, соединенную с колонкой, линиями подачи газа-носителя, сброса пробы, и сброса газа с мембраны. **Деление потока** в испарителе обеспечивает достаточную скорость газа-носителя в испарителе, чтобы предотвратить размывание пробы, и одновременно предотвращает перегрузку колонки анализируемой пробой. Стекловата в камере испарения служит для предотвращения образования аэрозоля из капелек малолетучих компонентов пробы и равномерного ее испарения. Испаритель для насадочной колонки отличается от изображенного на рис. 4 тем, что в нем нет сброса пробы делителя потока и сброса с мембраны.

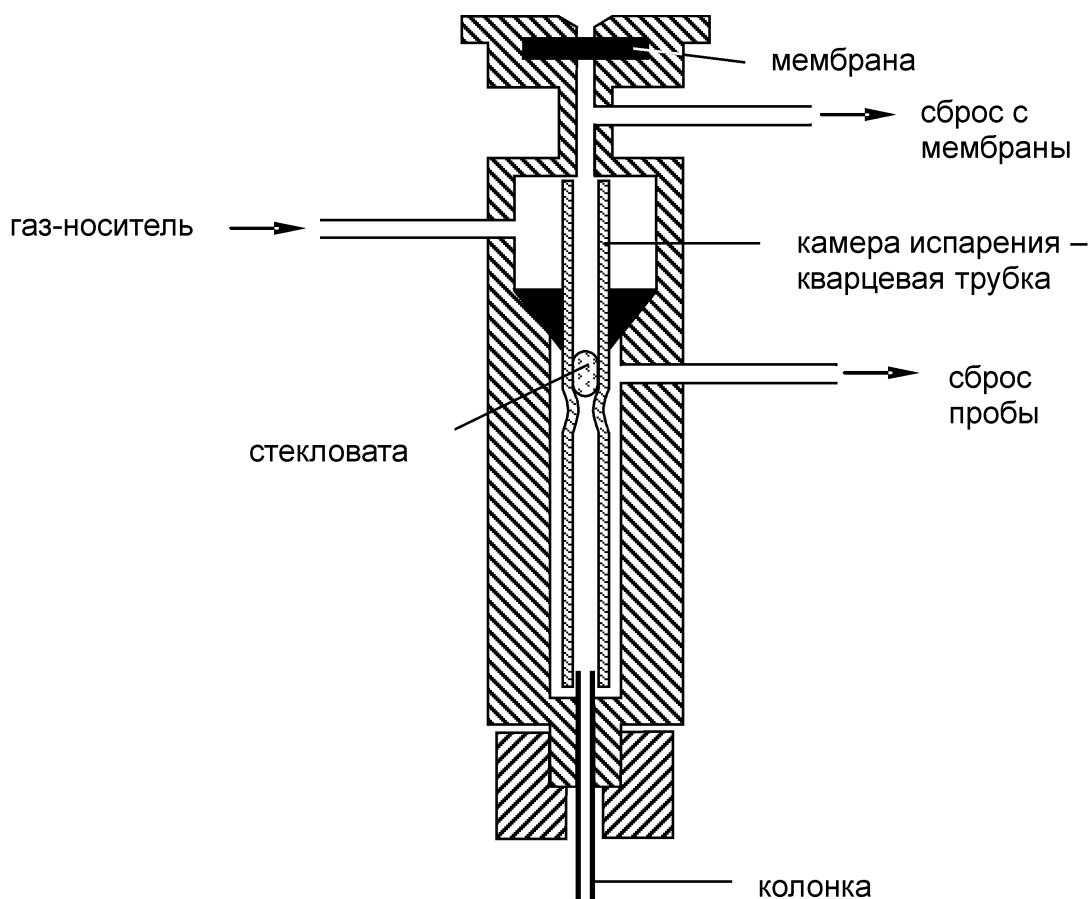


Рис. 4. Схема испарителя для капиллярной колонки

В газовых хроматографах применяют различные типы детекторов: детектор по теплопроводности (катарометр), пламенно-ионизационный детектор, электрозахватный детектор, масс-спектрометрический, пламенно-фотометрический, фото-ионизационный детекторы. Чаще всего применяется **пламенно-ионизационный детектор**, принцип действия которого основан на измерения тока пиролиза компонентов пробы в пламени водорода, рис. 5. Предел обнаружения с помощью этого детектора – 100 пикограмм.



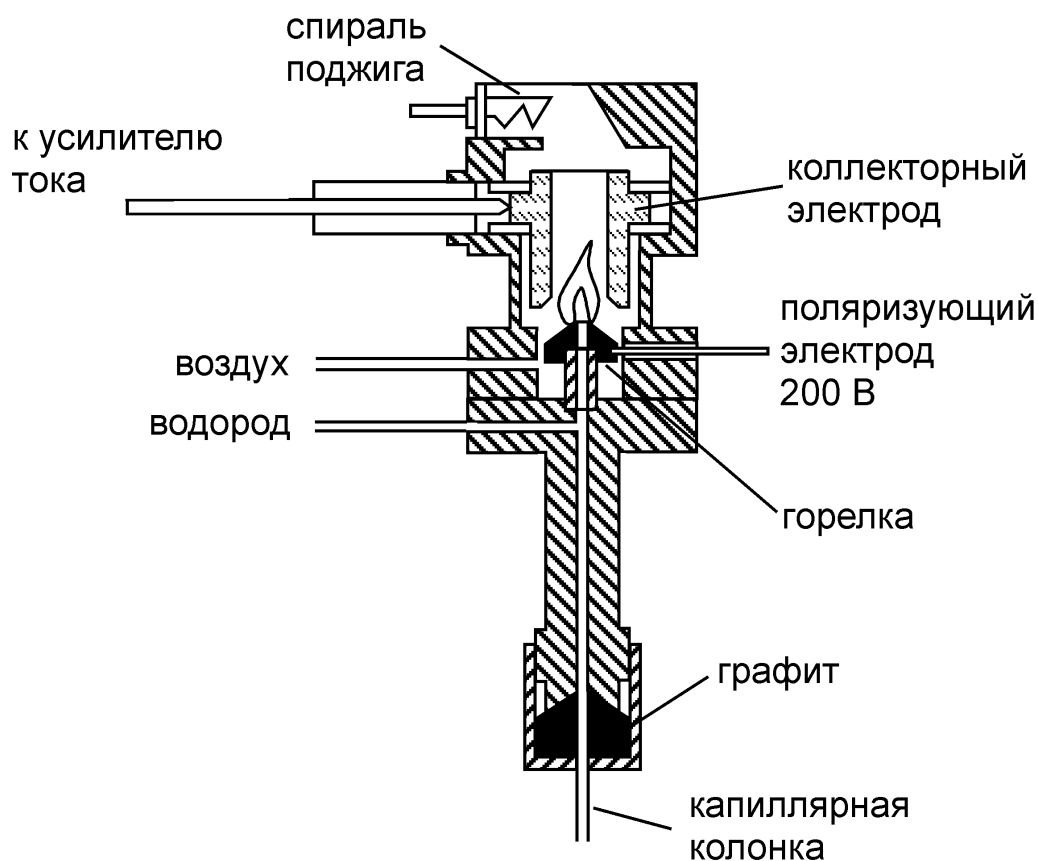


Рис. 5. Пламенно-ионизационный детектор

Непосредственным результатом измерений на газовом хроматографе является хроматограмма, рис. 6. На хроматограмме можно выделить точку ввода пробы, относительно которой отсчитывается время, время выхода несорбируемого вещества – мертвое время ( $t_A$ ), время выхода анализируемого компонента пробы – время удерживания ( $t_R$ ), высоту пика этого компонента ( $h$ ), ширину пика на базовой линии ( $4\sigma$ ), величину переднего ( $F$ ) и заднего ( $B$ ) фронта пика. Ширина пика на базовой линии связана с уширением пика  $\sigma^2$  и высотой эффективной теоретической тарелки,  $H = \sigma^2/L$ , где  $L$  – длина колонки.

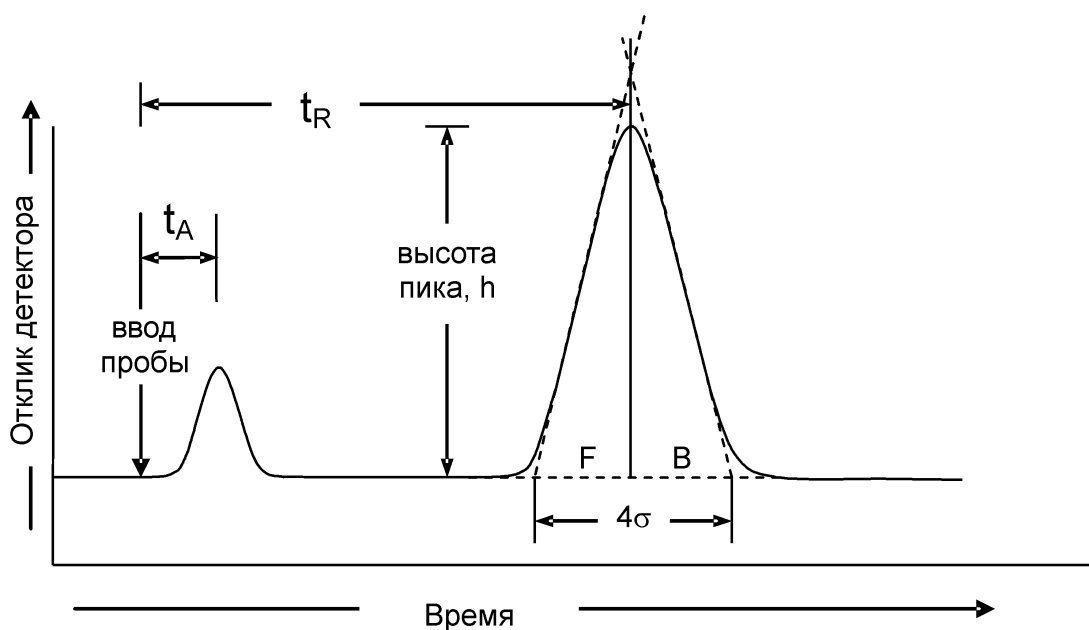


Рис. 6. Хроматограмма

Величина  $N$  характеризует эффективность хроматографической колонки – ее разделяющую способность, которая тем выше, чем выше число эффективных теоретических тарелок в колонке. Площадь пика компонента пропорциональна его концентрации в пробе, если эта величина находится в пределах линейного диапазона детектора, а состав пробы не меняется при ее прохождении через испаритель и колонку из-за протекания химических реакций или на входе в колонку в испарителе из-за преимущественного уноса в атмосферу тех или иных компонентов. Последний эффект полностью отсутствует при вводе пробы в насадочную колонку или при вводе в капиллярную колонку без деления потока газа-носителя (сброса большей части испарившейся пробы в атмосферу).

Время удерживания,  $t_R$ , прямо пропорционально объему удерживания, или объему газа-носителя,  $V_R = t_R F$ , который выходит из хроматографической колонки с момента ввода до момента выхода компонента из колонки, где  $F$  – объемная скорость газа носителя на выходе из колонки. Для компонента, не сорбирующегося в неподвижной фазе колонки, объем удерживания равен мертвому объему  $V_A = t_A F$ .

Если компонент проходит по колонке, образуя в неподвижной жидкой фазе предельно разбавленный раствор, перемещение компонента по колонке происходит только в паровой фазе, а равновесие неподвижная жидкая фаза – газовая фаза устанавливается мгновенно, то объем удерживания  $V_R^0$ , пересчитанный с учетом фактора сжатия газа носителя в колонке  $j$ , связан с коэффициентом распределения анализируемого компонента между неподвижной и подвижной фазами колонки  $K_R = C_L/C_M$  ( $C_L$  и  $C_M$  – концентрации компонента в неподвижной и подвижной фазах соответственно) и объемами этих фаз ( $V_L$  и  $V_M$  соответственно) соотношением:

$$V_R^0 = jV_R = V_M + K_R V_L.$$

Мертвый объем  $V_A$  связан с объемом подвижной фазы  $V_M$  выражением:  $V_M =$

$$jV_A. \text{ Фактор сжатия равен } j = \frac{p_o}{\bar{p}} = \frac{3 \left( p_i / p_o \right)^2 - 1}{2 \left( p_i / p_o \right)^3 - 1}, \text{ где } \bar{p}, p_i, p_o - \text{ среднее}$$

давление в колонке, давление на ее входе и на выходе, соответственно.

Очень простым является выражение для исправленного объема удерживания:

$$V_N = V_R^0 - V_M = K_R V_L.$$

Также иногда используют удельный объем удерживания  $V_g^T$  при температуре колонки  $T$  и абсолютный удельный объем удерживания  $V_g^0$ :

$$V_g^T = \frac{V_N}{w_L} = \frac{K_R}{\rho_L}, \quad V_g^0 = V_g^T \cdot \frac{273}{T} = \frac{K_R}{\rho_L} \cdot \frac{273}{T}$$

где  $w_L$  и  $\rho_L$  – масса и плотность неподвижной жидкой фазы, соответственно.

Для коэффициента распределения  $K_R$  можно вывести выражение:

$$K_R = \frac{RT}{\gamma^\infty p_{sat} \bar{V}_L} = \frac{\rho_L RT}{\gamma^\infty p_{sat} MW_L},$$

где  $\gamma^\infty$  – предельный коэффициент активности анализируемого компонента в неподвижной жидкой фазе,  $p_{sat}$  – его давление насыщенного пара,  $\bar{V}_L$  и  $MW_L$  –

мольный объем и молярная масса неподвижной жидкой фазы. Пользуясь этим выражением, при известных величинах  $\gamma^\infty$  и  $p_{sat}$  и знании параметров колонки можно предсказать время выхода вещества из колонки.

Типичная хроматограмма, полученная на газовом хроматографе с капиллярной колонкой для тестовой смеси органических соединений приведена на рис. 7. Время выхода пика метана (1) примерно соответствует мертвому времени. Остальные вещества выходят позже.

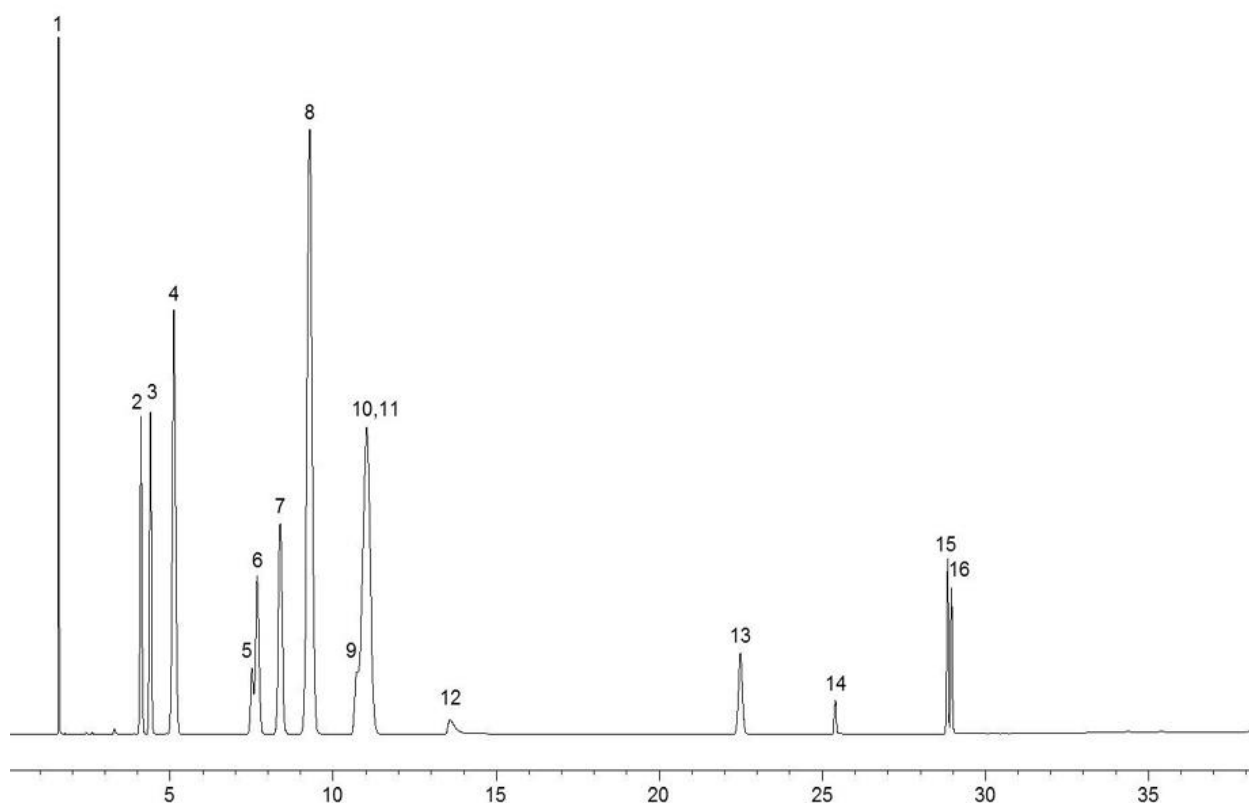


Рис. 7. Хроматограмма смеси органических соединений, полученная на газовом хроматографе с капиллярной колонкой

## Особенности работы с отдельными типами хроматографов

### 1. Порядок работы с газовым хроматографом PerkinElmer Clarus 580 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.

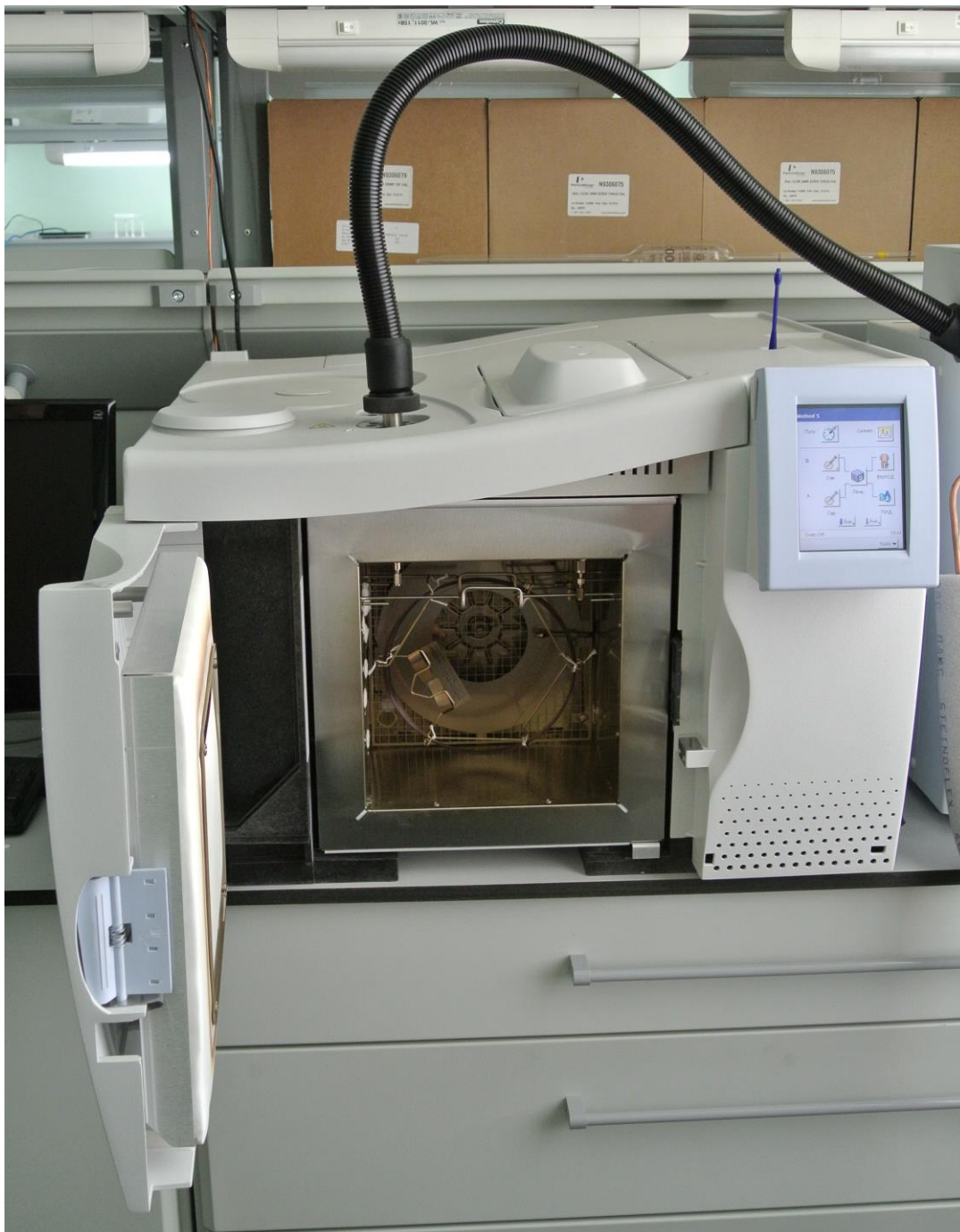


Рис. 8. Газовый хроматограф PerkinElmer Clarus 580

Откройте кран источника газа-носителя. Включите хроматограф, генератор водорода и компрессор воздуха, компьютер и запустите программу TotalChrom Navigator (рис. 9).

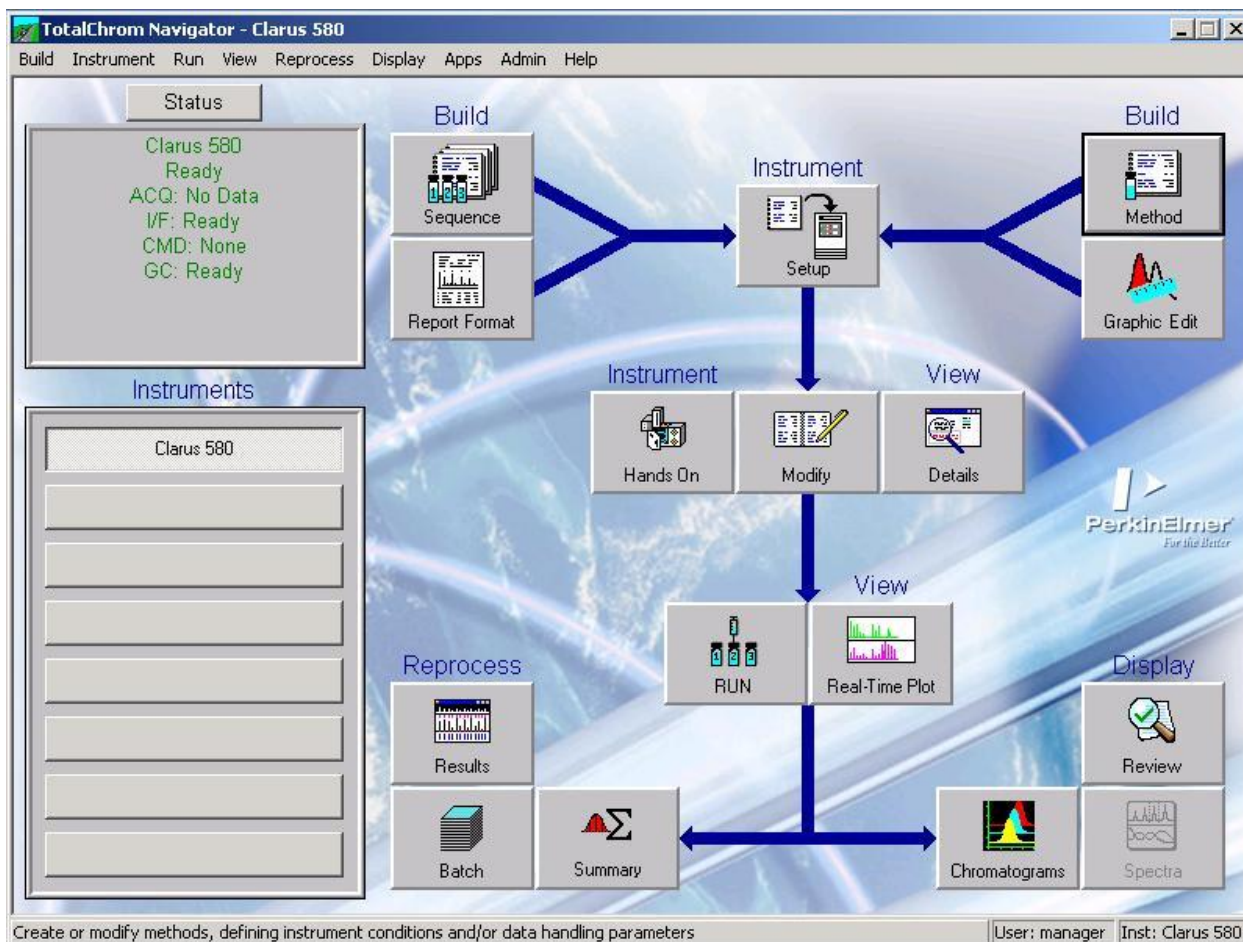


Рис. 9. Окно программы TotalChrom Navigator

Сначала необходимо создать файл метода работы. Нажмите на кнопку Method. Создайте новый метод или выберите один из существующих и задайте все параметры эксперимента: параметры колонки, температуры испарителя, детектора и колонки, расход водорода, воздуха и газа-носителя, коэффициент деления потока, предел чувствительности детектора, а также при необходимости программируемые события и некоторые другие опции.

Величина температуры испарителя и колонки задается, исходя из величины температуры кипения наиболее высококипящего компонента пробы, а также температуры начала разложения веществ, составляющих пробу.

Критерием правильного выбора температуры колонки является удовлетворительное качество разделения пиков хроматограммы, которая будет получена в последующем эксперименте. Если пики интересующих вас компонентов разделяются плохо или не разделяются, необходимо понизить температуру колонки. Если время анализа или уширение пиков слишком велико, необходимо повысить эту температуру. Повышение температуры испарителя требуется, если передний фронт пика анализируемого компонента заметно больше заднего. Обычно температура испарителя на 50-80 градусов выше температуры колонки. Также можно задать режим с переменной программируемой температурой колонки. Это необходимо, если смесь содержит как низко-, так и высококипящие компоненты. Время анализа должно быть больше времени выхода последнего из компонентов.

На данной модели хроматографа можно также вместо режима постоянного потока выбрать режим постоянного давления газа-носителя на входе колонки, либо запрограммировать изменение скорости потока или давления газа-носителя в ходе эксперимента. Предел чувствительности детектора выбирается так, чтобы пики интересующих нас компонентов не зашкаливали и не были слишком маленькими.

Затем нажмите на кнопку Setup. В появившемся окне выберите опцию Method, выберите файл с методом и укажите рабочую папку, а также начало имен рабочих файлов (Base file name). Нажмите ОК, после чего данные метода будут переданы на хроматограф.

На сенсорном экране хроматографа перейдите на вкладку A-FID и нажмите кнопку “Зажечь”.

После того, как хроматограф будет готов (индикация Ready в окне программы и на экране), нажмите на сенсорном экране кнопку Старт и быстро введите пробу в хроматограф так, чтобы момент ввода пробы совпадал с окончанием обратного отсчета и звуковым сигналом.

Ввод жидкой пробы в количестве 1-10 мкл осуществляют с помощью микрошприца, рис. 10. При вводе шприц держат в правой руке, а левой

придерживают его иглу за середину, чтобы она не погнулась при прокалывании мембраны испарителя (рис. 4).

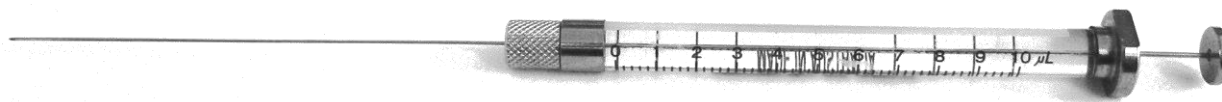


Рис. 10. Микрошприц

Хроматограмма автоматически записывается на компьютере. Ее вид можно просматривать в процессе записи (кнопка Real-Time Plot). После окончания записи можно просмотреть хроматограмму, нажав на кнопку Results. В диалоговом окне выберите файл с нужной хроматограммой. Чтобы получить данные о максимумах пиков, их площадях и высотах, выберите пункт меню Display → Peak Report или File → Print Preview Report. При необходимости указать границы пиков можно вручную, выбрав в меню Process → Manual Integration.

## **2. Порядок работы с газовым хроматографом Хроматэк Кристалл 2000 с использованием кварцевой капиллярной хроматографической колонки и пламенно-ионизационного детектора.**



Рис. 11. Газовый хроматограф Хроматэк Кристалл 2000



Откройте кран источника газа-носителя. Включите хроматограф, генератор водорода и компрессор воздуха, компьютер и запустите панель управления программы Хроматэк Аналитик. Многие настройки уже заданы, и изменять их не нужно. Для задания температуры испарителя, детектора и колонки, а также расхода водорода, воздуха и газа-носителя в меню Режим выберите команду Хроматограф. Для газа-носителя задаются два параметра «Газ 1» и «Газ 2» - представляющие собой величины скорости его потока на входе в капиллярную колонку и в делителе потока (сброс пробы, см. рис. 4).

Если хроматограф не включали длительное время, может потребоваться настройка режима поджига в соответствующем окне.



Рис. 12. Панель контроллера хроматографа «Кристалл 2000»

Хроматограф готов к проведению анализа, когда зажигается сигнал «ГОТОВ» на панели встроенного контроллера, рис. 9. С помощью микрошприца вводят пробу в испаритель. Микрошприц удаляют из испарителя через 0.5 сек после того, как введена проба, и сразу же нажимают кнопку «СТАРТ» на панели контроллера или запускают сеанс из панели управления.

Хроматограмма автоматически записывается на компьютере. Необходимо заполнить ее паспорт перед выходом из сеанса программы.

Чтобы обработать хроматограмму, выберите команду «Интегрирование» в меню «Обработка» и нажмите кнопку «ОК». Если качество обработки хроматограммы вас не устраивает, повторите эту операцию, изменив параметры интегрирования в предложенном меню. Чтобы получить количественные характеристики хроматограммы, в меню «Количественный расчет» раздела «Обработка» выберите подходящий вариант и нажмите кнопку «ОК». Результатом будет таблица со значениями времен выхода компонентов – максимумов пиков, их площадей и высот.

### **Работа 1 Определение мертвого времени удерживания**

Используя данные о параметрах колонки и метода, рассчитайте значение мертвого времени с помощью газового калькулятора. Затем измерьте мертвое время экспериментально, введя в хроматограф с помощью микрошприца газообразный метан. Сравните полученные значения.

### **Работа 2 Определение объема удерживания, исправленного объема удерживания, константы межфазного распределения и предельного коэффициента активности в неподвижной фазе**

Введите в хроматограф какое-либо летучее индивидуальное жидкое вещество, измерьте его время удерживания и, используя данные о параметрах колонки и метода, определите значения объема удерживания, исправленного объема удерживания, константы межфазного распределения и предельного коэффициента активности в неподвижной фазе.

### Работа 3 Определение качественного и количественного состава бытового растворителя



Рис. 13. Бытовой растворитель 646

Растворитель 646, Рис. 13, пользуется широкой популярностью. Он применяется для разбавления красок, выведения пятен и других целей. Растворитель 646 содержит компоненты с различной полярностью: толуол, этанол или изопропанол, бутанол, этилцеллозольв, ацетон и бутил- или амилацетат.

Методом хроматографического анализа установите качественный и количественный состав растворителя 646.

Для этого сначала запишите хроматограммы точно измеренных количеств чистых компонентов растворителя. Произведите идентификацию пиков на хроматограмме растворителя на основе значений времен удерживания. По соотношению площади пика и количества введенного чистого вещества определите чувствительность детектора по каждому компоненту. Используя полученные значения чувствительности детектора, определите содержание каждого компонента в растворителе.

## Статический парофазный газохроматографический анализ

В парофазном газохроматографическом анализе определяется состав пара над образцом. Этот метод позволяет исследовать свойства твердых или жидких образцов, которые невозможно ввести в испаритель хроматографа по тем или иным причинам, путем анализа их пара, а также изучать равновесия жидкость – пар. В статическом варианте парофазного метода анализируется проба пара, который был предварительно уравновешен с конденсированной фазой в замкнутом пространстве. В динамическом варианте анализ проводится для пара, который получен продувкой газа через изучаемый твердый или жидкий образец, непосредственно в ходе этой продувки. Статический парофазный анализ имеет преимущество перед динамическим по простоте применяемых аппаратных решений и физико-химической интерпретации полученных результатов. Недостатком статического метода является его более низкая чувствительность по сравнению с динамическим вариантом.

Существует несколько вариантов статического парофазного анализа, которые различаются способом отбора пробы пара из замкнутой исследуемой системы. Один из таких вариантов реализуется в устройстве, изображенном на рис. 14. Устройство работает на основе принципа электропневматического дозирования за счет остановки на короткое время подачи газа-носителя на вход хроматографической колонки и делителя потока. Управление подачей гелия осуществляется компьютером при помощи электропневматического клапана. Все линии на пути пробы пара сорбата от стеклянной ампулы с изучаемой системой до капиллярной колонки, включая полуиглу ввода, нагреваются до температуры 100°C и выше. Такой нагрев исключает искажение результатов анализа, обусловленное сорбцией паров малолетучих веществ на внутренних частях дозирующего устройства. Для того чтобы можно было ввести в хроматографическую колонку достаточно большую пробу пара за короткое время, в ампуле с образцом создается избыточное давление газа-носителя, обычно 2.4 атм. При времени дозирования не более 1-

2 с объем отбираемой пробы пара гостя составляет малую часть от общего объема паровой фазы в исследуемой системе.

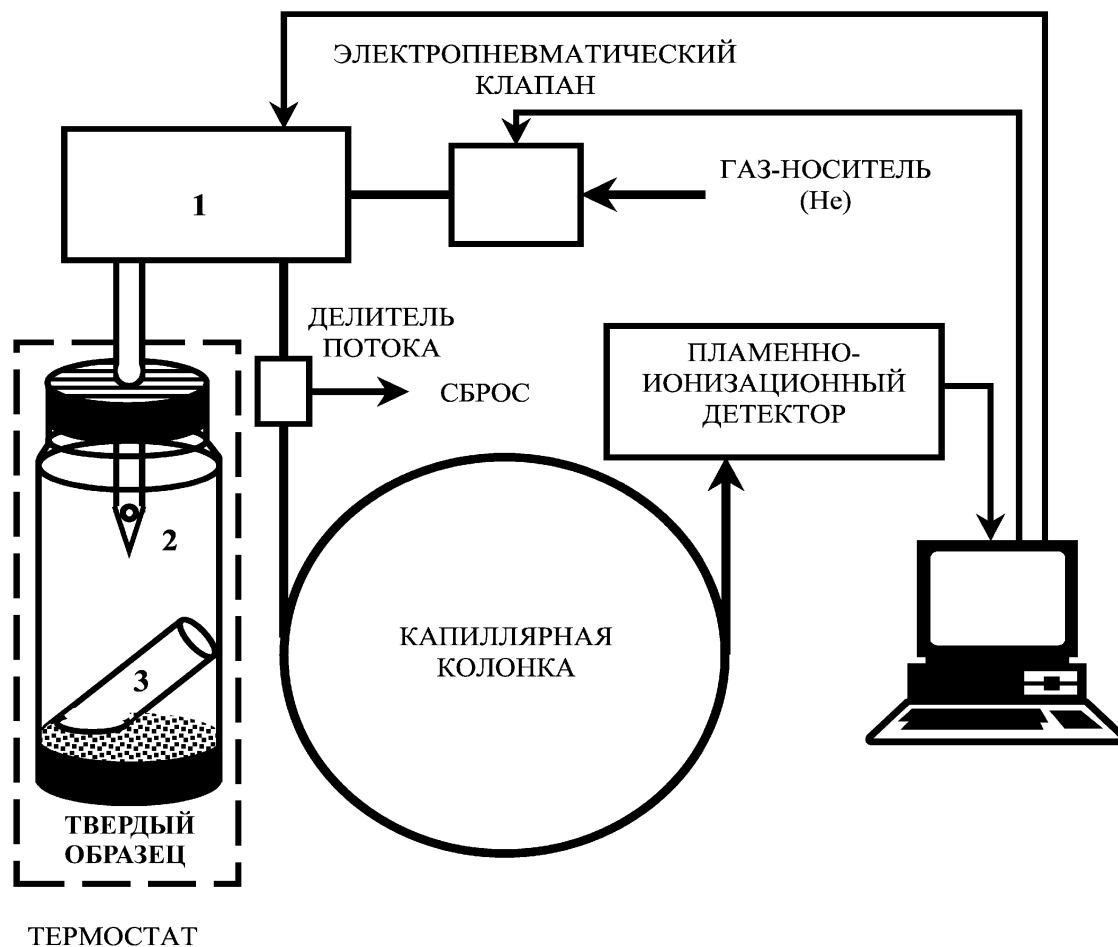


Рис. 14. Принципиальная схема хроматографа с устройством статического паровозного анализа: 1 – нагреваемая линия переноса пробы от дозатора к колонке, 2 – нагреваемая полая игла дозатора, 3 – стеклянный контейнер для жидкого сорбата, используемый при изучении сорбционных равновесий

### Подготовка образцов

Навески твердых образцов или заданные объемы исследуемых жидкостей, помещенные в стеклянные ампулы, герметично запечатывают с помощью специального обжимного устройства. Затем ампулы помещают в барабан. При работе с паровозной приставкой TurboMatrix к хроматографу PerkinElmer Clarus 580 на сенсорном экране приставки задаются все параметры эксперимента: температура печи, иглы и линии переноса пробы,

времена термостатирования, нагнетания и отбора пробы, число отборов пробы из каждой ампулы, давление газа-носителя и другие. Перед началом анализа необходимо задать метод для хроматографа и дождаться его выхода в режим готовности. Для установления равновесия между паром и раствором обычно достаточно 10 минут термостатирования. Для сорбции на твердых образцах это время намного больше, на скорость установки равновесия влияет летучесть определяемых компонентов, величина навески сорбента, степень его измельчения, насыпная плотность и вид сорбции. Равновесие устанавливается быстрее при сорбции на границе раздела фаз и медленнее при образовании клатратов или набухании полимеров в процессе сорбции.

В тех случаях, когда необходимо определить предельный коэффициент активности летучего вещества, его дозируют в нужном количестве с помощью микрошприца, опустив кончик иглы непосредственно в растворитель. При определении параметров сорбции летучих соединений твердыми веществами берут 10-15 одинаковых навесок твердого сорбента в стеклянных ампулах. Затем в каждую ампулу помещают открытые стеклянные контейнеры, рис. 14, куда дозируют разные количества жидкого сорбата с помощью микрошприца.

### **Определение коэффициентов активности**

Чтобы определить коэффициент активности растворенного вещества необходимо провести парофазный анализ соответствующего раствора, а также растворенного вещества в чистом виде.

Если суммарное давление пара всех компонентов раствора меньше 30-40 кПа (0.3-0.4 атм), то неидеальностью паровой фазы в системе можно пренебречь. В этом случае площадь пика  $S$  компонента на хроматограмме будет пропорциональна парциальному давлению пара  $P$  этого компонента в системе. Соответственно, термодинамическая активность компонента в системе может быть вычислена по уравнению:

$$a = \frac{P}{P_0} = \frac{S}{S_0},$$

где  $S_0$  – площадь пика на хроматограмме пробы пара над чистым компонентом.

Для расчета коэффициента активности  $\gamma$  растворенного вещества необходимо знать его концентрацию в растворе  $X$ , выраженную в мольных долях. Эта величина вычисляется на основе данных о числе молей растворенного вещества  $n_1$  и растворителя  $n_2$  в системе, объема паровой фазы в системе  $V$ , температуры  $T$ , измеряемой величины термодинамической активности растворяемого соединения  $a = P/P_0$ , и его давления насыщенного пара  $P_0$ :

$$X = \frac{n_1 - \frac{aP_0V}{RT}}{n_1 + n_2}$$

Величина коэффициента активности  $\gamma$  рассчитывается по уравнению:

$$\gamma = \frac{P}{P_0 X} = \frac{S}{S_0 X}$$

Для малолетучих растворенных веществ с небольшими значениями  $\gamma$  величина  $aP_0V/RT$  мала, и их концентрация в растворе примерно равна величине, рассчитанной по данным о количестве компонентов в системе,  $X \approx n_1/(n_1+n_2)$ .

#### **Работа 4 Определение значения коэффициентов активности этанола в воде**

Определите значения коэффициентов активности этанола в воде в предельно разбавленном растворе и растворе с мольной долей этанола 0,163 в диапазоне температур 40 – 60 °С с шагом 5 °С. Сравните полученные результаты с литературными данными.

## **Работа 5 Определение предельного коэффициента активности этанола в бензоле**

Определите предельный коэффициент активности этанола в бензоле. С этой целью приготовьте раствор этанола в бензоле с концентрацией  $X=0.002$  объемом 1 мл в ампуле на 15 мл. Время термостатирования при 298 К – 10 мин.

## **Работа 6 Хроматографический анализ смеси с известными компонентами**

Проведите хроматографический анализ образца смеси органических соединений с известными компонентами, приготовленной преподавателем. Произведите идентификацию пиков на хроматограмме ее образца, используя известные величины давления насыщенного пара  $p_i^0$  компонентов, а также их предельных коэффициентов активности  $\gamma_i^\infty$  в неподвижной жидкой фазе хроматографической колонки.

### *Подготовка образцов*

Навески твердых образцов или заданные объемы исследуемых жидкостей, помещенные в ампулы объемом 15 мл, герметично закрывают в специальных металлических патронах с помощью фторопластовых и силиконовых прокладок. Затем жидкие образцы термостатируются в течение 5-30 минут, а твердые – в течение 24-200 часов. Время термостатирования для жидких растворов зависит от разности заданной и комнатной температур. Для твердых образцов на скорость установки равновесия влияет летучесть определяемых компонентов, величина навески сорбента, степень его измельчения, насыпная плотность и вид сорбции. Равновесие устанавливается быстрее при сорбции на границе раздела фаз и медленнее при образовании клатратов или набухании полимеров в процессе сорбции.

В тех случаях, когда необходимо определить предельный коэффициент активности летучего вещества, его дозируют в нужном количестве с помощью микрошприца, опустив кончик иглы непосредственно в растворитель. При



определении параметров сорбции летучих соединений твердыми веществами берут 10-15 одинаковых навесок твердого сорбента в стеклянных ампулах. Затем в каждую ампулу помещают открытые стеклянные контейнеры, рис. 14, куда дозируют разные количества жидкого сорбата с помощью микрошприца.

#### Определение давления насыщенного пара вещества

Для определения давления насыщенного пара исследуемое соединение добавляют в пустую стеклянную ампулу объемом 15 мл в количестве, на 20-50% превышающее величину, минимально необходимую для существования равновесной жидкой фазы. Ампулу герметизируют и после термостатирования насаживают на полую иглу автоматического парофазного дозатора, рис. 14. Затем из ампулы последовательно отбирают от 100 до 300 проб паровой фазы одинакового объема (контролируется компьютером) через равные промежутки времени. Пример зависимости высоты хроматографического пика исследуемого вещества от номера дозы для *трет*-бутилацетата приведен на рис. 15.

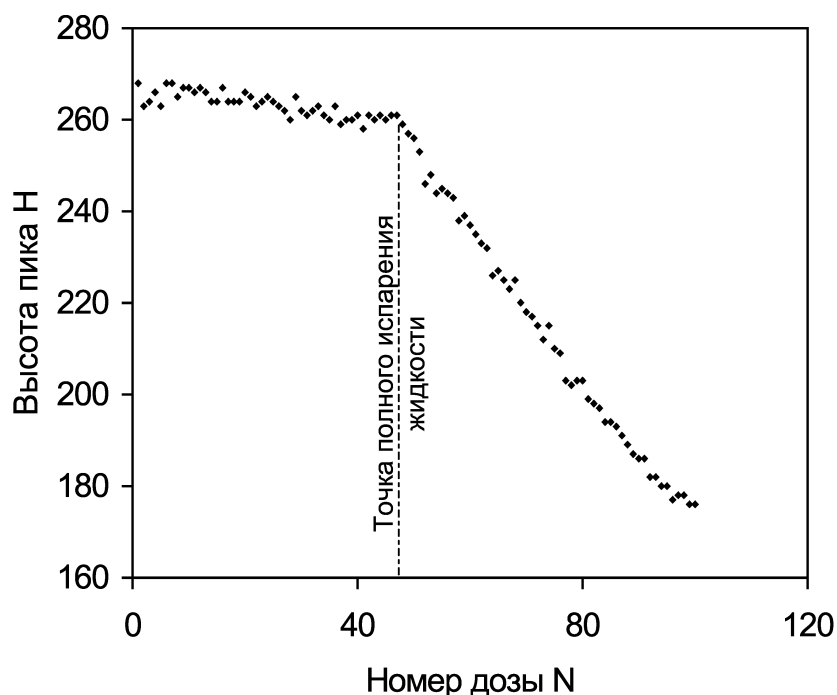


Рис. 15. Зависимость высоты хроматографического пика от номера дозы для паров *трет*-бутилацетата при определении давления его насыщенного пара,  $T = 298 \text{ K}$

По положению точки излома на этой зависимости определяли количество доз, необходимое для удаления жидкой фазы в ампуле. Далее рассчитывали среднее значение объемной доли паровой фазы  $v$ , отбираемой из ампулы с образцом при каждом дозировании, по следующему уравнению:

$$v = 1 - \exp(\ln(H_{\text{кон}}/H_{\text{нач}}) / N)$$

где  $H_{\text{нач}}$  и  $H_{\text{кон}}$  – высоты хроматографических пиков для первой и последней точки зависимости высоты хроматографического пика исследуемого вещества от номера дозы после точки полного испарения жидкости,  $N$  – количество дозирования после этой точки,  $\exp(\ln(H_{\text{кон}}/H_{\text{нач}})/N)$  – средняя степень разбавления паровой фазы в ампуле с образцом за одну дозу.

Полученная величина  $v$  позволяет вычислить количество насыщенного пара вещества  $V_{\text{нас}}$ , пересчитанное на объем чистой жидкости, в объеме ампулы с образцом  $V_{\text{амп}}$  по следующему уравнению:

$$V_{\text{нас}} = V_{\text{доб}} / (1 + v N_I)$$

где  $V_{\text{доб}}$  – объем жидкого вещества, добавленного в ампулу,  $N_I$  – количество точек, снятых до излома зависимости величины  $H$  от  $N$ . Давление насыщенного пара исследуемого вещества рассчитывается по величине  $V_{\text{нас}}$  по уравнению:

$$P_0 = \frac{V_{\text{нас}} RT}{V_M V_{\text{амп}}}$$

где  $V_M$  – мольный объем исследуемого вещества. Точность определения величины  $P_0$  составляет  $\pm 10\%$ .

### **Работа 7 Определение давления насыщенного пара *n*-октана**

Определите давление насыщенного пара *n*-октана при 298 К. С этой целью в пустую ампулу ( $V_{\text{амп}} = 15$  мл) добавьте 3 мкл жидкого *n*-октана. Время термостатирования – 10 мин.

*Определение растворимости летучего вещества*

Определение этого параметра осуществляется аналогичным образом. При этом долю паровой фазы, отбираемой из ампулы с образцом при каждом дозировании,  $v$ , определяют по методике, описанной выше для определения давления насыщенного пара вещества. В стеклянную ампулу объемом 15 мл дозируют заданный объем растворителя и добавляют количество растворяемого вещества, которое выше уровня его растворимости на величину, примерно равную половине его содержания в 14 мл насыщенного пара. Ампулу герметично закрывают, термостатируют и насаживают на полую иглу парофазного автоматического дозатора, рис. 11. Затем производят отбор 100-300 проб пара из этой ампулы. Строят график зависимости высоты хроматографического пика  $H$  растворяемого вещества от номера дозы  $N$ . При удачном выборе соотношения компонентов полученный график будет похож по форме на зависимость, приведенную на рис. 12.

$$X_{нас} = \frac{1}{n_1 + n_2} \left( n_{01} - \frac{P_0 V}{RT} (1 + v N_1) \right)$$

где  $n_1 = n_{01} - P_0 V (1 + v N_1) / (RT)$  - число молей растворяемого вещества в насыщенном растворе,  $n_2$  - число молей растворителя,  $n_{01}$  - начальное число молей растворяемого соединения в системе,  $P_0$  - давление насыщенного пара растворяемого соединения,  $V$  - объем паровой фазы в ампуле с образцом раствора,  $N_1$  - число доз на графике зависимости величины  $H$  от  $N$  до точки излома, при которой исчезает отдельная фаза растворяемого соединения в системе и остается гомогенный насыщенный раствор.

### **РАБОТА 8 Определение растворимости бензола в воде**

Определите растворимость бензола в воде при 298 К. С этой целью в пустую ампулу ( $V_{амп} = 15$  мл) добавьте 2 мл дистиллированной воды и 15 мкл жидкого бензола. Время термостатирования – 10 мин.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Б. А. Руденко. Капиллярная хроматография. - М.: Наука, 1978
2. Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. - Л.: Химия, 1988.
3. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе в 2-х т. - М.:Мир, 1988.
4. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Под ред. О.Микеша. В 2-х частях. - М.:Мир. 1982.
5. В.А. Винарский. Хроматография. - Минск: БГУ, 2003.
6. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля.- М.: Мир, 1991.