

ВОПРОСЫ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ОБРАТНОЙ ПРОДУВКИ

Г.Н.Гаджиев

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Описывается газо-хроматографический метод определения суммы органических веществ в воздушной пробе, позволяющий избавиться от нежелательного пика кислорода в хроматограмме. Определение суммарного содержания органических веществ производят на газовом хроматографе, в термостате которого между точкой ввода дозы пробы и хроматографической колонкой установлен четырёхходовой кран обратной продувки. При этом чувствительность предложенного метода в пересчёте на суммарное количество органических веществ возрастает на порядок.

В санитарно-химических исследованиях воздуха в промышленных объектах основной и первой задачей перед исследователем стоит оценка суммарного содержания органических веществ в анализируемых образцах. Наиболее простым способом определения суммарного содержания органических веществ в атмосфере воздуха является непосредственный ввод пробы исследуемого образца воздуха в хроматографическую колонку, заполненную инертным носителем с последующим детектированием органических компонентов пламенно-ионизационным детектором. Однако при всей кажущейся простоте этого способа большую трудность представляет собой устранение пика кислорода на хроматограмме, который может сильно занижать, либо завышать результаты анализа. Это зависит от того, входит ли кислород в состав исследуемой пробы отрицательным или положительным пиком на хроматограмме [1].

Кроме того, получаемая информация более полная, если дополнительно к суммарному содержанию органических веществ имеются и данные о количестве метана, доля которого в определяемой сумме может быть весьма значительной [2].

Учитывая эти соображения, описывается хроматографический метод определения суммы органических веществ, позволяющий избавиться от нежелательного пика кислорода в хроматограмме.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

1. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

2. Секционные хроматографические колонки.
3. Носитель ИНЗ-600.
4. Носитель Полисорб-2.
5. Эластомер силиконовый Е-301.
6. Баллон с азотом марки «особо чистый».
7. Генератор водорода.
8. Компрессорная установка.
9. Газовые пипетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу метода положена схема газового хроматографа, представленного на рисунке. Основное отличие хроматографической схемы от стандартной заключается в установлении крана обратной продувки, с помощью которого можно менять направление газового потока в хроматографической колонке с прямого на обратное. Таким образом, методика работы сводится к разделению кислорода от остальных компонентов пробы на хроматографической колонке и последующему переключению направления газового потока на обратное, в результате чего присутствующие в пробе органические компоненты элюируются из начала колонки и фиксируются детектором в виде суммарного неразделённого пика. Положение крана обратной продувки при прямом и обратном направлениях газового потока в хроматографической колонке на рисунке изображено соответственно сплошными и штриховыми линиями.

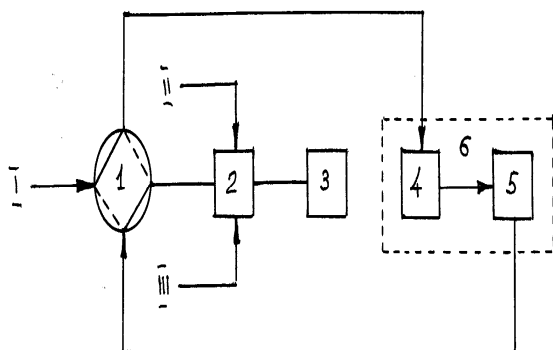


Рис. Блок-схема газохроматографической установки с системой обратной продувки: I – газ-носитель с пробой для анализа; II – воздух; III – водород; 1 – четырёхходовой кран обратной продувки; 2 – пламенно-ионизационный детектор; 3-регистрирующее и записывающее устройство; 4, 5 – хроматографические колонки; 6 – термостат.

Поскольку речь идёт об отделении кислорода от остальных компонентов пробы и, прежде всего, от метана, который в свою очередь должен чётко разделяться от следующих за ним этана и этена, наполнитель хроматографической колонки должен обладать высокой активностью и избирательностью по отношению к парам указанных углеводородов. Активный наполнитель будет сильно сорбировать тяжёлые органические компоненты, которые могут присутствовать в газовой пробе, что нежелательно, так как при обратной продувке хроматографической колонки эти тяжёлые компоненты будут элюировать, что отобразится на хроматограмме самописца в виде резко асимметричного пика. Это создаёт неудобство при расчётах хроматограмм и значительно увеличивает продолжительность хроматографического анализа. Для того чтобы тяжёлые органические компоненты пробы умеренно удерживались в хроматографической колонке и не «зависали» в начале хроматограммы, а из лёгких компонентов метан чётко отделялся от кислорода, этана и этена, хроматографическая колонка по ходу газа-носителя должна состоять из двух секций. Первая секция заполняется сорбентом, представляющим собой инертный носитель с нанесённой на него соответствующей жидкой фазой. Вторая секция заполняется просто носителем-адсорбентом. Для этой цели можно использовать соответственно

носители ИНЗ-600 и полисорб-2. Предварительно на носитель ИНЗ-600 наносят силиконовый эластомер Е-301 при массовом отношении 8,5 : 1,5, а неподвижную фазу полисорб-2 предварительно прогревают при 435 °К в слабом токе азота в течение 6 часов. При таком сочетании носителей лёгкие компоненты (кислород, метан, этан, этен) пробы, для которых ёмкость первой секции хроматографической колонки очень мала, беспрепятственно попадают в высокоселективную для них вторую секцию и разделяются. Более тяжёлые органические компоненты пробы с помощью газа-носителя умеренно продвигаются по слою адсорбента в первой секции хроматографической колонки и до момента переключения газового потока в хроматографе практически не успевают достигнуть слишком активной для них второй секции. Поэтому после переключения направления газа-носителя суммарный пик в хроматограмме появляется не сразу, а лишь спустя некоторое время, что характеризуется небольшим прямолинейным участком нулевой линии на хроматограмме. Для того чтобы изменить селективность указанных выше секций хроматографической колонки в нужном направлении и придать всей газовой схеме большую гибкость и универсальность, эти секции целесообразно поместить в индивидуальные термостаты, в каждом из которых поддерживается своя оптимальная температура.

Известно, что если степень ионизации различных углеводородов в водородном пламени приблизительно одинакова, то калибровку детектора проводят по этену. Так как предлагаемая методика позволяет определять метан отдельно от суммарного содержания остальных органических компонентов газовой пробы, то калибровку проводят и для метана. Если содержание метана в газовой пробе не представляет интерес для исследования, переключение газового потока с прямого на обратное можно осуществлять сразу после выхода пика кислорода на хроматограмме. В этом случае метан фиксируется в сумме с остальными органическими соединениями. Однако, опыты показали, что независимо от значимости содержания метана в газовой пробе, целесообразно выделять пик метана в хроматограмме отдельно. Поэтому одну и ту же пробу исследуемого воздуха следует анализировать

дважды. В первом случае при объёме дозы 10^{-6} м^3 достигается чёткое отделение метана от кислорода, во втором случае при объёме дозы 10^{-5} м^3 в хроматограмме пик метана сливается с пиком кислорода. Суммарный пик органических веществ в хроматограмме в отсутствие метана при обратной продувке получается достаточно большой и удобный для расчётов. С другой стороны, если после ввода первой дозы из хроматограммы можно получить полную информацию удовлетворяющие интересы исследования, то необходимость во втором анализе отпадает.

Определение суммарного содержания органических веществ производят на газовом хроматографе, в термостате которого между точкой ввода дозы пробы и хроматографической колонкой установлен четырёхходовой кран обратной продувки. Чувствительность предложенного метода в пересчёте на суммарное количество углеводорода в газовой пробе составляет $2 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$, что при объёме дозы пробы

воздуха $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ соответствует концентрации $5 \cdot 10^{-7} \text{ кг/м}^3$. Продолжительность анализа 3 - 5 минут.

РЕЖИМ РАБОТЫ

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Расход воздуха | $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{час}$. |
| 2. Расход водорода | $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{час}$. |
| 3. Расход газа-носителя | $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{час}$. |
| 4. Температура испарителя | комнатная |
| 5. Длина колонки первой секции | 0,6 м. |
| 6. Длина колонки второй секции | 2,0 м. |
| 7. Диаметр колонки | 0,003 м. |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра. 1966. 104 с.
2. Берёзкин В.Ф., Татаринский В.С. Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука. 1970. 159 с.

QAZ-MAYELİ XROMATOQRAFİYANIN SUALLARI.

VII. ƏKS ÜFÜRMƏ ÜSULU İLƏ HAVANIN TƏRKİBİNDƏ ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN MƏCMU MİQDARININ TƏYİNİ

Q.N.Hacıyev

Hava nümunəsinin tərkibində üzvi birləşmələrin məcmu miqdarını təyin etməyə imkan verən qaz-xromatoqrafik üsul şərh edilir. Bu üsulun tədbiqi xromatoqrammada əmələ gələn arzuolunmaz oksigen pikindən azad olmağa imkan yaradır.

QUESTIONS OF GAZ-LIQUID OF CHROMATOGRAPHY

VII. DEFINITION OF TOTAL CONTENTS OF ORGANIC SUBSTANCES IN AIR METHOD OF RETURN PURGE

G. N. Hacıyev

Chromatographic method of definition of totality of organic substances, has been described to get rid of undesirable peak of oxygen in chromatogramme.