

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

Химический факультет

РЕФФЕРАТ

**На тему: Качественный анализ в жидкостной
хроматографии**

Сдал: Магистрант 1-курса Зияев М.

Проверил: к.х.н. Рузимуродов О.

ТОШКЕНТ 2010

Хроматографы

Введение

Информационно-измерительные и управляющие системы в настоящее время находят широкое применение в лабораторной практике предприятий нефтедобычи, нефтепереработки, нефтепродуктообеспечения, научно-исследовательских, академических институтов и т.д. В условиях постоянного ужесточения требований к качеству товарных нефтепродуктов, выпускаемых НПЗ РФ, информация по составу и свойствам нефтесырья играет главенствующую роль в выборе производителями оптимальной схемы переработки нефти, а также рационального использования энергетических ресурсов НПЗ, Нефтяных Компаний и государства, в целом. Поскольку нефть к потребителям на территории России и СНГ поступает по магистральным нефтепроводам, значительные расстояния транспортировки и разветвленность системы приводят к смешению нефтей различных месторождений, что обуславливает непостоянство качества нефтесмеси. Последнее обстоятельство указывает на необходимость проведения постоянного мониторинга качества нефтесырья, поступающего на НПЗ.

Хроматограф – это прибор, который используется для хроматографического разделения и анализа смесей веществ. В состав хроматографа входят:

1. система для ввода исследуемой смеси веществ (пробы);
2. хроматографическая колонка;
3. детектирующее устройство (детектор);
4. системы регистрации и термостатирования;
5. отборные приспособления и приёмники для разделённых компонентов (для препаративных и производственных хроматографов).

Различают **газовые** и **жидкостные** хроматографы в соответствии с состоянием используемой подвижной фазы. Наиболее широко в хроматографах используется метод проявительной хроматографии (см. раздел «Классификация методов хроматографии»). **Схема работы** газового хроматографа: из баллона через регуляторы расхода и давления непрерывно с постоянной или переменной скоростью в хроматографическую колонку-трубку (диаметром 2-5 мм и длина 1-10 м) подается газ-носитель. Колонка хроматографа заполнена сорбентом и помещена в термостат, позволяющий поддерживать заданную температуру (вплоть до 500 °С). Газообразная (1-50 см³) и жидкая (несколько мкл) пробы вводятся либо вручную (газовым шприцем или микрошприцем), либо с использованием микродозаторов. В хроматографической колонке исходная многокомпонентная смесь разделяется на ряд бинарных смесей, состоящих из газа-носителя и одного из анализируемых компонентов. В зависимости от сорбируемости компонентов бинарные смеси в определённом порядке поступают в детектор. В результате происходящих в детекторе процессов (изменения теплопроводности, ионизационного тока и др.) фиксируется изменение концентрации выходящих компонентов. Эти процессы, преобразованные в электрический сигнал, записываются в виде выходной кривой (хроматограммы). Виды детекторов, используемых в газовом хроматографе, рассмотрены в разделе «Аппаратурное оформление процесса хроматографии». В качестве детектирующего устройства **жидкостном хроматографе** используется проточный рефрактометр, включаемый по дифференциальной схеме, или детектор поглощения в ультрафиолетовой области. Подача подвижной фазы - растворителя осуществляются при использовании беспульсационных систем (давление до 50 Мн/м², или 500 кгс/см²). Проба вводится с помощью микрошприца или переключающегося крана. Хроматографическая колонка в жидкостном хроматографе имеет длину не более 1 м. По сравнению с детекторами газовых хроматографов детекторы жидкостных хроматографов обладают существенно меньшей чувствительностью (примерно на 2 порядка). Чтобы точно измерить концентрации веществ, детекторы калибруют по смесям известного состава.

Точность и скорость при анализе смеси в хроматографе в значительной степени зависят от правильного выбора рабочего режима детектора и условий эксперимента (тип сорбента, температура, скорость газа-носителя, длина хроматографической колонки и др.). Применение программированного во времени изменения температуры хроматографической колонки или расхода газа-носителя помогают сократить время анализа.

Сущность хроматографического метода

Метод хроматографии и используемые в данном методе приборы – хроматографы активно используются специалистами различных сфер науки и промышленности, к коим относятся биология,

физика, геология, химическая промышленность и другие отрасли. Востребованность хроматографического метода объясняется часто возникающей необходимостью разделения смесей различных веществ на составляющие компоненты, которое приобрело особое значение в последние десятилетия в связи с проблемой получения сверхчистых веществ.

Метод хроматографии основан на распределении компонентов смесей между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную. Поэтому, если компоненты смеси находятся в различных фазах, то разделение не представляет труда. В случае, когда компоненты смеси образуют одну фазу, задача существенно усложняется. Тогда метод хроматографии прибегает к изменению агрегатного состояния отдельных компонентов (к примеру, добиваться их выпадения в осадок) или же применяет химические или физические методы разделения. Применяемые в хроматографии физические методы разделения, основаны на кинетических явлениях или фазовых равновесиях.

Дистилляция, кристаллизация, экстракция и адсорбция – в основе всех этих методов разделения, используемых в хроматографах, лежит изменение фазовых равновесий. Во время применения данных методов в хроматографах молекулы веществ, которые образуют смесь, переходят через границу раздела фаз, стремясь к такому распределению, при котором в каждой фазе устанавливается постоянная равновесная концентрация.

При близости свойств компонентов исследуемой смеси достаточной степени разделения в хроматографе можно достигнуть только многократным повторением элементарного акта разделения. В таких случаях полное разделение в хроматографах достигается только для простых систем, которые содержат не более трех компонентов. Примером является использование многократного разделения в насадочных или тарельчатых ректификационных колоннах (хроматографа).

Для получения более полного разделения, метод хроматографии использует наложение действия кинетического фактора на эффект, вызываемый многократным установлением фазовых равновесий. При использовании кинетических явлений (в хроматографии при молекулярной дистилляции), через границу раздела фаз только в одном направлении переносятся молекулы лишь одного вещества. Если хроматографом производится разделение смеси в таких системах, в которых подвижная фаза перемещается относительно неподвижной, то улавливание и удаление молекул, покидающих границу раздела фаз, происходит благодаря постоянному перемещению подвижной фазы. При этом молекулы, выходя из подвижной фазы, возвращаясь в нее, попадают в новый элемент объема.

Хроматография получает высокую эффективность разделения, если фазовые переходы повторяются многократно в процессе разделения. Так как в хроматографии фазовые переходы связаны с поверхностью раздела, то подвижная и неподвижная фазы должны обладать большой поверхностью соприкосновения, а из-за наличия диффузионных процессов, снижающих эффективность разделения, фазы должны иметь относительно небольшую толщину взаимодействующего слоя.

В определенной степени эти требования выполняются в методе разделения смеси веществ, получившем название собственно хроматографического.

В данном случае в качестве неподвижной фазы берется мелкоизмельченный сорбент, им наполняется стеклянная или металлическая трубка, и движение подвижной фазы (жидкости или газа) осуществляется за счет перепада давления на концах этой трубки. Подобное устройство представляет собой хроматографическую колонку (колонку хроматографа). Смесь веществ, которую нужно разделить, вместе с потоком подвижной фазы поступает в колонку хроматографа. При контакте с поверхностью неподвижной фазы каждый из компонентов разделяемой смеси в соответствии с его свойствами (например адсорбируемостью или растворимостью) распределяется между подвижной и неподвижной фазами. Из-за непрерывного движения подвижной фазы во взаимодействие с неподвижной фазой вступает только часть распределяющегося компонента. При этом другая его часть продвигается дальше в направлении потока и вступает во взаимодействие с другим участком поверхности неподвижной фазы. Поэтому только при достаточно медленном движении подвижной фазы, на небольшом слое неподвижной фазы происходит распределение вещества между подвижной и неподвижной фазами.

При хроматографии компоненты смеси, которые были поглощены неподвижной фазой, не участвуют в перемещении подвижной фазы до тех пор, пока они не десорбируются и не будут снова перенесены в подвижную фазу. Поэтому для прохождения всего слоя неподвижной фазы в колонке хроматографа каждому из них потребуется большее время, чем молекулам подвижной фазы. Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной степенью сродства к неподвижной фазе (различной адсорбируемостью или растворимостью), то время пребывания их в этой фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке хроматографа различны. Если колонка хроматографа имеет достаточную длину, то это различие может привести к полному разделению смеси на составляющие ее компоненты.

Хроматографический метод применяется не только для разделения и анализа смеси веществ. На данном этапе хроматография широко используется и как метод научного исследования, например, для исследования свойств сложных систем, в частности растворов.

Итак, хроматография – это процесс, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Хроматография осуществляется при сорбционном распределении вещества между двумя фазами, одна из которых перемещается относительно другой.

Состав смеси, которая покидает колонку хроматографа, постоянно меняется. Здесь, в отличие от экстракции или ректификации, нельзя отбирать в течение всего процесса непрерывно одну и ту же фракцию, или одно и то же вещество (за исключением специальных случаев, когда имеет место движение слоя сорбента).

Классификация по агрегатному состоянию фаз

Классификация хроматографов по агрегатному состоянию фаз относится к хроматографии в целом.

Газовой хроматографией называется применяемый в хроматографах хроматографический метод, в котором в качестве подвижной фазы выступает газ или пар. Газовая хроматография, в свою очередь, подразделяется на газо-адсорбционную (газо-твердую) и газо-жидкостную хроматографию.

При использовании в хроматографах газо-адсорбционной хроматографии неподвижной фазой служит твердое вещество — адсорбент, при газо-жидкостной хроматографии неподвижная фаза — жидкость, распределенная тонким слоем по поверхности какого-либо твердого носителя (зерненого материала, стенок колонки).

Классификация хроматографов на основе природы элементарного акта

Если в хроматографе неподвижной фазой служит жидкость, то элементарным актом, как правило, является акт растворения. Тогда анализируемое в хроматографе вещество растворяется в жидкой неподвижной фазе и распределяется между неподвижной и подвижной фазами. Это распределительная хроматография, одним из вариантов которой является и газо-жидкостная хроматография.

В случае, когда неподвижной фазой в хроматографе является твердое вещество—адсорбент, элементарным актом будет процесс адсорбции вещества. Следовательно, газо-твердая хроматография — частный случай адсорбционной хроматографии. Однако, следует принять к сведению, что в газо-жидкостной хроматографии определенную роль может играть адсорбция на межфазных границах (газ - жидкость и жидкость - твердый носитель) и в газо-адсорбционной—процесс растворения.

Классификация по способам перемещения фаз

Классификация хроматографов по способам перемещения фаз. Различают три метода: проявительная, или элюентная, фронтальная и вытеснительная хроматография. Каждый из них рассмотрен в отдельности в следующих подразделах:

Проявительная хроматография

Опишем схему работы используемого в хроматографах метода проявительной хроматографии. Заполненная сорбентом колонка хроматографа промывается чистым газом Е, который сорбируется слабее всех остальных компонентов смеси. После чего, не прекращая подачу газа Е, в колонку хроматографа вводится порция анализируемой смеси, к примеру, вещества А и В, которые сорбируются в верхних слоях сорбента и вследствие движения газа по колонке хроматографа постепенно перемещаются вдоль слоя сорбента с различными для каждого компонента скоростями. В конце концов зона лучше сорбирующегося вещества (пусть это будет В), постоянно отстает от зоны хуже сорбирующегося вещества А и при достаточной длине колонки хроматографа смесь веществ А и В разделяется. Изменение концентрации вымываемых веществ по выходе из колонки хроматографа может быть зафиксировано в виде непрерывной кривой, называемой хроматограммой.

Проявительный метод—наиболее часто используемый в хроматографах при газовой хроматографии. Главным его достоинством следует считать возможность практически полного разделения на составляющие компоненты. Однако у данного метода есть и недостаток: вследствие разбавления компонентов смеси газом-носителем значительно уменьшается концентрация веществ после вымывания их из колонки хроматографа. Но и этот недостаток компенсируется при использовании в хроматографе высокочувствительных детекторов.

Фронтальный метод в хроматографах

Суть используемого в хроматографах фронтального метода состоит в непрерывном пропускании анализируемой смеси через слой сорбента в колонке хроматографа. Пусть анализируемая смесь состоит из двух компонентов А и В, изотерма сорбции которых линейная, и слабо сорбирующегося газа Е. Тогда газ Е заполняет весь объем колонки хроматографа и покидает ее в чистом виде, а на хроматограмме фиксируется горизонтальная (нулевая) линия. В случае, если компонент А сорбируется слабее чем компонент В, после насыщения сорбента веществом А из колонки хроматографа начинает выходить смесь вещества А с газом Е. При этом на хроматограмме появляется ступень, высота которой соответствует концентрации вещества А в газе Е на выходе из колонки хроматографа. Данная концентрация может быть больше или равна исходной концентрации А. В итоге, когда сорбент насыщается таким же образом и веществом В, из колонки хроматографа начинает выходить смесь газа, содержащая все исходные компоненты. На хроматограмме же появляется вторая ступень, чья высота соответствует суммарной исходной концентрации веществ А и В

Если в хроматографе обрабатывается более сложная смесь, исходная концентрация всех компонентов достигается после насыщения сорбента всеми ее компонентами. Соответственно, количество ступеней на хроматограмме фронтального анализа равно количеству сорбирующихся компонентов смеси.

Фронтальный метод применяется в хроматографах гораздо реже, чем проявительный по той причине, что он позволяет выделить из смеси в чистом виде лишь одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество. Данный метод используется в хроматографах для аналитических и препаративных целей только в особых случаях. Фронтальный метод применяется также для определения физико-химических характеристик вещества, в частности, для определения изотерм сорбции.

Вытеснительный метод в хроматографах

В вытеснительном методе десорбция компонентов смеси в хроматографе осуществляется потоком сильно сорбирующегося вещества - вытеснителя. При работе хроматографа по этому методу заполненная сорбентом колонка предварительно промывается несорбирующимся веществом, после чего вводится порция анализируемой смеси. Под действием потока вытеснителя происходит продвижение компонентов смеси и их вымывание из колонки хроматографа. Компоненты анализируемой смеси, перемещаясь впереди фронта вытеснителя, разделяются на зоны в соответствии с их сорбционным сродством.

При анализе хроматограммы вытеснительного метода можно увидеть, что в отличие от фронтального метода каждая ступень хроматограммы, полученной вытеснительным методом, соответствует содержанию одного компонента.

При использовании в хроматографах вытеснительного метода компоненты смеси не разбавляются промывающим веществом, поэтому, в отличие от проявительного при вытеснительном методе концентрация компонентов смеси не только не уменьшается, но даже увеличивается.

Вытеснительный метод нечасто используется в газовой хроматографии. Его используют при работе с хроматографами главным образом при определении микропримесей.

Газоадсорбционная хроматография

Особенностью применяемого в хроматографах метода газоадсорбционной хроматографии является применение в качестве неподвижной фазы адсорбентов с высокой удельной поверхностью ($10-1000 \text{ м}^2/\text{г}$), а также то, что распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы, т.е. концентрирование их на границе раздела твердой и газообразной фаз, происходит за счет имеющих электростатическую природу межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных). Есть возможность образования водородной связи, при этом вклад этого вида взаимодействия в удерживаемые объемы значительно уменьшается с ростом температуры. Метод газоадсорбционной хроматографии редко использует комплексообразование для селективного разделения веществ.

При использовании хроматографов в аналитической практике необходимо, чтобы при постоянной температуре количество адсорбированного вещества на поверхности C_s было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе C_m :
 $C_s = k C_m$,

Данное условие означает, что распределение должно происходить в соответствии с линейной изотермой адсорбции (k — константа). При соблюдении этого условия каждый компонент перемещается вдоль колонки хроматографа с постоянной скоростью, которая не зависит от его концентрации. Так как разделение веществ обусловлено различной скоростью их перемещения, то в газоадсорбционной хроматографии важно правильно выбрать адсорбент, чья площадь и природа поверхности обуславливают селективность (разделение) при заданной температуре. H/T (от ΔH При повышении температуры уменьшается теплота адсорбции нее зависит удерживание) и соответственно t_R . Данное свойство используется в практике анализа. Если в хроматографе разделяют соединения, сильно различающиеся по летучести при постоянной температуре, то низкокипящие вещества элюируются быстро, высококипящие имеют большее время удерживания. Поэтому их пики на хроматограмме будут ниже и шире, и анализ таких соединений занимает много времени. Для решения данной проблемы нужно в процессе хроматографирования повышать температуру колонки хроматографа с постоянной скоростью (программировать температуру). В этом случае близкие по ширине пики на хроматограмме будут располагаться равномерно.

Адсорбентами в газоадсорбционной хроматографии служат активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Основные недостатки метода газоадсорбционной хроматографии и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул связаны с неоднородностью поверхности активных адсорбентов. Но на геометрически и химически однородных макропористых адсорбентах можно проводить анализ смесей сильнополярных веществ. В последнее время ситуация улучшилась: стали выпускать адсорбенты с более или менее однородной поверхностью, такие, как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

Наиболее часто метод газоадсорбционной хроматографии используется для анализа в хроматографах смесей газов и низкокипящих углеводородов, которые содержат активных функциональных групп.

Изотермы адсорбции таких молекул близки к линейным. К примеру, для разделения O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂ применяют глинистые. Температура колонки хроматографа программируется для сокращения времени анализа за счет уменьшения t_R высококипящих газов. Молекулярные сита — высокопористые природные или синтетические кристаллические материалы, все поры которых имеют примерно одинаковые размеры (0,4—1,5 нм), — используются для разделения изотопов водорода. Сорбенты, которые называют порпаками, разделяют гидриды металлов (Ge, As, Sn, Sb). Для определения воды в неорганических и органических материалах, например в растворителях, самым быстрым и удобным является метод газоадсорбционной хроматографии на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами.

Газожидкостная хроматография

Применяемый при работе с хроматографом метод газожидкостной хроматографии – это метод, наиболее часто используемый в аналитической практике. Это объясняется тем, что чрезвычайное разнообразие жидких неподвижных фаз позволяет облегчить выбор селективной для данного анализа фазы, с линейностью изотермы распределения в более широкой области концентраций. А это дает возможность работать с большими пробами, и с легкостью получения воспроизводимых по эффективности колонок хроматографа.

Распределение компонентов в хроматографе между носителем и неподвижной жидкой фазой происходит за счет растворения их в жидкой фазе. Селективность зависит от упругости пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе. Закон Рауля гласит, что при растворении упругость пара вещества над раствором p_i прямо пропорциональна его коэффициенту активности a_i давлению паров чистого вещества P°_i при данной температуре: $p_i = a_i P^{\circ}_i$

Так как концентрация i -го компонента в равновесной паровой фазе определяется его парциальным давлением, то можно положить, что $p_i \sim c_i$, а $a_i \sim c_i$. Тогда коэффициент селективности α_{ij} Отсюда видно, что чем ниже температура кипения вещества (чем больше P°_i), тем слабее удерживается оно в колонке хроматографа. Для разделения в хроматографе веществ, температуры кипения которых одинаковы, используют различия во взаимодействии с неподвижной жидкой фазой: чем сильнее взаимодействие, тем меньше коэффициент активности и больше удерживание.

Область применения хроматографии

На сегодняшний день метод газовой хроматографии является одним из самых востребованных методов многокомпонентного анализа, применяемых в хроматографах, поскольку его отличает экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Метод применяется для решения многих аналитических проблем. Самостоятельным аналитическим методом, используемым при работе с хроматографом, можно считать количественный газохроматографический анализ. Он более эффективен при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.). Данный метод нашел широкое применение в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла — тысячи), он незаменим при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. Метод капиллярной хроматографии с успехом используется при анализе сложных многокомпонентных смесей, так как число теоретических тарелок для 100 м колонки хроматографа достигает.

Более широкие возможности открываются при использовании в хроматографах реакционной газовой хроматографии по причине того, что многие нелетучие, термонеустойчивые или агрессивные вещества непосредственно перед введением в хроматографическую колонку могут быть переведены с помощью химических реакций в другие — более летучие и устойчивые. Чаще всего химические превращения осуществляют на входе в колонку хроматографа, реже — в самой колонке или на выходе из нее перед детектором. Более удобно проводить превращения вне хроматографа. К недостаткам метода реакционной газовой хроматографии следует отнести возрастание времени анализа и появление новых источников ошибок.

Метод реакционной хроматографии часто применяют в хроматографах для определения содержания микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридами металлов, с карбидом кальция или металлическим натрием и др., продукты реакции (водород, ацетилен) детектируются с высокой чувствительностью пламенно-ионизационным детектором. К парам воды этот детектор малочувствителен. Широко применяют химические превращения в анализе термически неустойчивых биологических смесей

Адсорбционная хроматография, которая широко применяется для разделения углеводородных компонентов нефти, оказалась малоприменимой для разделения концентрата сернистых соединений, содержащего арены. Даже многократной хроматографией как в паровой, так и в жидкой фазе не удалось отделить сернистые соединения от аренов.

Адсорбционная хроматография в настоящее время является одной из основных составных частей всех комплексных методик по исследованию химического состава нефтей, начиная с самых легких, газобензиновых частей и кончая смолами. Она почти незаменима при выделении из нефти без воздействия высоких температур высокомолекулярных соединений и при дальнейшем разделении их на группы, более близкие по химической природе.

Газовая адсорбционная хроматография отличается большей термической стабильностью неподвижных фаз — адсорбентов и может успешно применяться как при высоких температурах для анализа высококипящих соединений, так и при низких — для анализа природных и нефтяных газов. Для анализа слабо адсорбирующихся молекул газов и легкокипящих углеводородов используют адсорбенты с большой удельной поверхностью — цеолиты, тонкопористые силикагели. По мере увеличения объема анализируемых молекул необходимо применять все более макропористые адсорбенты с менее развитой поверхностью. Выпуск однородных адсорбентов, в частности цеолитов и пористых полимеров, так называемых пор ап ахов, на основе сополимеров стирола, этилстирола и дивинилбензола позволил уменьшить несимметричность пиков и расширить область применения ГАХ. Интересным адсорбентом для ГАХ является графитированная сажа. Адсорбция на ней осуществляется за счет неспецифических дисперсионных сил, и при разделении смесей определяющую роль играет число контактов звеньев молекулы с плоской поверхностью частиц сажи. Например, время удерживания углеводородов Се в соответствии с уменьшением поверхности контакта изменяется в следующем ряду: гексан>бензол>циклогексан. Графитированную сажу применяют и для анализа изомеров и изотопов.

Адсорбционная хроматография на силикагеле использовалась для удаления аренов в «комбинированном» методе определения индивидуального состава бензинов [75]. При этом достигалось более полное удаление аренов по сравнению с сульфированием.

Адсорбционная хроматография позволяет отделить более полярные гетероатомные соединения и арены от менее полярных алканов и циклоалканов, осуществить первичное концентрирование сераорганических соединений нефтяных фракций. Возможность разделения обусловлена различием энергии адсорбции, например на оксиде алюминия [195]: алканов 0,084, аренов 0,25— 0,50, сульфидов 3,18—5,53, эфиров 7,41., кетонов 14,0, сульфокси-дов 16,7, ароматических аминов 18,4, фенолов 31,0, ароматических кислот 79,6 кДж/моль.

Жидкостная адсорбционная хроматография применяется для группового разделения углеводородов на алка-но-циклоалкановую и ареновую фракции, а также для разделения аренов по степени цикличности. Хроматографические колонки заполняются силикагелем или двойным адсорбентом — окисью алюминия и силикагелем. В качестве десорбентов при анализе керосиновых и масляных фракций для вымывания насыщенных угле-[102, С.89]

Каждая из полученных фракций подвергается раздельному исследованию. Каким образом исследуют, например, бензиновую фракцию? Углеводороды бензиновой фракции разделяются на две части — ароматическую и нафтено-парафиновую — с помощью адсорбции на силикагеле (жидкостно-адсорбционная хроматография)¹. Это разделение возможно потому, что ароматические углеводороды сильнее адсорбируются поверхностью адсорбента, чем нафтеновые и парафиновые углеводороды. Если пропускать бензиновую фракцию через стеклянную колонку, наполненную мелкоизмельченным силикагелем, то ароматические углеводороды адсорбируются в первую очередь и задерживаются в верхней части колонки, а смесь нафтеновых и парафиновых углеводородов проходит в нижнюю часть колонки и по мере ее накопления вытекает снизу. С помощью специальных растворителей можно вытеснить из колонки раздельно нафтено-парафиновую и ароматическую части, причем разделение удастся

осуществить количественно. Этот метод разделения неоднократно проверялся на искусственных смесях. В книге Россини, Мэйра и Стейфа «Химия углеводов неф

Газо-адсорбционная хроматография. Примером может быть разделение газообразных углеводов на твердых адсорбентах (гиперсорбция), а также разделение газов на молекулярных ситах.

Впервые адсорбционная хроматография была использована для разделения Цветом еще в конце XIX в. Широкое распространение для разделения и анализа "нефтяных фракций, метод получил с 40-х годов XX в. В настоящее время адсорбционная хроматография — основной аналитический и препаративный метод отделения аренов от алканов и циклоалканов, разделения моно- и полициклических углеводов.

Колоночная адсорбционная хроматография на силикагеле или оксиде алюминия позволяет выделить концентрат гетероатомных соединений. Лишь небольшая часть 2—10 % общего их количества может остаться в углеводородной фракции. Для адсорбционного выделения гетероатомных соединений можно воспользоваться стеклянными хроматографическими колонками, объемное отношение адсорбента к разделяемому сырью от 1 : 10 до 5 : 1. При максимальном отношении адсорбента к сырью получают фракции алка-но-циклоалкановых, моноцикло- и бициклоаренов, а также адсорбционные смолы (концентрат гетероатомных соединений). Во фракции адсорбционных смол сосредотачивается подавляющая часть серу-, азот- и кислородсодержащих соединений нефтяной фракции. Элюентом углеводородных фракций служит изопентан, петролейный эфир или бензол.

Подобные комбинированные методы применяют потому, что адсорбционная хроматография весьма надежна и удобна для анализа N₂, Na, CH₄, O₂, а газо-жидкостная — для определения состава углеводородных газов.

Серусодержащие соединения. Методы выделения из нефтяных фракций и разделения сераорганических соединений основаны на регулировании межмолекулярных взаимодействий (перегонка, ректификация, экстракция, адсорбционная хроматография, солеобра-зование и комплексообразование). Процессы перегонки и ректификации рассмотрены выше. Ниже рассматриваются методы выделения сераорганических соединений, имеющие отличительные особенности по сравнению с методами выделения углеводородных соединений.

Ароматические структурные элементы этих сложных гибридных молекул наиболее резко отличаются от парафиновых и циклопара-финовых звеньев по составу, свойствам и химическим реакциям, поэтому большая часть методов разделения смесей высокомолекулярных углеводов по типам молекул (избирательное растворение, адсорбционная хроматография и др.) основана на использовании именно этой, химически более активной ароматической части гибридных молекул. Так, гибридные молекулы углеводородов молекулярного веса около 400 (C₂₅—C₃₀), содержащие только одно бензольное кольцо, удается выделить из сложной смеси при помощи адсорбционной хроматографии, хотя доля атомов углерода, входящих в бензольное кольцо, составляет всего 20—25% от их общего числа в молекуле.

Иную комбинацию хроматографических методов применили сотрудники Горного Бюро США при изучении состава тяжелых нефтяных дистиллятов (370—535°C). В их схеме (рис. 1.2) используются ионообменные способы выделения соединений кислого и основного характера, координационная хроматография на атта-пульгите (каолине), модифицированном FeCl₃, для отделения нейтральных азотистых соединений, адсорбционная хроматография в составной колонке, содержащей силикагель в верхней и алюмо-гель в нижней части, и гельфльтрационная хроматография (ГФХ) для разделения углеводов и сернистоароматических концентратов на узкие фракции веществ, различающихся по ароматичности и общей цикличности молекул

Выделенные на установке Ишимбайского нефтеперерабатывающего завода из фракции 170—310 °C нефтяные сульфиды после реэкстракции 78—84 % (I стадия) и 80—

86 % (II стадия) серной кислотой содержали до 99,7 % сульфидов (табл. 24). В их составе преобладают алкилтиоциклоалканы — 47—49, алкилтио-бициклоалканы— 16—28, алкилтиотрициклоалканы — до 14, ал-килциклоалкилсульфиды — до 21, тиоалканы — до 13 %. _ Адсорбционная хроматография. Теоретические основы различных видов хроматографии рассмотрены в работах .

В отличие от кислородсодержащих соединений нефти, которые представлены в основном кислотами и оенолами, легко удаляемыми из нефтяных фракций щелочью, удалить сернистые соединения очень сложно. Это связано с тем, что большинство сернистых соединений нейтральны и очень близки по свойствам к ароматическим соединениям нефти. Даже меркаптаны, имеющие слабокислые свойства, по мере увеличения молекулярной массы теряют эти свойства и их выделение из нефтяных фракций с помощью щелочи становится нецелесообразным. Все существующие в лабораторной и промышленной практике химические и физико-химические методы разделения — такие, как сульфирование, адсорбционная хроматография, экстракция, разделение с помощью комплексообразования и ректификация — оказываются малоэффективными и пока неприемлемы для промышленности.

Инструментальные методы исследования в системе мониторинга качества нефтей и нефтепродуктов.

Газохроматографические методы анализа

Среди физико-химических методов, применяемых в институте для исследования нефтепродуктов, ведущее место принадлежит газовой хроматографии (ГХ). Аппаратный парк лаборатории насчитывает более десятка газовых хроматографов: отечественные типа ЛХМ-80, Цвет 500, Биохром, АПК Кристалл 2000М, чешские Хром-5 и анализатор имитированной дистилляции фирмы Varian - модель 3800.

В арсенале лаборатории аналитического контроля и хроматографических исследований более 30 газохроматографических методик. Однако, в процессе выполнения плана НИОКР возникает необходимость разработки новых методических вариантов с целью повышения информативности результатов хроматографического разделения, упрощения процедуры обработки данных, обеспечения надежности и точности получаемых результатов и др.

Газохроматографический метод определения содержания углеводородов C₁-C₆ в нефти

Определение содержания в нефти легких углеводородов C₁-C₆ имеет большое значение, поскольку этот показатель характеризует качество товарной нефти и обуславливает технологические условия ее переработки, позволяет выявить возможную подкачку в нефть газовых конденсатов в процессе ее транспортировки и т.д. В лабораторной практике отечественных НПЗ для выполнения указанного определения принят ГОСТ 13379-82. Однако, методически проведение анализа по ГОСТ весьма сложно: работа выполняется на хроматографе с детектором по теплопроводности невысокой чувствительности; для определения углеводородов C₁-C₅ и C₁-C₆ рекомендованы различные сорбенты; для количественной интерпретации используется метод абсолютной градуировки; масса пробы нефти, введенной в хроматограф, определяется путем взвешивания на аналитических весах микрошприца; для удерживания асфальтенов применяется фор-колонка с фильтровальной бумагой или адсорбентом, что снижает эффективность разделения; завершает анализ этап обратной продувки, нарушающий рабочий режим хроматографа.

В нашей лаборатории разработан альтернативный упрощенный методический вариант определения содержания легкокипящих углеводородов в нефти. Сущность метода заключается в разделении углеводородов C₁-C₆, входящих в состав нефти, методом газожидкостной хроматографии на высокоэффективной капиллярной колонке со скваланом (число "теоретических тарелок" от 30000 до 40000), с последующей их регистрацией пламенно-ионизационным детектором (ПИД), после фиксирования. Для количественной интерпретации используется метод внутреннего стандарта [2,5], в качестве образца сравнения принят МТБЭ. Процедура пробоподготовки включает предварительное осаждение асфальтенов n-гептаном.

На рис. 1 представлена типовая хроматограмма, в таблице 1 - результаты анализа образцов нефтесмесей, отобранных из резервуаров товарно-сырьевой базы (ТСБ) ОАО "НК НПЗ".

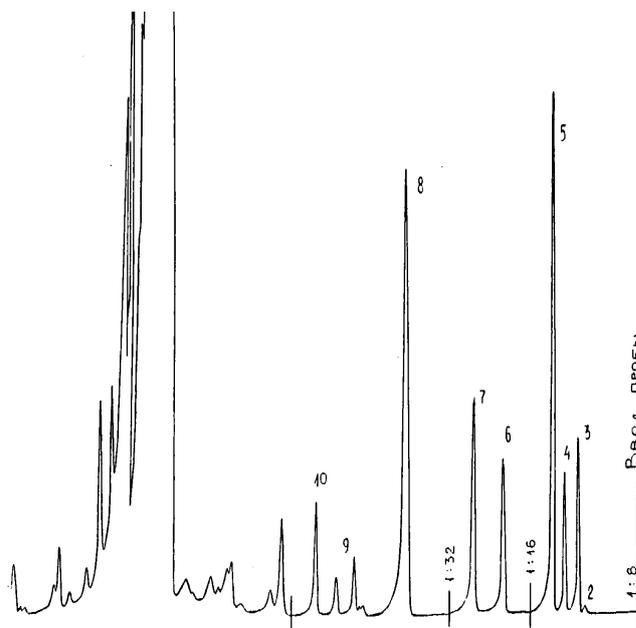


Рис.1 Типовая хроматограмма определения углеводородов C1-C6 в нефти:

2 - этан, 3 - пропан, 4 - изобутан, 5 - н-бутан, 6 - изопентан, 7 - н-пентан, 8 - образец сравнения, 9 - сумма C_{6,10} - н-гексан

№№ п/п	Показатель	Отбор 09.04.2001г.			Отбор 26.04.2001г.		
		PBC 2	PBC 3	PBC 7	PBC 5	PBC 6	PBC 7
1	Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	813	804	813	844	827	817
2	Содержание серы, % мас.	0,86	0,76	0,79	1,42	1,01	0,87
3	Содержание C ₁ -C ₆ :						
	C ₂ H ₆ Этан	сл.	сл.	0,04	0,02	сл.	сл.
	C ₃ H ₈ пропан	0,21	0,18	0,45	0,36	0,23	0,30
	изо-C ₄ H ₁₀ Изобутан	0,38	0,40	0,32	0,27	0,35	0,26
	н-C ₄ H ₁₀ Н-бутан	1,61	1,41	1,52	0,97	1,47	1,11
	изо-C ₅ H ₁₂ изопентан	1,77	1,74	1,87	0,98	1,47	1,35
	н-C ₅ H ₁₂ н-пентан	2,09	2,02	2,00	1,41	1,64	1,64
	изо-C ₆ H ₁₄	2,07	2,00	1,54	1,50	2,00	2,00
	н-C ₆ H ₁₄ н-гексан	1,97	2,21	1,35	1,29	1,57	1,64
	S C ₁ -C ₄	2,20	1,99	2,33	1,62	2,05	1,67
	S C ₁ -C ₅	6,06	5,75	6,20	4,01	5,16	4,66
	S C ₁ -C ₆	10,10	9,96	9,09	6,80	8,73	8,30

Метод обеспечивает определение содержания углеводородов C₁-C₆ в диапазоне от 0.010 % масс и выше. Сходимость результатов соответствует значениям точностных характеристик ГОСТ 13379-82.

Газохроматографический метод определения содержания МТБЭ в бензинах

При разработке ГХ-методики определения содержания МТБЭ в бензиновых фракциях и товарных топливах [3] полностью реализован оригинальный прием, используемый в предыдущем методе. Сущность метода заключается в прямом хроматографическом определении МТБЭ (диапазон концентраций 0.010-20.0%

мас. и выше) в испытуемом продукте, в качестве образца сравнения принят диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Метод предназначен для осуществления лабораторного контроля за содержанием оксигенатов в бензинах, внедрен в лабораторную практику института.

Определение фракционного состава нефтяных фракций методом имитированной дистилляции

Самым популярным хроматографическим методом в лабораторной практике ОАО СвНИИ НП является метод имитированной дистилляции (ИД). Методом ИД получают кривую, подобную ИТК (истинная температура кипения), которая строится по данным хроматографического разделения эталонной смеси н-алканов и исследуемого продукта на колонке с неполярным сорбентом в режиме программирования температуры. Кривые ИД, связывающие температуру кипения с количеством продукта, хорошо совпадают с результатами определения фракционного состава разгонкой на аппаратах АРН, а также методом ASTM D 2892.

Специалистами института разработан и успешно используется методический вариант газохроматографического определения фракционного состава парафинсодержащих продуктов, преимущества которого заключаются в сокращении процедуры получения хроматограммы "эталонной" смеси, в данном методе в качестве реперных точек принимаются н-алканы исследуемого образца. Методика внедрена на предприятиях объединения "Башнефтехимзаводы" [4]. Существенным недостатком метода является чрезвычайно трудоемкая процедура ручной обработки хроматограмм, требующая до 5 часов рабочего времени.

В 2001 году нашим институтом приобретен и при активном участии автора пущен аппаратно-программный комплекс на базе автоматизированного многоканального газового хроматографа КРИСТАЛЛ 2000М (разработчик и поставщик - ЗАО СКБ "Хроматэк", г. Йошкар-Ола). В отечественном приборостроении на данный момент это самый надежный лабораторный хроматограф с программным обеспечением.

Основой системы управления хроматографа КРИСТАЛЛ 2000М является одноплатный микропроцессорный контроллер, на котором размещены законченные функциональные узлы системы управления, выполненные на элементной базе ведущих западных производителей электронных компонентов с высоким уровнем надежности. Контроллер обеспечивает создание и хранение в ПЗУ до 10 методик анализа, управление системами автоматического регулирования температуры в термостатах детектора, испарителя и колонок, расхода и давления газов в регуляторах расхода, контроль исправности устройств хроматографа, а также связь с компьютером.

Измерение сигналов с детекторов производится одновременно по 4-м каналам 24-разрядными аналого-цифровыми преобразователями (АЦП) с эффективным динамическим диапазоном не менее 106. Диапазон входных сигналов детекторных АЦП от 10 мкВ до 10 В.

Электронная цифровая система регулирования обладает 20-разрядным разрешением, малым уровнем собственных шумов, что обеспечивает точность поддержания температур термостатируемых объектов до 0.05 0С и расхода газа до 0.03 см³/мин.

Диалог с оператором-хроматографистом производится с помощью 2-х строчного вакуумно-люминисцентного индикатора.

Оригинальная процедура взаимодействия хроматографа и компьютера, форма протокола обмена данными позволяет осуществлять полный контроль хроматографа компьютером, а именно, задание всех режимов работы, получение исчерпывающей информации о состоянии прибора.

В выполняющей методике осуществляется поджиг пламени детекторов по соответствующему алгоритму для данного модуля (ПВД/ПВД).

Установленная в АПК программа сбора и обработки хроматографической информации "ХРОМАТЭК-АНАЛИТИК" обеспечивает тонкую настройку алгоритма выявления пиков на хроматограмме. Многозадачность программы - возможность одновременно принимать хроматографические данные и работать с необходимыми Приложениями, не прерывая процесса измерения.

Универсальность программы - одинаково хорошо подходит как для проведения серийных однотипных

анализов, так и для научных исследований.

С использованием прибора нового поколения в стадии разработки экспрессный методический вариант метода имитированной дистилляции для чего нарабатывается экспериментальный материал и обрабатывается процедура интерпретации хроматограмм, включающая: во-первых, сбор хроматографической информации, обработку хроматограммы с ручной разметкой по реперным компонентам, расчет площадей с использованием программного обеспечения "ХРОМАТЭК АНАЛИТИК", распечатку количественного расчета; во-вторых, перенос результатов в математическую модель приложения Microsoft Excel, построение кривой ИД в "точечном графике".

На рис.2 А приведена хроматограмма дизельного топлива (ДТ) с установки 24-6/2 ОАО "НК НПЗ", полученная на АПК; на рис.2 Б - кривая ИТК. Время от ввода пробы до получения ИТК составляет в данном случае ~ 1 час. Для предварительной оценки показателей сходимости и воспроизводимости метода выполнено определение фракционного состава одного образца на АПК и на Хром-5.

На рис.2 Б - представлены кривые имитированной дистилляции, полученные по результатам хроматографического разделения на ХРОМ-5 и АПК "ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 2000М".

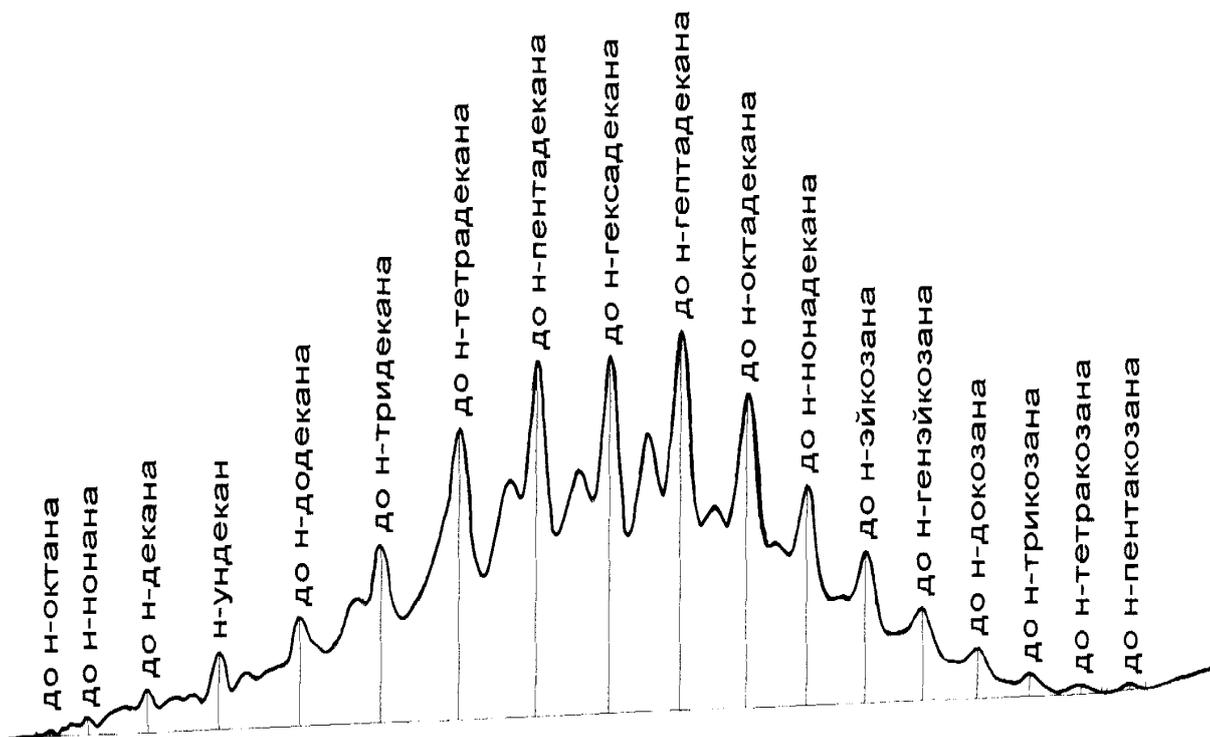


Рис.2 А. Типовая хроматограмма ДТ с АПК "Хроматэк-Кристалл 2000М"

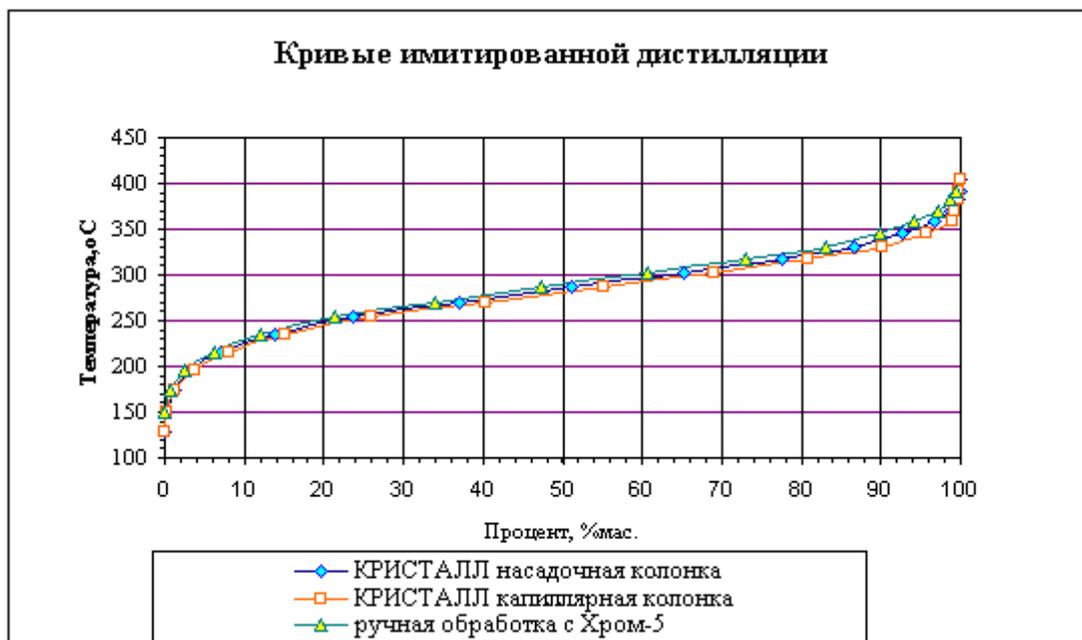


Рис.2 Б. Сопоставительные результаты определения фракционного состава

2. Спектральные методы исследования

В лаборатории спектральных методов исследования постоянно проводятся работы, связанные с мониторингом нефтяного сырья, подбором базовых компонентов и основ топлив, смазочных материалов и др., для чего широко используются методы ИК- и УФ-спектроскопии.

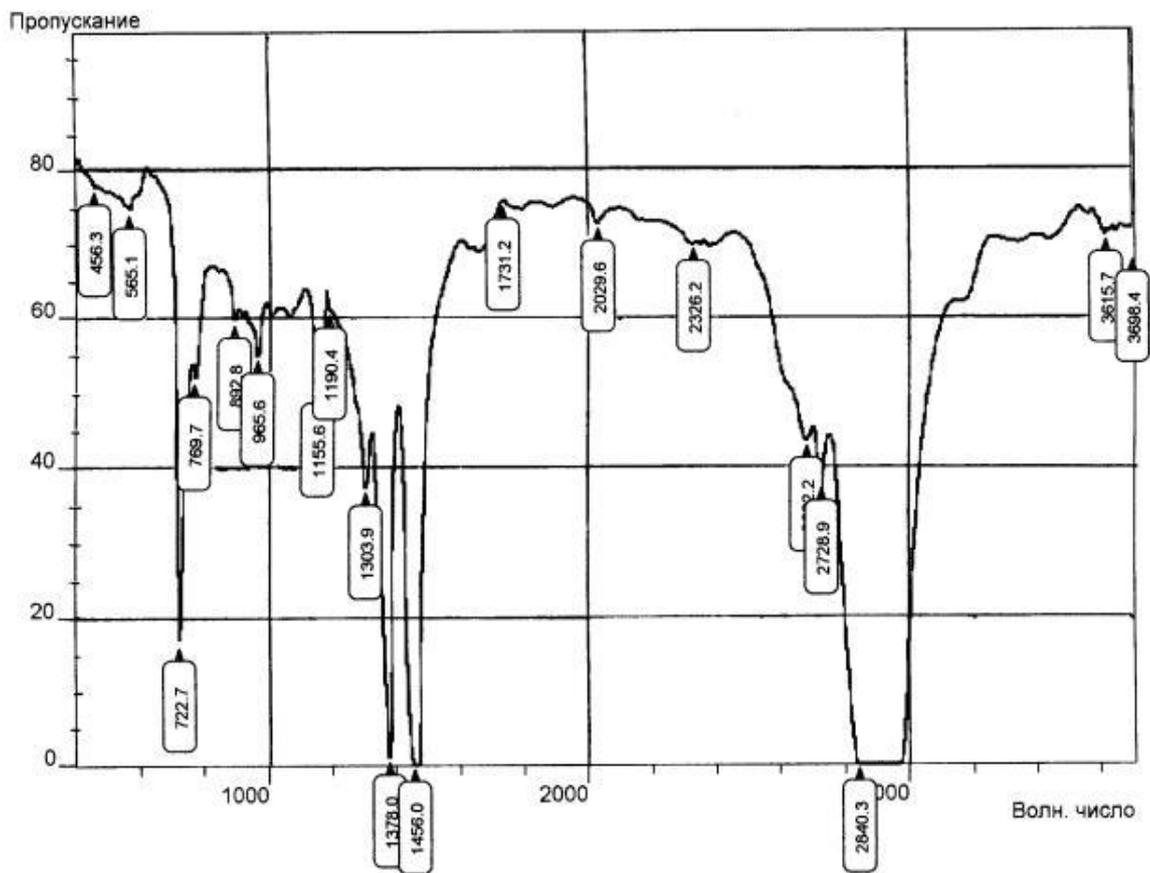


Рис.3. Общий ИК-спектр деароматизированной масляной фракции

Особую сложность представляют исследования насыщенной (деароматизированной) части высококипящих нефтяных фракций методом ИК-спектроскопии по Куклинскому [6]. Указанный метод позволяет получать количественные характеристики 28 структурных фрагментов алифатической и циклической частей гипотетической средней молекулы: содержание метиленовых групп в цепях различной длины и нафтеновых кольцах (шести- и пятичленных), различных типов метильных групп (изолированных, гемеальных, внутри цепей, в изопротильных разветвлениях и др.), СН-групп в цепях.

Определение каждого из структурных фрагментов (%мас.) осуществляется с использованием соответствующих формул, в частности:

метиленовых групп в структуре $R-(CH_2)_{n>6}-CH_3$ $CH_2 = 2,550 K_{721} - 2,595 \cdot K_{724} + 0,746 K_{728} - 0,401 K_{735} + 0,143 K_{739} - 0,5$; в структуре $-R-(CH_2)_3-CH_3$ $CH_2^6 = 0,337 K_{721} - 0,988 K_{724} + 1,155 K_{728} - 0,553 K_{735} + 0,191 K_{739} - 0,2$; изолированных метильных групп $CH_3 = 0,111 K_{1378} - 0,042 K_{1366} - 0,248 CH_2^6 - 0,427 CH_3^{вн} + 0,003 CH_2^{ал} - 1,0$ и т.п; где - $K_{721}, K_{724}, K_{728}, K_{735}, K_{739}, K_{1378}, K_{1366}$ - коэффициенты погашения исследуемой фракции на аналитических частотах, $см^2/г$;

$CH_2^{ал}, CH_2^6, CH_3^{вн}$ - содержание метиленовых групп в цепях и в этильных радикалах; метильных групп в разветвлениях внутри цепей, соответственно.

На рис.3 приведен общий ИК-спектр деароматизированной масляной фракции, для проведения расчета количественного соотношения структурных фрагментов необходимо определить значения оптических плотностей на специально полученных спектрограммах.

Время проведения ИК-спектрального анализа и обработки результатов исследования одного образца по общепризнанной методике [6] составляет 4-5 ч/ дней.

Ускоренный методический вариант определения структурно-группового состава высококипящих парафино-нафтеновых нефтяных фракций

С целью сокращения временного цикла: от записи ИК-спектров исследуемого образца до получения конечного результата; автором разработан метод автоматизированного количественного расчета структурно-группового состава парафино-нафтеновых фракций с использованием прикладной программы SpectraLUM спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-02 и Microsoft Excel.

Внедрение в лабораторную практику автоматизированного варианта "метода Куклинского" позволило сократить трудозатраты в 10 раз и эффективно использовать результаты указанного исследования в схеме мониторинга качества нефтей и нефтяных фракций.

Заключение

При участии автора в отделе мониторинга качества нефти и нефтепродуктов раз-работаны и внедрены четыре методики: определение содержания углеводов C_1-C_6 в нефти, МТБЭ в бензинах; экспресс-метод ИД нефтяных фракций; ускоренный вариант определения структурно-группового состава высококипящих парафино-нафтеновых фракций. С применением отечественных информационно-измерительных систем (ИИС) решены частные задачи общих проблем расширения методических возможностей и обеспечения оперативного мониторинга нефтесырья и продуктов переработки.

Литература

1. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) /Н.Н. Абрютин, В.В. Абушаева, О.А. Арефьева и др. Под ред. А.И.Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И.Хотынцевой. - Л.: Недра, 1984 - 431 с.
2. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1990.- 352 с.
3. Занозина И.И., Черентаева В.В., Занозин И.Ю., Заболотько Н.А., Дискина Д.Е. Газохроматографический метод определения содержания метилтретбутилового эфира в бензинах//Нефтепереработка и нефтехимия.-2000.-№ 10.- С.33-34.
4. Занозина И.И., Черентаева В.В., Занозин И.Ю., Никонов А.И. Хроматографический анализ в системе контроля качества нефтей и нефтепродуктов//Методы и средства измерения в системах контроля и управления: Сб.материалов Всеросс.науч.техн.конф..- Пенза, 2001.- с.22-24.
5. Коган Л.А. Количественная газовая хроматография.- М.:Химия, 1975.- 184 с.
6. Куклинский А.Я., Пушкина Р.А. Исследование структуры насыщенных углеводов нефтей, нефтепродуктов и органического вещества пород по инфракрасным спектрам поглощения./ Нефтехимия.-1980.- т.20.- №3.- С.346-353.
7. Хохлов А.С., Демиденко К.А. Моделирование качества и ценности нефти//Наука и технология углеводов.-2000.-№ 1(8).-С.30-38.