

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве методических указаний для студентов Самарского университета, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 28.03.02 Наноинженерия

Составители:
Вл.И. Платонов,
Н.В. Никитченко,
М.Г. Горюнов,
Вал.И. Платонов

САМАРА
Издательство Самарского университета
2017

УДК 543.54(075)

ББК 24.58я7

Составители: *Вл.И. Платонов, Н.В. Никитченко, М.Г. Горюнов,*
Вал.И. Платонов

Рецензент канд. техн. наук, доц. Е.А. Н о с о в а

Газовая хроматография: метод. указания /сост.: *Вл.И. Платонов* [и др.].
– Самара: Изд-во Самарского университета, 2017. – 24 с.

Являются руководством к лабораторным работам по разделу «Газовая хроматография» дисциплины «Хроматографические методы анализа».

Включают краткое теоретическое описание классических аналитических методов, применяемых в газовой хроматографии, изложение методики выполнения эксперимента и обработки экспериментальных данных с применением статистических методов.

Предназначены для аудиторной и самостоятельной работы студентов 3 курса Самарского университета, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению 28.03.02 Нанотехнологии.

Подготовлены на кафедре химии.

УДК 543.54(075)

ББК 24.58я7

Лабораторная работа №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

Цель работы: определить абсолютные, относительные и интерполяционные величины удерживания *n*-алканолов на насадочной колонке с неподвижной жидкой фазой. Установить корреляционную зависимость между удерживанием и физико-химическими характеристиками сорбатов (молекулярной массой, температурой кипения).

Краткое теоретическое введение

Как известно, характеристики удерживания лежат в основе качественного хроматографического анализа и физико-химического применения газовой хроматографии. Абсолютные характеристики удерживания определяются на основании значений времени удерживания анализируемого вещества t_R и несорбирующегося вещества t_M . Относительное удерживание определяется по отношению к удерживанию стандартного вещества, хроматографируемого в идентичных с анализируемым веществом условиях.

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором. Используют стальную колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную сорбентом – 15÷20 % масс. ПМС-100 на силанизированном хроматоне N-AW. В качестве исследуемых веществ используют *n*-алканолы (C_4 - C_8). Температура колонки 100-120°C (поддерживается постоянной), температура испарителя 150-170°C. Объем жидкой пробы не более 0,5 мкл. В качестве стандартов используются *n*-алканы (C_6 - C_{12}).

2. Выводят хроматограф на постоянный режим работы (изотермический), измеряют температуру термостата колонки T_c с помощью термометра, избыточное давление ΔP на входе в колонку, атмосферное

давление P_a , температуру окружающей среды T_a . Объемная скорость газа-носителя на выходе колонки не должна превышать 15-20 см³/мин.

Для определения точного значения объемной скорости газа-носителя выход колонки соединяют капилляром с мыльно-пленочным измерителем расхода и с его помощью измеряют объемную скорость $F_{P_a T_a}$ при комнатной температуре T_a и атмосферном давлении P_a (при этом колонка продолжает оставаться в термостате при температуре T_c). По этим данным рассчитывают объемную скорость газа-носителя на выходе колонки (при атмосферном давлении P_a и температуре T_c):

$$F_c = F_{P_a, T_c} = F_{P_a, T_a} \cdot \frac{T_c}{T_a} \left(\frac{P_a - P_w}{P_a} \right), \quad (1.1)$$

где P_w – давление паров воды при температуре T_a .

3. После измерения объемной скорости колонку присоединяют к детектору (во избежание термического ожога колонку нужно охладить), затем вновь устанавливают первоначальную температуру T_c и выдерживают колонку при этой температуре не менее 30 мин. при постоянной скорости газа-носителя (п. 2).

4. Время удерживания несорбирующегося вещества t_M (при работе с ДИП) определяют расчетным методом по временам удерживания последовательных гомологов *n*-алканов (см. работу №1-3).

5. При $T_c = \text{const}$ хроматографируют индивидуальные *n*-алканола и определяют их времена удерживания t_R .

6. Определяют приведенные величины удерживания:

$$t'_R = t_R - t_M, \quad (1.2)$$

$$V'_R = V_R - V_M, \quad (1.3)$$

$$V'_R = t'_R \cdot F_{P_a, T_c}. \quad (1.4)$$

7. Определяют чистые объемы удерживания:

$$V_N = V'_R \cdot j_3^2 = (t_R - t_M) F_{P_a, T_c} \cdot j_3^2 = (t_R - t_M) F_{\bar{P}, T_c}, \quad (1.5)$$

где средняя объемная скорость газа-носителя внутри колонки

$$\bar{F}_{\bar{P}, T_c} = F_{P_a, T_c} \cdot j_3^2 \quad (1.6)$$

соответствует тому сечению колонки, при котором устанавливается среднее (по длине колонки) давление \bar{P} , j_3^2 – коэффициент Джеймса и Мартина (рассчитывается по уравнению $j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1}$).

8. Определяют удельные объемы удерживания *n*-алканолов V_g^T (см³/г):

$$V_g^T = \frac{V_N}{W_L}. \quad (1.7)$$

9. Определяют удельные удерживаемые объемы, приведенные к 273,15 К:

$$V_g = \frac{V_N}{W_L} \cdot \frac{273,15}{T_c}, \quad (1.8)$$

С использованием первичных экспериментальных данных величину V_g можно рассчитать по уравнению:

$$V_g = F_{P_a, T_a} \frac{(t_R - t_M) \cdot j_3^2}{W_L} \cdot \frac{273,15}{T_a} \cdot \left(\frac{P_a - P_w}{P_a} \right). \quad (1.9)$$

10. Факторы удерживания *k* *n*-алканолов рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}. \quad (1.10)$$

11. Относительное удерживание r n -алканолов (относительно n -нонана) рассчитывают по уравнению:

$$r = \frac{t'_R}{t'_{R,st}}, \quad (1.11)$$

где $t'_{R,st}$ – приведенное время удерживания стандарта (n -нонана).

12. Для расчета индексов удерживания используют результаты хроматографирования n -алканов, на основании которых строят график зависимости $\lg t'_R$ от числа углеродных атомов в молекулах n -алканов Z :

$$\lg t'_R = a + bZ. \quad (1.12)$$

Коэффициенты a и b определяют методом наименьших квадратов.

Подставляя в уравнение (1.12) значения $\lg t'_R$ исследуемых n -алканолов, получают значения Z гипотетических n -алканов, элюирующихся одновременно с соответствующими n -алканами. Умножая Z на 100, рассчитывают логарифмический индекс Ковача:

$$I = Z \cdot 100. \quad (1.13)$$

13. Линейный индекс удерживания рассчитывают по формуле 1.14 с использованием значений времен удерживания n -алканолов и n -алканов, элюирующихся до и после соответствующего n -алкана.

$$J = \frac{t_{R_x} - t_{R_Z}}{t_{R_{(Z+1)}} - t_{R_Z}} + Z. \quad (1.14)$$

14. Универсальный индекс удерживания рассчитывают по формуле (1.15) с использованием значений V_g исследуемых n -алканолов.

$$I_u = 100 \left[\frac{\lg V_{gx} - \lg V_{gN}}{\lg V_{g(N+1)} - \lg V_{gN}} + N \right], \quad (1.15)$$

Полученные данные заносят в табл 1.1.

Таблица 1.1

Сор- бат	t_R	t'_R	$V_N,$ см ³ /Г	$V_g^T,$ см ³ /Г	$V_g,$ см ³ /Г	k	r	I	J	I_u

Строят корреляционные зависимости $\lg V_g^T, I$ от температуры кипения и молекулярной массы исследованных н-алканолов.

Делают вывод о характере зависимости между удерживанием и физико-химическими свойствами молекул – членов гомологического ряда н-алканолов.

Лабораторная работа №2

МЕТОД АБСОЛЮТНОЙ ГРАДУИРОВКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: провести градуировку хроматографа по поверочным газовым смесям (ПГС). Определить абсолютные коэффициенты чувствительности детектора и концентрации компонентов контрольной газовой смеси.

Краткое теоретическое введение

Метод абсолютной градуировки основан на использовании зависимости высоты или площади хроматографического пика (либо любого другого коррелируемого сигнала) от количества соответствующего вещества в смеси. Эту зависимость определяют экспериментально, разделяя искусственные смеси (стандартные образцы состава).

Точность метода абсолютной градуировки в значительной степени зависит от постоянства режима хроматографирования и тщательности приготовления и анализа искусственных смесей. Одним из основных условий получения точных результатов является воспроизводимость размера пробы.

Метод абсолютной градуировки широко применяют при определении одного или нескольких компонентов смеси, в частности, при использовании хроматографа для контроля и регулирования технологических процессов. Кроме того, этот метод является основным при определении примесей.

Градуировку хроматографа проводят методом наименьших квадратов по результатам анализа $m \geq 5$ ПГС различных концентраций при постоянном объеме дозы или одной и той же ПГС при различных фиксированных количествах вводимой дозы. При этом число сменных доз должно быть ≥ 5 .

Линейную корреляцию между входным сигналом C_i и выходным хроматографическим сигналом y_i выражают в виде уравнения:

$$C_i = K_{i(1)}y_i, \quad (2.1)$$

или

$$C_i = a_i + K_{i(2)}y_i, \quad (2.2)$$

тогда

$$K_{i(1)} = \frac{\sum_1^m C_i \bar{y}_i}{\sum_1^m \bar{y}_i^2}, \quad (2.3)$$

$$K_{i(2)} = \frac{\frac{m \sum_1^m C_i \bar{y}_i}{1} - \frac{\sum_1^m \bar{y}_i^2}{1} \cdot \frac{\sum_1^m C_i}{1}}{m \sum_1^m \bar{y}_i^2 - \left(\sum_1^m \bar{y}_i \right)^2}, \quad (2.4)$$

$$a_i = \frac{\sum_1^m C_i - K_{i(2)} \sum_1^m \bar{y}_i}{m}, \quad (2.5)$$

где m – число градуировочных смесей или число сменных аттестованных доз; y_i – абсолютный хроматографический сигнал ($Q, h, h \cdot l_R$); $K_{i(1)}$ и $K_{i(2)}$ – абсолютные коэффициенты чувствительности (тангенс угла наклона градуировочной зависимости) для уравнений (1) и (2) соответственно; \bar{y}_i – среднее арифметическое абсолютного хроматографического сигнала из $n \geq 8$ анализов.

Оценка дисперсии градуировочного коэффициента чувствительности для уравнения (1), $S_{K(1)}^2$ определяется по формуле:

$$S_{K(1)}^2 = \frac{\delta_{i(1)}^2 \cdot m}{\sum_1^m \bar{y}_i^2 (m-1)}, \quad (2.6)$$

где

$$\delta_{i(1)}^2 = \sum_1^m \left(C_i - k_{i(1)} \cdot \bar{y}_i \right)^2 \quad (2.7)$$

остаточная сумма квадратов для уравнения (2.1), C_i – концентрация на входе хроматографа; $k_{i(1)} \cdot \bar{y}_i^2$ – значение концентрации на выходе хроматографа.

Для уравнения (2)

$$S_{K(2)}^2 = \frac{\delta_{i(2)}^2 \cdot m}{(m-2) \left[m \sum \bar{y}_i^2 - \left(\sum \bar{y}_i \right)^2 \right]} \text{ и } S_a^2 = \frac{S_{K(2)}^2}{m} \sum \bar{y}_i^2, \quad (2.8)$$

где
$$\delta_{i(2)}^2 = \sum_1^m [C_i - (a_i + k_{i(2)} \bar{y}_i)]^2 \quad (2.9)$$

остаточная сумма квадратов для уравнения (2.2); $(a_i + k_{i(2)} \cdot \bar{y}_i)$ – значение концентрации на выходе хроматографа.

Суммарная погрешность измерения k_i при доверительной вероятности $P = 0,95$ определяется по уравнениям:

$$\Delta_{K(1)} \cong 2 \sqrt{\frac{S_{K(1)}^2}{(k_{i(1)})^2} + \frac{\Theta_{\text{пр}}^2}{3}}, \quad (2.10)$$

$$\Delta_{K(2)} \cong 2 \sqrt{\frac{S_{K(2)}^2}{(k_{i(2)})^2} + \frac{S_a^2}{a_i^2} + \frac{\Theta_{\text{пр}}^2}{3}}, \quad (2.11)$$

где $\Theta_{\text{пр}}$ – относительная систематическая погрешность приготовления градуировочных смесей.

Порядок выполнения работы

1. Градуировка хроматографа

1.1. Для градуировки используют поверочную газовую смесь, содержащую 2,5% (объемных) пропана в азоте или гелии. Дозирование осуществляют ручным аттестованным краном-дозатором со сменными дозами 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 см³.

1.2. Анализ ПГС с разными объемами доз проводят на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку длиной 1 м, диаметром 0,3 см, заполненную адсорбентом: окисью алюминия или силикагелем. Температура колонки комнатная. Газ-носитель – азот с расходом $F_c = 15 \div 20$ см³/мин. Проводят не менее $n \geq 8$ последовательных анализов ПГС на каждом объеме дозы по п. 1.1.

1.3. Измеряют по n значений хроматографических сигналов y_i для каждой из пяти сменных доз. При этом $y_i = Q_i$ или h_i . Результаты измерений заносят в табл. 2.1.

1.4. Методом наименьших квадратов рассчитывают k_{Q_i} , k_{h_i} по уравнениям (2.3) и (2.4); a_{Q_i} и a_{h_i} – по уравнению (2.5); $S_{K_{Q(1)}}^2$ и $S_{K_{h(1)}}^2$ – по уравнению (2.6), $S_{K_{Q(2)}}^2$, $S_{K_{h(2)}}^2$, $S_{a_Q}^2$, $S_{a_h}^2$ – по уравнению (2.8); $\delta_{Q_{i(1)}}^2$, $\delta_{h_{i(1)}}^2$, $\delta_{Q_{i(2)}}^2$, $\delta_{h_{i(2)}}^2$ – по уравнениям (2.7) и (2.9).

1.5. Оценка суммарной погрешности определения градуировочных коэффициентов чувствительности осуществляется по уравнениям (2.10) и (2.11) отдельно для хроматографических сигналов Q и h .

1.6. Относительную погрешность приготовления градуировочных смесей определяют по уравнению

$$\Theta_{\text{пр}} = 1,1 \sqrt{\Delta_{\text{ат}}^2 + \Delta_{\text{д}}^2},$$

где $\Delta_{\text{ат}}$ – относительная погрешность аттестации ПГС; $\Delta_{\text{д}}$ – относительная погрешность аттестации объема сменных доз (уточнить у преподавателя).

1.7. Измеренные величины сигналов и вычисленные значения занести в таблицу отдельно для площади и высоты пика.

Концентрацию пропана C_i в сменных дозах, включая внутренний объем крана-дозатора, рассчитывают по уравнению состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона с учетом температуры и давления газа в дозе.

Количество пропана пересчитывают в концентрацию для одного постоянного объема дозы $V_{\text{пр}} = 0,5 \text{ см}^3$.

1.8. Полученные значения $K_{Q(1)}$, $K_{h(1)}$, $K_{Q(2)}$, $K_{h(2)}$, $\Delta K_{Q(1)}$, $\Delta K_{h(1)}$, $\Delta K_{Q(2)}$ и $\Delta K_{h(2)}$ сравнить между собой и объяснить причины их различия.

2. Количественный анализ пропана в природном газе.

2.1. Анализ пропана в природном газе проводят на хроматографе типа «Цвет» по п. 1.2 при фиксированном объеме дозы $V_{\text{д}}$, равном $0,5 \text{ см}^3$.

2.2. Содержание пропана (объемные доли) в исследуемой смеси определяют по уравнениям:

$$\begin{aligned} C_i &= K_{Q_i(1)} \bar{Q}_i; C_i = K_{h_i(1)} \bar{h}_i; \\ C_i &= K_{Q_i(2)} \bar{Q}_i + a_{Q_i}; C_i = K_{h_i(2)} \bar{h}_i + a_{h_i}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где \bar{Q}_i и \bar{h}_i – среднее значение площади или высоты хроматографического пика пропана из не менее трех анализов природного газа.

2.3. Полученные значения концентрации C_i сравнить между собой и объяснить причины их различия.

3. Общая погрешность результата измерения концентрации пропана в природном газе методом абсолютной градуировки Δ_i , % определяется по уравнениям (2.9) и (2.10) с учетом анализа соотношений систематических и случайных составляющих погрешности по (2.7) и (2.8).

3.1. Неисключенные систематические погрешности определяют по уравнению

$$\sum \Theta_i^2 = \left(\frac{\Delta_{K_{y_i}}^{(1) \text{ или } (2)}}{K_{y_i}^{(1) \text{ или } (2)}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{д}}}{V_{\text{пр}}} \right)^2 + \sum \Theta_{\text{кр}}^2 + \left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}_i} \right)^2, \quad (2.13)$$

где $\left(\frac{\Delta_{K_{y_i}}^{(1) \text{ или } (2)}}{K_{y_i}^{(1) \text{ или } (2)}} \right)^2$ – квадрат относительной погрешности определения абсолютного градуировочного коэффициента чувствительности

детектора для $y_i = Q_i$ или h_i по уравнениям (2.1) и (2.2); $\left(\frac{\Delta_{V_{пр}}}{V_{пр}} \right)^2$ – квадрат

относительной погрешности аттестации объема дозы; $\sum \Theta_{кр}^2$ – сумма квадратов относительных погрешностей, связанных с изменением основных параметров хроматографирования от анализа к анализу.

$$\sum \Theta_{кр}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F_C}{F_C} \right)^2, \quad (2.14)$$

где T – температура в термостате колонки, P – давление газа-носителя на входе в колонку, F_C – объемная скорость газа-носителя на выходе колонки.

Погрешность поддержания T , P и F_C уточнить у преподавателя;

$\left(\frac{\Delta_{\bar{y}_i}}{\bar{y}_i} \right)^2$ – квадрат относительной погрешности измерения хроматографического сигнала площади или высоты пика на хроматограмме.

3.2. Относительное СКО среднего арифметического результата измерения сигнала рассчитывают по уравнению (2.5):

$$S_{r, \bar{y}_i} = \frac{1}{\bar{y}_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.15)$$

где n – число последовательных анализов пробы $n \geq 3$; \bar{y}_i – среднее арифметическое значение хроматографического сигнала (Q_i или h_i) из n анализов.

3.3. Результат анализа записывают как значение C_i из уравнения (2.12), Δ_i определяют на стадии метрологической аттестации методики выполнения хроматографических измерений (МВХИ).

Таблица 2.1

Концентрация на входе C_i % об.	Выходной сигнал		Коэффициент чувствительности			
	\bar{Q}_i	\bar{h}_i	$K_{Q(1)}$	$K_{h(1)}$	$K_{Q(2)}$	$K_{h(2)}$
1. 0,63						
2. 1,25						
3. 2,5						
4. 5,0						
5. 10,0						

Окончание табл. 2.1

Концентрация на входе C_i % об.	Суммарная погрешность измерения K_i			
	$\Delta_{K_{Q(1)}}$	$\Delta_{K_{h(1)}}$	$\Delta_{K_{Q(2)}}$	$\Delta_{K_{h(2)}}$
1. 0,63				
2. 1,25				
3. 2,5				
4. 5,0				
5. 10,0				

Лабораторная работа №3

МЕТОДЫ НОРМАЛИЗАЦИИ И ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: измерить концентрации отдельных компонентов анализируемой смеси с использованием методов внутреннего и двойного внутреннего стандарта. Оценить преимущества и недостатки методов. Определить общую погрешность измерения.

Краткое теоретическое введение

Методы внутреннего стандарта основаны на введении в анализируемую смесь определенного количества стандартных веществ сравнения. Они позволяют проводить количественный анализ в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют пики некоторых компонентов исследуемой смеси. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартных веществ. Вещества, используемые в качестве внутреннего стандарта, не должны входить в состав анализируемой смеси. Кроме того, хроматографические пики стандартов должны практически полностью отделяться от остальных пиков. Стандарты должны быть стабильными при температуре опыта, а их физико-химические свойства близки к свойствам компонентов смеси (в этом случае отношение поправочных коэффициентов чувствительности детектора к площадям пиков для исследуемого компонента и стандартов будет близко к единице).

Зависимость измеряемой концентрации i -го компонента пробы на входе хроматографа от сигналов на его выходе для методов внутреннего стандарта имеет вид:

– для относительных сигналов

$$\frac{C_i}{r_{st}} = \left(\frac{K_i}{K_{st}} \right) \left(\frac{y_i}{y_{st}} \right) \text{ и } \frac{C_i}{r_{st}} = a_{i(1)} + \left(\frac{K_i}{K_{st}} \right) \left(\frac{y_i}{y_{st}} \right), \quad (3.1)$$

– для интерполяционных сигналов (метод двойного внутреннего стандарта), когда $C_i = \sqrt{C_{i(st1)} \cdot C_{i(st2)}}$ – среднее геометрическое из двух значений C_i , рассчитанных относительно стандартов 1 и 2

$$\frac{C_i}{\sqrt{r_{st1} \cdot r_{st2}}} = \left(\frac{K_i}{\sqrt{K_{st1} \cdot K_{st2}}} \right) \cdot \left(\frac{y_i}{\sqrt{y_{st1} \cdot y_{st2}}} \right) \text{ и}$$

$$\frac{C_i}{\sqrt{r_{st1} \cdot r_{st2}}} = a_{i(2)} + \left(\frac{K_i}{\sqrt{K_{st1} \cdot K_{st2}}} \right) \cdot \left(\frac{y_i}{\sqrt{y_{st1} \cdot y_{st2}}} \right), \quad (3.2)$$

где y_i, y_{st1}, y_{st2} – хроматографические сигналы i -го компонента и двух стандартных веществ сравнения ($y = Q, h, h \cdot l_R$); K_i, K_{st1} и K_{st2} – поправочные коэффициенты чувствительности детектора i -го компонента и стандартов 1 и 2 для выбранного сигнала (y) относительно бензола, причем $K_{st1} > K_i > K_{st2}$, а $t_{R_{st2}} > t_{R_i} > t_{R_{st1}}$; r_{st} – количество стандарта, отнесенное к количеству пробы без стандарта.

Если в качестве определяющего параметра выбрана площадь пика Q (представительный сигнал), то коэффициент чувствительности детектора относительно стандарта K_i/K_{st} не зависит от условий разделения.

Если физико-химические свойства стандартов близки к свойствам компонентов смеси, то $K_i/\sqrt{K_{st1} \cdot K_{st2}} \approx 1,0$. Тогда количественные расчеты могут проводиться с использованием как представительных, так и коррелируемых хроматографических сигналов.

Использование метода двойного внутреннего стандарта обеспечивает взаимную корреляцию погрешностей как самих сигналов, так и коэффициентов чувствительности. Это связано с компенсирующим влиянием двух стандартов в одном цикле анализа. В зависимости от локализации пика компонента на хроматограмме компенсирующее влияние стандартов будет неодинаковым. Так, если стандартами являются n -алканы, то это влияние может быть учтено путем введения линейного индекса удерживания, тогда

$$C_i = y_i K_i \left[\frac{r_{(Z+P)}}{K_{(Z+P)} \cdot y_{(Z+P)}} \delta J'_i + \frac{r_Z}{K_Z \cdot y_Z} (1 - \delta J'_i) \right], \quad (3.3)$$

где $\delta J'_i = J'_i - Z$; J'_i – линейный индекс удерживания при $P = 1$ или его аналог при $P > 1$; Z и $(Z + P)$ – число атомов углерода в молекулах n -алканов, элюирующихся до и после анализируемого компонента.

Наибольшая точность для уравнений (3.2) будет при $\delta J'_i \approx 0,5$ и $\delta J'_{q_i} \approx 0,5$, где J'_{q_i} – индекс чувствительности при $P = 1$ по уравнению (2.2) или его аналог при $P > 1$. Это справедливо для исследуемых веществ и стандартов с близкой молекулярной структурой и физико-химическими свойствами, когда расчет C_i можно проводить без учета коэффициентов чувствительности детектора.

Для уравнения (3.3) наибольшая точность будет иметь место при $\delta J'_i$ и $\delta J'_{q_i}$, близких к 0 или 1.

Градуировку хроматографа по смесям i -го компонента и стандартов с использованием относительных и интерполяционных сигналов проводят по результатам анализа $m \geq 5$ смесей (с нормированным содержанием i -го компонента и двух стандартных веществ сравнения, элюирующихся до и после i -го компонента) методом наименьших квадратов (МНК) по уравнению (2.15), приведенному в работе №2 (см. стр. 13).

Целью градуировки является определение величины общей относительной погрешности измерения коэффициента чувствительности детектора к i -му компоненту исследуемой смеси относительно стандартного вещества сравнения, так как имеющиеся в литературе данные по коэффициентам чувствительности различных веществ для некоторых детекторов относительно бензола не нормированы по точности измерения.

Порядок выполнения работы

1. Анализ смеси веществ, содержащей анализируемый компонент i (например, спирт или углеводород) и другие компоненты, в которую добавляют два стандартных вещества сравнения (n -алканы) с числом углеродных атомов в молекулах Z и $Z + 1$. Стандарты выбирают из условия чтобы $t_{R(Z+1)} > t_{R_i} > t_{R_Z}$.

1.1. Пробу приготавливают в отдельном сосуде. На аналитических весах взвешивают пустой сосуд, определяют его массу W_0 , затем добавляют смесь, содержащую компонент i ($W_{пр}$), после чего добавляют стандарт №1 (W_1) и стандарт №2 (W_2).

Тогда

$$r_{st1} = \frac{W_1}{W_{пр}} \text{ и } r_{st2} = \frac{W_2}{W_{пр}}. \quad (3.4)$$

1.2. Анализ приготовленной пробы проводят на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную 15% масс. ПМС-100 на хроматоне N-AW, зернением 0,16-0,25 мм. Температура колонки 100-120°C, температура испарителя 150-170°C. Объем вводимой пробы не более 0,5 мкл. Объемная скорость газа-носителя (азота) на выходе колонки 15 см³/мин.

2. Проводят не менее $n \geq 8$ последовательных анализов пробы. Измеряют n значений y_i, y_{st1} и y_{st2} ($y = Q, h, h \cdot l_R$).

2.1. Определяют концентрацию i -го компонента методом внутреннего стандарта отдельно для каждого стандарта, а также методом двойного внутреннего стандарта по уравнениям:

$$C_{i/1} = \frac{K_i}{K_{st1}} \left(\frac{\bar{y}_i}{y_{st1}} \right) r_{st1}, \quad (3.5)$$

$$C_{i/2} = \frac{K_i}{K_{st2}} \left(\frac{\bar{y}_i}{y_{st2}} \right) r_{st2}, \quad (3.6)$$

$$C_{i/1,2} = \frac{K_i}{\sqrt{K_{st1} \cdot K_{st2}}} \left(\frac{\bar{y}_i}{\sqrt{y_{st1} \cdot y_{st2}}} \right) \sqrt{r_{st1} \cdot r_{st2}}, \quad (3.7)$$

где $C_{i1}, C_{i2}, C_{i/1,2}$ – концентрации i -го компонента, определенные относительно стандарта №1, стандарта №2 и двух стандартов №1 и №2 соответственно; $\left(\frac{\bar{y}_i}{y_{st1}} \right), \left(\frac{\bar{y}_i}{y_{st2}} \right)$ и $\left(\frac{\bar{y}_i}{\sqrt{y_{st1} \cdot y_{st2}}} \right)$ – средние арифметические значения хроматографических сигналов i -го компонента из n анализов относительно стандарта №1, стандарта №2 и двух стандартов №1 и №2 соответственно; r_{st1} и r_{st2} – количество стандартов №1 и №2 по уравнению (3.4).

3. Определяют общую относительную погрешность результата измерения концентраций по каждому из уравнений (3.5), (3.6) и (3.7), используя уравнения (2.13) и (2.14) с учетом анализа соотношений систематических и случайных составляющих погрешности Θ/S_r по (2.6) и (2.7).

3.1. Неисключенные систематические погрешности для уравнений (3.5) и (3.6) определяют по уравнению

$$\sum \Theta_i^2 = \left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)_{(0)}^2 + \sum \Theta_{взв}^2 + \Theta_{ат}^2 + \sum \Theta_{ц.а.}^2 + \left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(0)}^2, \quad (3.8)$$

где $\left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)_{(0)}^2$ – относительная погрешность определения коэффициента

чувствительности детектора; $\sum \Theta_{взв}^2$ – сумма квадратов относительных погрешностей взвешивания пробы и стандартов №1 или №2; $\Theta_{ат}$ – относительная погрешность аттестации стандартного вещества сравнения; $\sum \Theta_{ц.а.}^2$ – сумма квадратов относительных погрешностей поддержания основных параметров хроматографирования в течение одного

цикла анализа; $\left(\frac{\Delta y}{\bar{y}}\right)_{(0)}^2$ – относительная погрешность измерения относительного хроматографического сигнала, например, площади пика.

Сумму квадратов относительных погрешностей при взвешивании $\sum \Theta_{\text{взв}}^2$ (класс точности аналитических весов 0,0002 г) определяют по уравнению

$$\sum \Theta_{\text{взв}}^2 = \left(\frac{0,0002}{W_0}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{\text{пр}}}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{\text{пр}} + W_1}\right)^2. \quad (3.9)$$

Относительную погрешность аттестации исследуемых веществ $\Theta_{\text{ат}}$ определяют следующим образом: принимают погрешность содержания основного вещества равной половине интервала между номинальным значением (N) и теоретически возможным содержанием основного вещества, равным 100%. Тогда погрешность содержания основного вещества в массе W_1 или W_2

$$\Theta_{\text{ат}} = \frac{W_1}{W_1} \left(\frac{100 - N_1}{2 \cdot 100}\right) = \frac{100 - N_1}{2 \cdot 100}. \quad (3.10)$$

Сумму квадратов относительных погрешностей поддержания основных параметров хроматографирования в течение одного цикла анализа определяют по формуле

$$\sum \Theta_{\text{ц.а.}}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2, \quad (3.11)$$

где T , P , F_c – температура в термостате колонки, давление газа-носителя на входе в колонку и объемный расход газа-носителя на выходе колонки (погрешность поддержания T , P и F_c уточнить у преподавателя).

3.2. Неисключенные систематические погрешности для уравнения (3.7) определяют по формуле:

$$\sum \Theta_i^2 = \left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)_{(И)}^2 + \sum \Theta_{взв}^2 + \sum \Theta_{ат}^2 + \sum \Theta_{ц.а.(1-2)}^2 + \left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(И)}^2, \quad (12)$$

где $\left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)_{(И)}^2$ – относительная погрешность определения интерполяци-

онного коэффициента чувствительности детектора; $\sum \Theta_{ат}^2$ – сумма

квадратов относительных погрешностей аттестации стандартов №1 и

№2; $\sum \Theta_{ц.а.(1-2)}^2$ – сумма квадратов относительных погрешностей

поддержания параметров хроматографирования в течение времени

между выходом стандартов №1 и №2 ($t_{R_2} - t_{R_1}$); $\left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(И)}^2$ – относи-

тельная погрешность измерения интерполяционного сигнала, например, площади пика.

$$\begin{aligned} \sum \Theta_{взв}^2 = & \left(\frac{0,0002}{W_0} \right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{пр}} \right)^2 + \\ & + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{пр} + W_1} \right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{пр} + W_1 + W_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\sum \Theta_{ат}^2 = \left(\frac{100 - N_1}{2 \cdot 100} \right)^2 + \left(\frac{100 - N_2}{2 \cdot 100} \right)^2. \quad (3.14)$$

$$\sum \Theta_{ц.а.(1-2)}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F} \right)^2, \quad (3.15)$$

где ΔT , ΔP , ΔF_c отличны от используемых в уравнении (3.11) (уточнить у преподавателя)

3.3. СКО среднего арифметического результата измерения относительного сигнала $\bar{y}_{i(o)}$ (уравнения (3.5) и (3.6)) определяют по формуле

$$S_{r(o)} = \frac{1}{\bar{y}_{i(o)}} \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_{i(o)} - \bar{y}_{i(o)})^2}{n(n-1)}}. \quad (3.16)$$

3.4. СКО среднего арифметического результата измерения интерполяционного сигнала $\bar{y}_{i(u)}$ (уравнение (7)) определяют по формуле

$$S_{r(u)} = \frac{1}{\bar{y}_{i(u)}} \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_{i(u)} - \bar{y}_{i(u)})^2}{n(n-1)}}. \quad (3.17)$$

3.5. Значения коэффициентов чувствительности детектора к анализируемым веществам относительно бензола приведены в табл. 9 приложения.

$\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_O$, $\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_H$, $\left(\frac{\Delta y}{\bar{y}_i}\right)_O$ и $\left(\frac{\Delta y}{\bar{y}_i}\right)_H$ – уточнить у преподавателя.

4. Измеренные величины сигналов и вычисленные значения занести в табл. 3.1, 3.2.

4.1. Полученные значения C_i (табл. 3.1) и Δi (табл. 3.2) сравнить между собой и объяснить причины их различия.

Таблица 3.1

Результаты измерения хроматографических сигналов

№ анализа	$\frac{h_i}{h_{-1}}$	$\frac{h_i}{h_{-2}}$	$\frac{h_i}{\sqrt{h_{-1} \cdot h_{ct2}}}$	$\frac{Q_i}{Q_{-1}}$	$\frac{Q_i}{Q_{-2}}$
1					
2					
:					
n					
среднее из n					

Окончание табл. 3.1

№ анализа	$\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{-1} \cdot Q_{ct2}}}$	$\frac{h_i l_{R_i}}{(h_i l_R)_{-1}}$	$\frac{h_i l_{R_i}}{(h_i l_R)_{-2}}$	$\frac{h_i l_{R_i}}{\sqrt{(h_i l_R)_{-1} \cdot (h_i l_R)_{-2}}}$
1				
2				
:				
n				
среднее из n				

Таблица 3.2

Результаты расчета концентрации C_i по уравнениям (5), (6) и (7)

Концентрация, уравнение	Относительные сигналы					
	$\bar{h}_{i/1}$	$\bar{Q}_{i/1}$	$(\bar{h} \bar{l}_R)_{i/1}$	$\bar{h}_{i/2}$	$\bar{Q}_{i/2}$	$(\bar{h} \bar{l}_R)_{i/2}$
$C_{i/1}$, (3.5)						
$C_{i/2}$, (3.6)						
$C_{i/1,2}$, (3.7)						

Окончание табл. 3.2

Концентрация, уравнение	Интерполяционные сигналы		
	$\bar{h}_{i/1,2}$	$\bar{Q}_{i/1,2}$	$(\bar{h} \bar{l}_R)_{i/1,2}$
$C_{i/1}$, (3.5)			
$C_{i/2}$, (3.6)			
$C_{i/1,2}$, (3.7)			

Учебное издание

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Методические указания

Составители:

***Платонов Владимир Игоревич,
Никитченко Наталья Викторовна,
Горюнов Максим Глебович,
Платонов Валерий Игоревич***

Редактор И.И. Спиридонова
Доверстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 17.10.2017. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1,5.
Тираж 25 экз. Заказ . Арт. 55/2017.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика С.П. КОРОЛЕВА (САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

*Издательство Самарского университета.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.*