

- получение достаточной информации для надежной идентификации за один цикл хроматографирования;
- отпадает необходимость введения в анализируемую смесь дополнительно двух веществ-стандартов;
- существенно сокращается время анализа за счет того, что процедура идентификации сводится к определению времени удерживания компонента и элементарным арифметическим действиям;
- простота расчета и аппаратурного оформления;
- возможность проведения одновременной групповой и индивидуальной идентификации.

### *Библиографический список*

1. Вигдергауз М.С., Ревинская Е.В., Лобачев А.Л. и др. // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 1995. № 1.С. 35-42.
2. Лобачев А.Л. Получение и представление многомерной хроматографической информации: Дис. д-ра хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1996. 247 с.
3. Mc.Reynolds W.O. Gas Chromatographie Retention Data. Evanston Dreston Technical Absrachts. Co., 1966. 335 p.
4. Rohrschneider I. // J.Chromatogr. 1969. V. 39. № 4. P. 383-397.
5. Golovnya R.V., Garbuzov V.G. // Chromatographia. 1975. V. 8. P. 265.
6. Asher J.R., Haken J.K.//J.Chromatogr. 1974. V. 101. P. 103.
7. Asher J.R., Haken J.K.//J.Chromatogr. 1975. V. 111. P. 171.

*С.В.АВДЕЕВ, Ю.И.АРУТЮНОВ, С.Ю.КУДРЯШОВ, Л.А.ОНУЧАК\**  
*Самарский государственный университет*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА И ДЕТЕКТОРА ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ НЕИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ**

Одной из проблем количественного анализа сложных смесей, содержащих неидентифицированные компоненты, является необходимость их предварительной идентификации с последующим использованием известных коэффициентов чувствительности детектора. Обычно их определяют путём

---

\* © Авдеев С.В., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., 1999

хроматографирования смеси исследуемого компонента и стандартного вещества. Если смесь содержит один неидентифицированный компонент, то возможно определение относительного мольного коэффициента чувствительности для этого компонента методом контролируемой внутренней нормализации. При этом необходимо, чтобы все компоненты пробы регистрировались на хроматограмме [1].

В данной работе с использованием интерполяционных методов представления хроматографических сигналов [2,3], а также связывающих их корреляционных уравнений предложен способ определения мольных коэффициентов чувствительности детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного (ПИД) относительно бензола для неидентифицированных компонентов сложных смесей органических соединений.

### Модель расчёта

Нами использовались величины индексов чувствительности детекторов ДТП и ПИД [4]:

$$J_{\chi_i} = \frac{\frac{1}{K_i} - \frac{1}{K_{z+1}}}{\frac{1}{K_z} - \frac{1}{K_{z+1}}} + Z, \quad (1)$$

где  $J_{\chi_i}^{\text{ДТП}}$  и  $J_{\chi_i}^{\text{ПИД}}$  - индексы чувствительности  $i$ -го компонента для ДТП и ПИД;  $K_z$  и  $K_{z+1}$  - мольные коэффициенты чувствительности соответствующего детектора для двух стандартных веществ сравнения, например,  $n$ -алканов с числом углеродных атомов в молекулах  $Z$  и  $Z+1$ , удовлетворяющих условию  $\frac{1}{K_{z+1}} > \frac{1}{K_i} > \frac{1}{K_z}$ . Величина  $\frac{1}{K_i}$  называется относительной мольной чувствительностью (ОМЧ) детектора для  $i$ -го компонента.

Известно, что мольные коэффициенты чувствительности сорбатов для ДТП и ПИД связаны друг с другом соотношением [5,6]:

$$K_{\text{отки}}^{\text{ДТП ПИД}} = \frac{K_i^{\text{ДТП}}}{K_i^{\text{ПИД}}} = \left( \frac{Q_{\text{СТ}}}{Q_i} \right)^{\text{ДТП}} \cdot \left( \frac{Q_i}{Q_{\text{СТ}}} \right)^{\text{ПИД}} \cdot \frac{K_{\text{СТ}}^{\text{ДТП}}}{K_{\text{СТ}}^{\text{ПИД}}}, \quad (2)$$

где  $K_{\text{отки}}^{\text{ДТП ПИД}}$  - относительный коэффициент чувствительности двух детекторов к  $i$ -му компоненту;  $K_i^{\text{ДТП}}$ ,  $K_i^{\text{ПИД}}$ ,  $K_{\text{СТ}}^{\text{ДТП}}$ ,  $K_{\text{СТ}}^{\text{ПИД}}$  - мольные коэффициенты чувствительности детекторов ДТП и ПИД относительно бензола соот-

ответственно для  $i$ -го компонента и стандартного вещества сравнения;  
 $\left(\frac{Q_{ст}}{Q_i}\right)^{ДТП}$  и  $\left(\frac{Q_i}{Q_{ст}}\right)^{ПИД}$  - средние арифметические из  $n$  измерений отношений площадей хроматографических пиков  $i$ -го компонента и стандарта для ДТП и ПИД.

При использовании метода двойного внутреннего стандарта соотношение (2) принимает вид:

$$K_{отн.i,1,2}^{ДТП, ПИД} = \left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}\right)^{ПИД} \cdot \left(\frac{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}{Q_i}\right)^{ДТП} \cdot \sqrt{\frac{(K_1 \cdot K_2)^{ДТП}}{(K_1 \cdot K_2)^{ПИД}}}, \quad (3)$$

где  $\left(\frac{Q_i}{Q_1 \cdot Q_2}\right)^{ПИД}$  и  $\left(\frac{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}{Q}\right)^{ДТП}$  - средние значения интерполяционных хроматографических сигналов ПИД и ДТП.

Из уравнения (1) следует, что ОМЧ и индексы чувствительности связаны между собой следующими корреляционными уравнениями:

$$\frac{1}{K_i^{ДТП}} = a_1 + b_1 \cdot J_{\psi_i}^{ДТП} \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_i^{ПИД}} = a_2 + b_2 \cdot J_{\psi_i}^{ПИД}, \quad (4)$$

где  $a_1, b_1$  и  $a_2, b_2$  - эмпирические коэффициенты корреляционных уравнений для ДТП и ПИД, определяемые методом наименьших квадратов по результатам хроматографирования бинарных смесей известного количества  $n$ -алканов с бензолом.

В наших экспериментах установлено, что

$$\frac{1}{K_i^{ДТП}} = 0,35 \cdot J_{\psi_i}^{ДТП} - 1,22 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_i^{ПИД}} = 0,21 \cdot J_{\psi_i}^{ПИД} - 1,03. \quad (5)$$

Подставляя значения ОМЧ детекторов ДТП и ПИД из (4) в уравнение (2), получим линейную зависимость между индексами чувствительности исследуемого  $i$ -го компонента для ДТП и ПИД:

$$J_{\psi_i}^{ПИД} = K_{отн.i}^{ДТП, ПИД} \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot J_{\psi_i}^{ДТП} + K_{отн.i}^{ДТП, ПИД} \frac{a_1}{b_2} - \frac{a_2}{b_2}, \quad (6)$$

где  $K_{отн.i}^{ДТП, ПИД}$  определяется согласно уравнению (2) или (3) по результатам хроматографирования исследуемой смеси.

С учётом коэффициентов уравнений (5) выражение (6) примет следующий вид:

$$J_{\nu_i}^{ПД} = K_{\text{отн } i}^{\text{ДТП/ПД}} \cdot (1,667 \cdot J_{\nu_i}^{\text{ДТП}} - 5,81) + 1,429. \quad (7)$$

Уравнение (6) содержит две неизвестные величины - индексы чувствительности  $J_{\nu_i}^{ПД}$  и  $J_{\nu_i}^{\text{ДТП}}$ , оно имеет бесконечное множество решений. Для получения единственного решения можно использовать метод подбора, включающий дополнительную информацию о линейном индексе удерживания  $i$ -го компонента исследуемой смеси на колонке с неполярной неподвижной фазой, а также следующие известные в литературе закономерности:

1. Линейный индекс удерживания большинства органических соединений на колонке с неполярной неподвижной фазой больше или равен их индексам чувствительности для ДТП и ПИД при использовании азота в качестве газа-носителя (разности  $(J_i - J_{\nu_i}^{\text{ДТП}})$  и  $(J_i - J_{\nu_i}^{\text{ПД}})$  равны нулю или больше нуля) [7, 8];

2. Индекс чувствительности ПИД пропорционален эффективному углеродному числу (ЭУЧ), т.е. количеству углеродных атомов в молекулах исследуемых веществ, ответственных за формирование сигнала детектора. Для углеводородов ЭУЧ= $n_c$ , а для неуглеводородов ЭУЧ $<n_c$  ( $n_c$  - число атомов углерода в молекуле) [9, 10];

3. Индекс удерживания  $J_i$  и индексы чувствительности  $J_{\nu_i}^{\text{ДТП}}$  и  $J_{\nu_i}^{\text{ПД}}$  характеризуют  $i$ -е вещество, приравнивая его свойства к свойствам гипотетических  $n$ -алканов. Следовательно, можно определить индекс чувствительности по среднему из двух крайних значений в пределах «предпочтительной пары» соседних гомологов-стандартов (т.е. в пределах  $\Delta J_{\nu} = 1$ ) [11, 12].

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на хроматографе «Цвет-500» с последовательно соединёнными детекторами ДТП и ПИД. Использовали металлическую колонку с размерами 100×0,3 см, заполненную хроматоном N-AW с 15% масс полидиметилсилоксана ПМС-1000. Температура термостата колонок 120°С. Ток ДТП - 90 мА. Объём вводимой пробы не более 0,5 мкл. Объёмная скорость газа-носителя (азота) на выходе колонки 15 см<sup>3</sup>/мин. Хроматографические сигналы измеряли с помощью системы автоматизации анализа САА-06.

Экспериментальные значения молярных коэффициентов чувствительности определяли методом двойного внутреннего стандарта. Для этого готовили смеси исследуемого вещества и двух стандартов ( $n$ -алканов),

элюирующихся до и после него (циклогексан - стандарты гексан и октан, пентанол - стандарты гептан и нонан, толуол - стандарты гептан и нонан, изо-пентанол - стандарты гептан и октан, бутанон - стандарты пентан и гептан, пиридин - стандарты гексан и октан, пентилацетат - стандарты октан и декан). Каждую смесь анализировали не менее 8 раз и вычисляли средние значения хроматографических сигналов для отдельного детектора:

$$K_{i,эксп.} = \frac{W_i}{M_i} \sqrt{\frac{M_1 \cdot M_2}{W_1 \cdot W_2} \cdot \left(\frac{Q_1}{Q_i}\right) \cdot \left(\frac{Q_2}{Q_i}\right)} \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (8)$$

где  $W_i, W_1, W_2$  и  $M_i, M_1, M_2$  - навески и молекулярные массы  $i$ -го компонента и стандартов;  $\left(\frac{Q_1}{Q_i}\right)$  и  $\left(\frac{Q_2}{Q_i}\right)$  - средние значения относительных хроматогра-

фических сигналов для одного из детекторов;  $K_1$  и  $K_2$  - мольные коэффициенты чувствительности детектора относительно бензола для стандартов. Рассчитанные по уравнению (8) значения  $K_{i,эксп.}$  принимали за истинные значения мольных коэффициентов чувствительности.

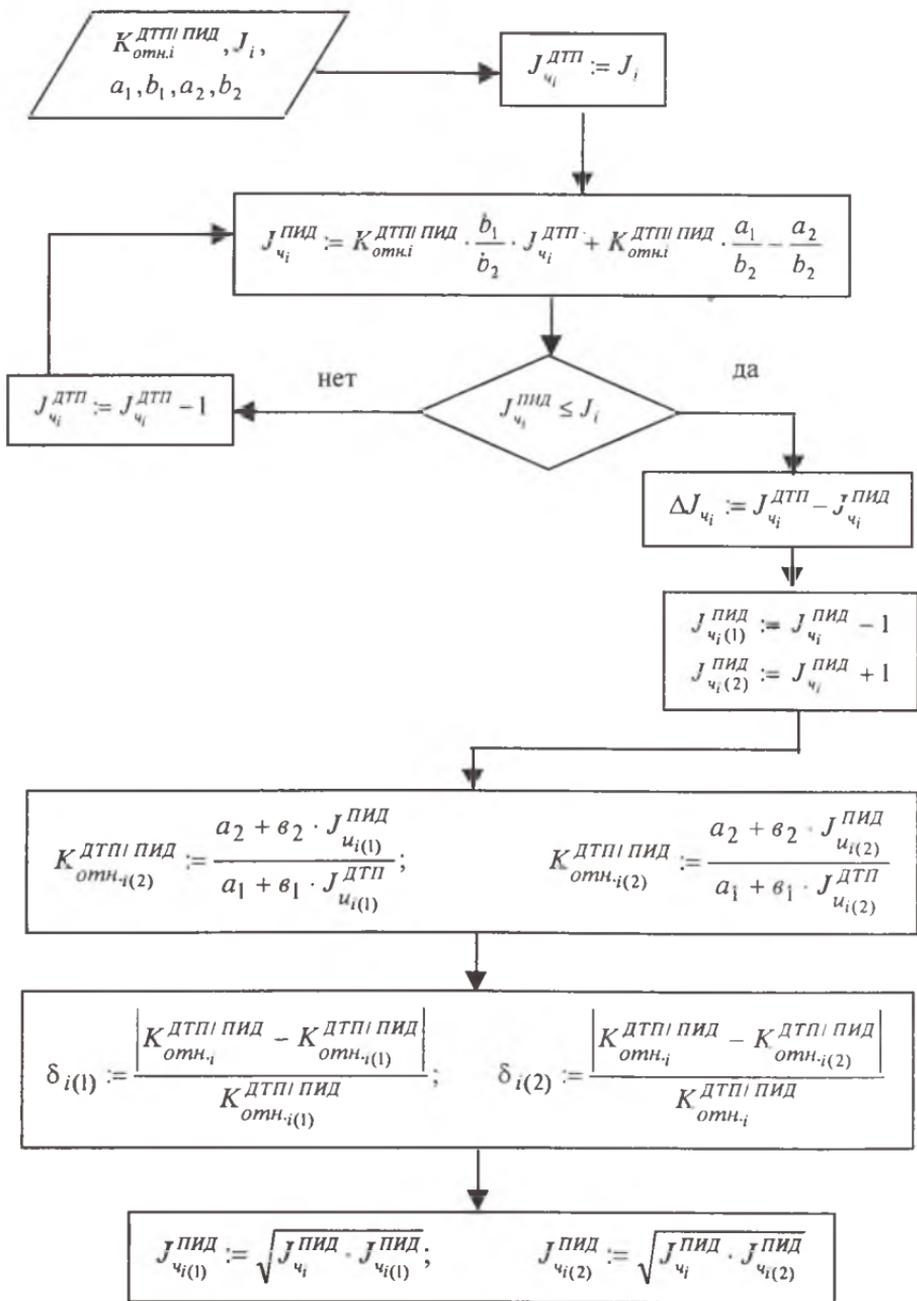
Линейные индексы удерживания  $J$  определяли по временам удерживания исследуемого вещества и  $n$ -алканов, элюирующихся до и после него ( $t_{R,X}$ ,  $t_{R,Z}$  и  $t_{R,Z+1}$ ):

$$J = \frac{t_{R,X} - t_{R,Z}}{t_{R,Z+1} - t_{R,Z}} + Z. \quad (9)$$

Относительный коэффициент чувствительности двух детекторов к исследуемому веществу  $K_{отн.i}^{ДТП ПИД}$  определяли на основании экспериментальных данных по формуле (2) при использовании одного стандарта ( $K_{отн.i,1}^{ДТП ПИД}$ ) и  $K_{отн.i,2}^{ДТП ПИД}$  и по формуле (3) при использовании двух стандартов ( $K_{отн.i,1,2}^{ДТП ПИД}$ ).

### Алгоритм расчёта мольных коэффициентов чувствительности

Блок-схема алгоритма расчёта мольных коэффициентов чувствительности представлена на рисунке.



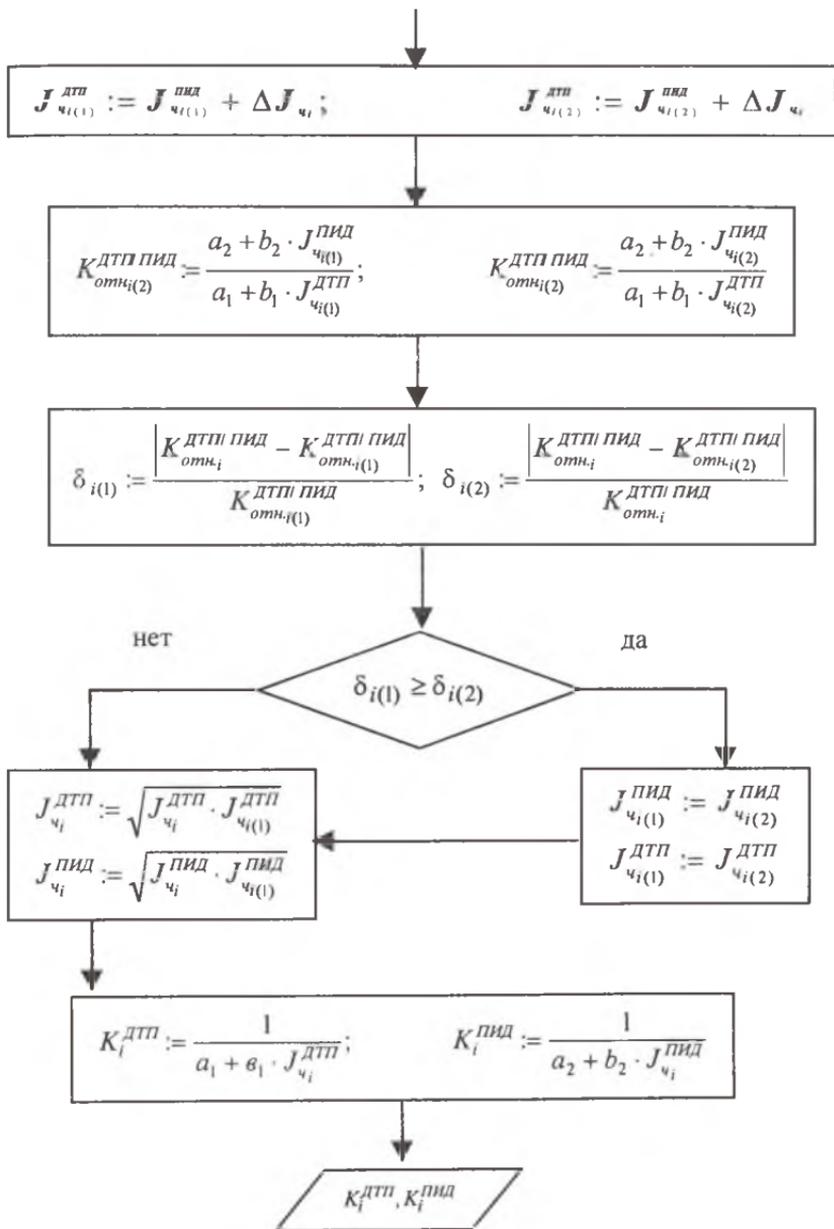


Рис. 1. Алгоритм расчета мольных коэффициентов чувствительности

Мольные коэффициенты чувствительности рассчитывали с использованием представленной блок-схемы по экспериментальным значениям линейного индекса удерживания  $J_i$ , относительного коэффициента чувствительности двух детекторов ( $K_{отн.i,1}^{ДТП/ПВД}$ ,  $K_{отн.i,2}^{ДТП/ПВД}$  или  $K_{отн.i,1,2}^{ДТП/ПВД}$ ) и на основании уравнений (4).

Оценку систематической составляющей погрешности определения коэффициентов чувствительности детекторов по предлагаемому алгоритму вычисляли из соотношения:

$$\delta K_i = \frac{|K_i - K_{i,экс}|}{K_{i,экс}} \quad (10)$$

Общие относительные погрешности определения расчётных значений мольных коэффициентов чувствительности  $\Delta K_{i,1,2}^{ДТП}$  и  $\Delta K_{i,1,2}^{ПВД}$  при доверительной вероятности  $P=0,95$  оценивали по уравнению:

$$\Delta K_{i,1,2} = m \sqrt{\frac{\Delta_{a_1}^2 + \Delta_{a_2}^2 + \Delta_{b_1}^2 + \Delta_{b_2}^2 + \left(\Delta K_{отн.i,1,2}^{ДТП/ПВД}\right)^2 + \Delta_{J_i}^2}{3}} + S_r^2, \quad (11)$$

где  $m = \frac{tS_r + 1,1\sqrt{\Delta_c^2}}{S_r + \sqrt{\Delta_c^2}/3}$  - коэффициент, зависящий от соотношения систематической и случайной составляющих погрешности ( $t$  - критерий Стьюдента при  $P=0,95$  и числе степеней свободы  $n - 1$ ;  $tS_r$  - границы доверительного интервала случайной составляющей погрешности;

$\Delta_c^2 = \Delta_{a_1}^2 + \Delta_{a_2}^2 + \Delta_{b_1}^2 + \Delta_{b_2}^2 + \left(\Delta K_{отн.i,1,2}^{ДТП/ПВД}\right)^2 + \Delta_{J_i}^2$  - квадрат относительной систематической погрешности определения эмпирических коэффициентов  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $K_{отн.i,1,2}^{ДТП/ПВД}$  и  $J_i$ ;  $\Delta K_{отн.i,1,2}^{ДТП/ПВД}$  - относительная систематическая погрешность определения  $K_{отн.i,1,2}^{ДТП/ПВД}$  по уравнению (3));

$S_r = \frac{1}{K_i^{ДТП/ПВД}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(K_i^{ДТП/ПВД} - K_i^{ДТП/ПВД}\right)^2}{n(n-1)}}$  - относительное среднее квадратическое

отклонение среднего арифметического значения результата измерения [8, 13].

## Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены линейные индексы удерживания исследованных веществ, экспериментальные значения относительных коэффициентов чувствительности двух детекторов для этих веществ, рассчитанные с использованием одного стандарта, элюирующегося до (или после) исследуемого вещества и двух стандартов ( $K_{отн.i,1}^{ДТП ПИД}$ ,  $K_{отн.i,2}^{ДТП ПИД}$  и  $K_{отн.i,1,2}^{ДТП ПИД}$ ), и индексы чувствительности, вычисленные с использованием  $K_{i,эксп}$  по уравнению (1) для обоих детекторов.

Таблица 1

**Исходные данные по индексам удерживания на колонке с неподвижной фазой ПМС-1000, индексам чувствительности и относительным коэффициентам чувствительности двух детекторов**

Соединение	Индекс удерживания $J_i$	Индексы чувствительности		Относительные коэффициенты чувствительности двух детекторов		
		$J_{ч.i,1,2}^{ДТП}$	$J_{ч.i,1,2}^{ПИД}$	$K_{отн.i,1}^{ДТП ПИД}$	$K_{отн.i,2}^{ДТП ПИД}$	$K_{отн.i,1,2}^{ДТП ПИД}$
Циклогексан	6,91	6,34	6,10	0,97	0,95	0,93
Толуол	7,94	6,81	6,78	0,96	0,99	1,01
Пентанол	7,55	6,59	4,88	0,57	0,66	0,76
Изопентанол	6,98	6,37	4,48	0,59	0,65	0,72
Бутанол	5,58	5,83	3,85	0,55	0,62	0,70
Пиридин	7,35	6,70	4,83	0,62	0,63	0,65
Пентилацетат	8,61	8,41	5,53	0,45	0,50	0,56

Используя численные (экспериментальные) значения  $K_{отн.i,1}^{ДТП ПИД}$ ,  $K_{отн.i,2}^{ДТП ПИД}$  и  $K_{отн.i,1,2}^{ДТП ПИД}$ , по предложенному алгоритму рассчитывали молярные коэффициенты чувствительности для исследованных веществ. Результаты расчёта, а также экспериментальные значения молярных коэффициентов чувствительности представлены в табл. 2 и 3 для ДТГ и ПИД соответственно.

Из сопоставления линейного индекса удерживания  $J$  и индекса чувствительности ДТГ  $J_{ч_i}^{ДТП}$  (табл. 1) видно, что они примерно равны и их разность составляет приблизительно единицу индекса. Сравнение индексов чувствительности ДТГ, полученных в результате эксперимента (табл. 1) и расчёта по описываемому алгоритму (табл. 2) показывает, что они примерно равны.

Эти два факта, во-первых, подтверждают, что допущение о примерном равенстве индексов удерживания на неполярной фазе и индексов чувствительности ДТП выполняется, а во-вторых, они косвенно подтверждают правильность результатов, получаемых по алгоритму. Равенство индексов связано с тем, что на неполярной неподвижной фазе удерживание обусловлено дисперсионными взаимодействиями, величина которых, главным образом, зависит от размеров и формы молекул сорбата. В свою очередь сигнал ДТП пропорционален теплопроводности смеси газа-носителя и анализируемого вещества, также зависящей от этих характеристик. Поэтому, если выражать удерживание и чувствительность в виде индексов, то получаются близкие (отклонение в пределах единицы индекса) значения. Данная закономерность, справедливая для исследуемых веществ различных классов, и была положена нами в основу предлагаемого алгоритма расчёта мольных коэффициентов чувствительности.

Из сопоставления индекса чувствительности ПИД  $J_{\chi_{i,1,2}}^{ПИД}$ , полученного из эксперимента (см. табл. 1), и линейного индекса удерживания  $J$  видно, что  $J_{\chi_{i,1,2}}^{ПИД}$  примерно равен или меньше индекса удерживания. Сравнение

индексов чувствительности, полученных в эксперименте (табл. 1) и в результате расчёта (табл. 3), показывает, что они примерно равны между собой. Приблизительное соответствие индекса удерживания  $J$  на неполярной неподвижной фазе и индекса чувствительности ПИД  $J_{\chi_{i,1,2}}^{ПИД}$  выполняется

только для углеводов (табл. 1), поскольку сигнал ПИД пропорционален ЭУЧ, зависящему не только от числа углеродных атомов в молекуле (а, следовательно, и от размеров молекулы), но и от наличия групп, уменьшающих значение ЭУЧ. Таким образом, удерживание и сигнал ПИД связаны более сложным образом, чем в случае ДТП.

Рассчитанные нами значения мольных коэффициентов чувствительности лучше соответствуют экспериментальным значениям при использовании двух стандартов (см.  $\delta K_{i,1}$ ,  $\delta K_{i,2}$  и  $\delta K_{i,1,2}$  табл. 2 и 3). Так, погрешность определения мольных коэффициентов  $\delta K_{i,1}$  и  $\delta K_{i,2}$  доходит до 11,6%, а погрешность определения при использовании двух стандартов  $\delta K_{i,1,2}$  не более 2,0%. Это связано с тем, что в процессе хроматографирования с двумя стандартами имеет место взаимная корреляция как систематических, так и случайных составляющих погрешностей, что обосновано в работах М.С. Вигдергауза [7,14].

Подтверждением взаимной корреляции погрешностей измерения сигналов и коэффициентов чувствительности двух детекторов в процессе хроматографирования является значительное уменьшение  $\delta K_{i,1,2}$  по отношению к

общей погрешности измерения мольных коэффициентов чувствительности по предлагаемому алгоритму  $\Delta K_{i,1,2}$  (см. табл. 2 и 3), рассчитанной из допущения, что все составляющие погрешности независимы.

Согласование результатов модельного расчёта и экспериментальных данных по мольным коэффициентам чувствительности ДТП и ПИД для органических соединений различных классов позволяет сделать вывод о возможности применения предлагаемого метода в количественном газохроматографическом анализе смесей с неидентифицированными компонентами. Относительный коэффициент чувствительности двух детекторов  $K_{отн}^{ДТП/ПИД}$  может быть использован при групповой идентификации, поскольку величина  $K_{отн}^{ДТП/ПИД}$  близка к единице для углеводов и меньше единицы для неуглеводородов (табл. 1).

В заключение отметим, что в случае аномального хроматографического поведения некоторых сложных веществ, например каркасных углеводов типа адамантана и его производных, алгоритм расчёта должен быть несколько модифицирован.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция» (код проекта № K0357).

### **Библиографический список**

1. Вигдергауз М.С. Метрология количественных хроматографических измерений. Куйбышев: Изд-во Куйбышев. гос. ун-та, 1989. 44 с.
2. Шаевич А.Б., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 2.
3. Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 796.
4. Вигдергауз М.С., Краузе И.М. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 11. С. 2064.
5. Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И. Патент РФ №2046335 // Бюл. изобр. 1995. № 29.
6. Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И., Колосова Е.А., Курбатова С.В. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 8. С. 827.
7. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд. М.: Химия, 1990. 352 с.
8. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Авдеев С.В. и др. Хроматографические измерения: Лаб. спецпрактикум. Самара: Изд-во Самар. ун-та, 1996. 55 с.
9. Sterbeng J.C., Gallaway W.S., Jones D.N.L. // Gas Chromatography. / Ed. By Brenner N./ Callen J.E., Weiss M.D. New York: Academic. Press. 1962. P. 231.
10. Scanlon J.T., Willis D.E. // J. Chromatogr. Sci. 1985. V. 23. № 8. P. 333.
11. Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. Патент РФ №2044317 // Бюл. изобр. 1995. № 26.
12. Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В., Колосова Е.А. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 49. № 10. С. 1067.
13. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1983. С. 403-405.
14. Вигдергауз М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1989. Т. 32. № 10. С. 77.

Таблица 2

Экспериментальные и расчётные значения мольных коэффициентов чувствительности ДТП и погрешности их определения.\*

Сорбат	$K_{i,эксп}$	$K_{i,1}$	$J_{\psi_{i,1}}$	$\delta K_{i,1}, \%$	$K_{i,2}$	$J_{\psi_{i,2}}$	$\delta K_{i,2}, \%$	$K_{i,1,2}$	$J_{\psi_{i,1,2}}$	$\delta K_{i,1,2}$	$\Delta K_{i,1,2}, \%$
Циклогексан	1,00	0,93	6,56	7,00	1,06	6,18	6,00	0,99	6,37	1,00	6,53
Толуол	0,86	0,81	7,01	5,80	0,93	6,56	8,14	0,87	6,77	1,16	6,43
n-Пентанол	0,92	0,88	6,73	4,35	0,98	6,40	6,52	0,93	6,56	1,11	6,82
Изо-пентанол	0,99	0,96	6,46	3,03	1,05	6,21	6,06	1,00	6,34	1,01	6,37
Бутанол	1,22	1,15	5,97	5,74	1,34	5,62	9,84	1,24	5,79	1,64	6,48
Пиридин	0,89	0,83	6,93	6,74	0,93	6,56	4,49	0,88	6,73	1,12	6,41
Пентилацетат	0,58	0,56	8,59	3,45	0,62	8,09	6,90	0,59	8,33	1,72	6,74

Таблица 3

Экспериментальные и расчётные значения мольных коэффициентов чувствительности ПИД и погрешности их определения.\*

Сорбат	$K_{i,эксп}$	$K_{i,1}$	$J_{\psi_{i,1}}$	$\delta K_{i,1}, \%$	$K_{i,2}$	$J_{\psi_{i,2}}$	$\delta K_{i,2}, \%$	$K_{i,1,2}$	$J_{\psi_{i,1,2}}$	$\delta K_{i,1,2}$	$\Delta K_{i,1,2}, \%$
Циклогексан	1,02	0,96	6,39	5,88	1,13	5,64	10,78	1,04	6,01	1,96	6,29
Толуол	0,89	0,84	7,10	5,62	0,92	6,60	3,27	0,88	6,84	1,12	6,19
n-Пентанол	1,38	1,54	4,52	11,59	1,29	5,12	6,52	1,40	4,82	1,45	6,58
Изопентанол	1,56	1,63	4,35	4,49	1,46	4,69	6,41	1,54	4,52	1,28	6,14
Бутанол	1,97	2,09	3,71	6,09	1,91	3,92	3,05	1,99	3,82	1,02	6,25
Пиридин	1,40	1,35	4,98	4,29	1,44	4,74	2,86	1,39	4,85	0,71	6,18
Пентилацетат	1,16	1,24	5,27	6,90	1,11	5,72	4,31	1,17	5,50	1,00	6,49

\*  $K_{i,эксп}$  определяли по уравнению (8).  $K_{i,1}$  и  $J_{\psi_{i,1}}$ ,  $K_{i,2}$  и  $J_{\psi_{i,2}}$ ,  $K_{i,1,2}$  и  $J_{\psi_{i,1,2}}$  определяли по предлагаемому алгоритму с использованием  $K_{отв,i,1}$ ,  $K_{ДТП ПИД}$  и  $K_{отв,i,2}$  соответственно;  $\delta K_{i,1}$ ,  $\delta K_{i,2}$  и  $\delta K_{i,1,2}$  рассчитывали по формуле (10);  $\Delta K_{i,1,2}$  рассчитывали по формуле (11.)