

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

Л.А. Онучак, Ю.И. Арутюнов,
С.В. Курбатова, С.Ю. Кудряшов

ПРАКТИКУМ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Под общей редакцией
д-ра хим. наук Л.А. Онучак

*Рекомендовано Советом по химии УМО университетов в качестве
учебного пособия для студентов химических факультетов университетов*

Издательство «Самарский университет»
1999

ББК 24.5

О 596

Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В., Кудряшов С.Ю. Практикум по газовой хроматографии: Учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1999. 160 с.

ISBN 5-230-06180-4

Практическое руководство содержит описание 19 лабораторных работ по газовой хроматографии, выполняющихся в специальном практикуме студентами химического факультета Самарского государственного университета, специализирующимися в области хроматографии. Приведенные работы отражают три основных раздела газовой хроматографии, включающие качественный анализ, количественный анализ и физико-химическое применение. Каждому разделу предпослано краткое теоретическое введение, которое содержит общее физико-химическое обоснование работ раздела.

Практическое руководство предназначено для студентов химических факультетов университетов, химико-технологических академий и институтов; оно может быть полезно аспирантам, научным сотрудникам, инженерам исследовательских и аналитических лабораторий, использующих в своей работе газовую хроматографию.

Рецензент д-р хим. наук, проф. В.В. Слепушкин

О $\frac{1707000000 - 021}{6К4(03) - 99}$ без · объявл.

ISBN 5-230-06180-4

© Л.А.Онучак, Ю.И.Арутюнов,
С.В.Курбатова, С.Ю.Кудряшов, 1999

ПРЕДИСЛОВИЕ

Газовая хроматография является универсальным методом, позволяющим использовать однотипную аппаратуру для анализа различных веществ и проведения физико-химических исследований. Применение газовой хроматографии для успешного решения различных научных и прикладных задач требует от исследователя глубокого понимания физико-химических основ метода, знания основных способов проведения хроматографического процесса и экспериментальных навыков, позволяющих в каждом отдельном случае находить наиболее правильный и рациональный путь решения поставленной задачи.

Практическое руководство содержит описания лабораторных работ по трем разделам «Характеристики удерживания в газовой хроматографии и идентификация на их основе», «Количественный газохроматографический анализ», «Некоторые физико-химические применения газовой хроматографии» и соответствует программе специального практикума по газовой хроматографии кафедры общей химии и хроматографии Самарского государственного университета.

Во все разделы практикума внесены дополнения и изменения, отражающие современные представления теории газовой хроматографии, ее терминологию, новые варианты качественного газохроматического анализа с использованием характеристик удерживания и сигналов детекторов, интерпретации результатов хроматографических измерений для количественного анализа и определения физико-химических величин.

Введение к разделу 1, а также тексты лабораторных работ № 1-5 и 1-6 написаны С.В.Курбатовой. Ю.И.Арутюновым подготовлено введение к разделу 2 и лабораторные работы № 1-1, 1-3, 1-7, 2-1 - 2-5, а введение к разделу 3 и тексты лабораторных работ 1-4, 3-1, 3-3 - 3-6 - Л.А.Онучак. С.Ю.Кудряшовым написаны тексты лабораторных работ № 1-2, 2-6, 3-2.

Постановка лабораторных работ в спецпрактикуме осуществлена Ю.И.Арутюновым и С.Ю.Кудряшовым.

Подготовка и издание практикума по газовой хроматографии осуществлены при поддержке Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 гг.», проект № КО357 (объединен с проектом 235) «Развитие Самарского учебно-научного центра подготовки специалистов по хроматографии».

A_c	- площадь поперечного сечения колонки;
A_G	- площадь поперечного сечения колонки, приходящаяся на газовую фазу;
A_S	- поверхность (суммарная) адсорбента в колонке;
A	- количество адсорбированного вещества;
a_M	- емкость плотного адсорбционного монослоя;
B_{ii}	- второй вириальный коэффициент сорбата при температуре колонки T_c ;
B_{iM}	- второй смешанный вириальный коэффициент, учитывающий парные взаимодействия сорбат - газ-носитель при температуре T_c ;
B_{MM}	- второй вириальный коэффициент газа-носителя при температуре T_c ;
C_G	- равновесная концентрация сорбата в газовой фазе;
C_L	- равновесная концентрация сорбата в жидкой фазе;
D_G	- коэффициент диффузии в подвижной газовой фазе;
D_L	- коэффициент диффузии в неподвижной жидкой фазе;
D_{eff}	- эффективный коэффициент диффузии;
d_c	- внутренний диаметр колонки;
d_p	- диаметр зерна сорбента;
d_f	- толщина пленки неподвижной жидкой фазы;
F_c	- объемная скорость газа-носителя на выходе колонки при температуре колонки T_c и давлении на выходе колонки P_0 (если $P_0 = P_a$, где P_a - атмосферное давление, то $F_c = F_{p, T_c}$);
F_{p, T_a}	объемная скорость газа-носителя на выходе колонки, измеренная мыльно-пленочным расходомером при комнатной температуре T_a и атмосферном давлении P_a ;
F_{p, T_c}	- объемная скорость газа-носителя в колонке при температуре T_c в сечении, соответствующем среднему (по длине колонки) давлению $\bar{P}$;
$\bar{G}_i^{E, \infty}$	парциальная (избыточная) молярная энергия Гиббса сорбата в бесконечно разбавленном растворе при температуре T_c ;
H	- высота, эквивалентная теоретической тарелке;
H_h	- фактор гомоморфности;
H_{eff}	- эффективная высота теоретической тарелки;
h	- высота хроматографического пика;
$\bar{H}_i^{E, \infty}$	парциальная (избыточная) молярная энтальпия сорбата в бесконечно разбавленном растворе при температуре колонки T_c (фак-

тически представляет собой энтальпию смешения 1 моль чистого жидкого сорбата с бесконечно большим количеством неподвижной фазы при T_c);

- I - логарифмический индекс удерживания Ковача;
- I_u - универсальный логарифмический индекс удерживания;
- J - линейный индекс удерживания;
- J_c - индекс чувствительности;
- j_3^2 - коэффициент Джеймса и Мартина (фактор коррекции на сжимаемость газовой фазы);
- K_D - коэффициент, учитывающий параметры системы детектирования;
- K_c - константа распределения (отношение концентраций вещества в жидкой C_L и газовой C_G фазах);
- K_o - общий коэффициент распределения;
- K_H - константа Генри (отношение парциального давления вещества в газовой фазе к его мольной доле в жидкой фазе);
- $K_{1,c}$ - константа Генри адсорбционного равновесия при малых заполнениях поверхности;
- K_k - коэффициент, учитывающий параметры процесса хроматографирования (колонки) при детектировании вещества;
- K_B - массовый, мольный и объемный коэффициенты чувствительности детектора веществ относительно стандартного вещества сравнения;
- $K_{M, об}$ - относительный коэффициент чувствительности двух детекторов 1 и 2;
- $K_{отн}^{(1/2)}$ - коэффициент селективности колонки к разделению двух веществ;
- $K_{S,c}$ - коэффициент селективности сорбента к разделению двух веществ;
- k_S - коэффициент селективности сорбента к разделению двух веществ;
- k - фактор удерживания (коэффициент емкости колонки);
- L - длина хроматографической колонки;
- l_M, l_R - расстояние удерживания несорбирующегося вещества и сорбата на хроматограмме;
- M - молярная масса;
- n_c - число атомов углерода в молекуле сорбата (или Z -для n -алканов);
- N - число теоретических тарелок;
- P_a - атмосферное давление;
- P_1 - давление на входе в колонку ($P_1 = \Delta P + P_a$);
- P_0 - давление на выходе колонки (как правило, $P_0 = P_a$);
- $\bar{P}$ - среднее (по длине колонки) давление в колонке ($\bar{P} = P_0 / j_3^2$);

- P_w – давление паров воды при температуре окружающей среды T_a ;
- p_i^0 – давление насыщенного пара вещества при температуре колонки T_c ;
- Q – площадь хроматографического пика;
- Π – процент пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой $\left(\Pi = \frac{W_L}{W_{ss}} \cdot 100 \right)$;
- R_s – разрешение пиков (степень разделения двух компонентов);
- r – относительное удерживание;
- r_{st} – количество стандартного вещества, отнесенное к количеству пробы без стандарта;
- $S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента;
- $\bar{S}_i^{E, \infty}$ – парциальная (избыточная) молярная энтропия сорбата в бесконечно разбавленном растворе при температуре T_c ;
- $S_{\bar{x}}$ – среднее квадратическое отклонение (СКО) среднего арифметического результата измерения;
- S_r – относительное СКО среднего арифметического результата измерения $(S_r = S_{\bar{x}} / \bar{x})$;
- S_x^2 – дисперсия погрешности измерения величины x ;
- T_a – температура окружающей среды;
- T_c – температура колонки;
- T_b – температура кипения;
- t_M, t_R – время удерживания несорбирующегося вещества (мертвое время) и сорбата;
- t'_R – приведенное время удерживания $t'_R = t_R - t_M$;
- u_0 – линейная скорость газа-носителя на выходе из колонки;
- $\bar{u}$ – средняя (по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества) скорость газа-носителя в колонке $(\bar{u} = u_0 \cdot j_3^2)$; на практике эта скорость определяется по формуле $\bar{u} = L/t_M$;
- V_c – внутренний объем пустой колонки;
- V_0 – свободный объем колонки (часть объема колонки, не занятая сорбентом);
- V_M – мертвый объем колонки (включает в себя свободный объем колонки и объемы коммуникаций). В газовой хроматографии $V_M = t_M \cdot F_{p, T_c}$;
- V_G – объем колонки, занятый газовой фазой $(V_G = V_M j_3^2)$;
- V_L – объем колонки, занятый неподвижной жидкой фазой;

- V_S - объем колонки, занятый неподвижной фазой (адсорбентом);
- V_{SS} - объем колонки, занятый твердым носителем;
- $V_{пр}$ - объем анализируемой пробы;
- V_R - объем удерживания вещества (удерживаемый объем вещества),
 $V_R = t_R \cdot F_c$;
- V_R^0 - исправленный удерживаемый объем, $V_R^0 = V_R \cdot j_3^2$;
- V'_R - приведенный объем удерживания, $V'_R = V_R - V_M$;
- V_N - чистый объем удерживания (эффективный удерживаемый объем), $V_N = V'_R \cdot j_3^2$;
- V_g^T - удельный объем удерживания (удельный удерживаемый объем);
- V_g - удельный объем удерживания, приведенный к 273,15 К (абсолютный удельный удерживаемый объем);
- $\bar{V}_{i,L}^0$ - молярный объем чистого жидкого сорбата при температуре T_c и давлении p_i^0 ;
- $\bar{V}_i^\infty$ - парциальный молярный объем сорбата при бесконечном разбавлении и при температуре T_c ;
- V_B - скорость движения диаграммной ленты регистратора;
- W_i - масса i -го компонента смеси;
- W_S - масса неподвижной фазы (в ГЖХ $W_S = W_L$ и в ГАХ $W_S = W_a$);
- W_L - масса неподвижной жидкой фазы;
- W_a - масса адсорбента;
- W_{SS} - масса твердого носителя;
- w_h , w_b - ширина хроматографического пика, измеренная соответственно на середине высоты и у основания пика (отрезок, отсекаемый касательными к кривой в точках перегиба). τ_h , τ_b и ω_h , ω_b - то же самое, выраженное в единицах времени и единицах объема элюента соответственно;
- y - хроматографический сигнал, регистрируемый детектором на выходе хроматографа ($y=h$, Q , $h \cdot I_R$);
- α - фактор разделения по отношению к двум веществам,
 $\alpha = t'_{R_1} / t'_{R_2}$;
- Γ - гиббсовская адсорбция вещества на поверхности адсорбента;
- γ_i^∞ - коэффициент активности сорбата (предельный) в неподвижной жидкой фазе;
- $\bar{\Delta}$ - критерий равномерности;
- $\Delta_{sp} \bar{G}_i^0$, $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$, $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$ - дифференциальные стандартные молярные энергия Гибба, энтальпия и энтропия сорбции вещества неподвижной жидкой фазой;

- $\Delta_c \bar{G}_i^0$, - стандартные молярные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия
 $\Delta_c \bar{H}_i^0$, конденсации чистого сорбата при температуре T_c ;
 $\Delta_c \bar{S}_i^0$
 Δ_x - суммарная (общая) погрешность измерения величины x ;
 Δ_x - границы доверительного интервала среднего значения измеряемой величины;
 ε - пористость $\left(\varepsilon = \frac{V_G}{V_c} \right)$ - доля объема колонки, занимаемая газовой фазой;
 ε_1 - доля объема колонки, занимаемая неподвижной жидкой фазой
 $\left(\varepsilon_1 = \frac{V_L}{V_c} \right)$;
 λ - коэффициент быстроедействия;
 η - динамическая вязкость;
 ρ_L - плотность неподвижной жидкой фазы;
 ρ_s - истинная плотность твердого носителя, адсорбента;
 Θ_x - относительная систематическая погрешность измерения величины x .

Раздел 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ НА ИХ ОСНОВЕ

В современной практике качественного анализа при идентификации и установлении строения соединений в литературе рассматривают два подхода. Первый из них основан на предварительном выделении веществ в индивидуальном состоянии и последующей их идентификации на основании обычных физико-химических констант, таких, как температуры кипения и плавления, показатель преломления, плотность и т.д., или с использованием различных видов спектроскопии. Второй подход предполагает установление структуры компонентов смесей посредством комбинированных методов исследования. Весьма мощным средством разделения смесей и идентификации соединений в этом случае оказывается газовая хроматография, особенно в сочетании с другими физико-химическими методами. Высокие разделительные возможности газовой хроматографии, связь хроматографического удерживания со строением молекул сорбатов и их физико-химическими характеристиками, возможности детектирования и сочетания с другими методами делают хроматографию многоканальным источником информации, позволяющим получить данные о качественном и количественном составе сложных смесей различной химической природы. К типовым задачам качественного хроматографического анализа относят:

- 1) установление взаимно однозначного соответствия между пиками на хроматограмме и хроматографируемыми компонентами смеси веществ;
- 2) подтверждение наличия или отсутствия в анализируемом образце каких-либо конкретных веществ или представителей определенных классов химических соединений;
- 3) определение групповой принадлежности всех или некоторых веществ, содержащихся в анализируемом образце, то есть отнесение их к какому-либо гомологическому ряду или к классу соединений с однотипными функциональными группами;
- 4) идентификацию индивидуальных соединений или компонентов смеси (в том числе и неизвестного происхождения), то есть определение их как химических индивидуумов;

Под идентификацией компонента сложной смеси понимают установление его принадлежности к определенному классу соединений или гомологическому ряду. В зависимости от поставленной перед исследователем задачи идентификация может осуществляться с различной степенью детальности. Это может быть установление принадлежности вещества к определенному классу органических соединений, гомологическому ряду, определение индивидуального вещества или изомеров. При этом также нужно учитывать характер априорных данных о составе анализируемой смеси.

Таким образом, при идентификации компонентов смеси обычно рассматривают три возможных вида аналитических задач:

- 1) анализ смеси полностью известного состава;
- 2) анализ смеси, о составе которой имеются лишь определенные априорные данные (например, известна ее химическая природа);
- 3) анализ смеси неизвестного происхождения.

В зависимости от решаемой аналитической задачи для осуществления качественного анализа могут быть использованы как чисто хроматографические методы, так и варианты, сочетающие газовую хроматографию с другими физико-химическими (например, спектроскопическими) методами. К первой группе можно отнести методы, основанные на использовании хроматографических параметров - сравнение величин удерживания исследуемых веществ и стандартов, применение корреляционных зависимостей между параметрами удерживания и физико-химическими характеристиками, использование селективных детекторов, реакционной хроматографии и т.д. Ко второй группе относятся хромато-масс-спектрометрия, сочетание хроматографии с ИК-спектроскопией и т.д. В настоящее время наибольшую достоверность идентификации обеспечивают комбинированные методы (например, хромато-масс-спектрометрия), однако их дорогостоящее аппаратное оформление не всегда доступно в обычной аналитической лаборатории.

Поэтому до настоящего времени в хроматографической практике широко применяются чисто хроматографические приемы осуществления качественного анализа.

1.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Характеристики удерживания лежат в основе качественного хроматографического анализа. Удерживание анализируемого вещества в колонке зависит от его способности распределяться между подвижной и неподвижной фазами. В газовой хроматографии на время удерживания t_R сорбата влияют его природа, природа неподвижной фазы, температура, скорость подвижной фазы, количество неподвижной фазы в колонке, объем газовой фазы в колонке. Для того, чтобы определяемая в хроматографическом эксперименте характеристика удерживания вещества была связана только с его константой распределения между фазами, необходимо ее корректировать («исправлять»). Так называемые абсолютные характеристики удерживания рассчитываются на основании хроматографирования исследуемого вещества и не требуют применения стандартных веществ (стандартов). Ошибки в экспериментальном определении какого-либо параметра или нескольких параметров опыта дают существенную ошибку в

определяемое значение абсолютной характеристики удерживания. Поэтому для качественного хроматографического анализа в основном применяют относительные и интерполяционные характеристики удерживания, связанные с характеристиками удерживания одного стандартного соединения или двух и более стандартных соединений - членов одного гомологического ряда, хроматографируемых в идентичных с анализируемым веществом условиях. Очевидно, что точность определения относительных и интерполяционных величин удерживания выше, чем абсолютных, и не зависит от точности измерения скорости подвижной фазы и количества неподвижной фазы. Это особенно существенно при работе с капиллярными колонками, когда такие измерения затруднены.

Используемые в качественном газохроматографическом анализе абсолютные характеристики удерживания могут быть разделены на:

1) первичные, определяемые непосредственно в эксперименте (время удерживания t_R , расстояние удерживания l_R , объем удерживания V_R):

$$V_R = t_R \cdot F_c, \quad (1.1)$$

где F_c - объемная скорость газа-носителя на выходе колонки при температуре T_c колонки и давлении на выходе P_0 ;

2) приведенные (скорректированные), получаемые из первичных характеристик удерживания путем введения поправок на объем подвижной фазы в колонке и перепад давления в колонке (из-за сжимаемости газовой фазы):

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

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

$$V_M = t_M \cdot F_c, \quad (1.4)$$

$$V_N = V'_R j_3^2, \quad (1.5)$$

$$j_3^2 = P_0 / \bar{P}, \quad (1.6)$$

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1}, \quad (1.7)$$

где t_M и V_M - время и объем удерживания несорбирующегося вещества; t'_R и V'_R - приведенное время и приведённый объем анализируемого соедине-

ния; $\bar{P}$ - среднее (по длине колонки) давление; j_3^2 - коэффициент Джеймса и Мартина (фактор коррекции на сжимаемость подвижной газовой фазы);

3) удельные, отнесенные к единице массы неподвижной фазы или к единице поверхности адсорбента

$$V_f^T = \frac{V_N}{W_s} = \frac{V'_R}{W_s}, \quad (1.8)$$

$$V_s^T = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{уд}}, \quad (1.9)$$

$$V_g = \frac{V_N}{W_s} \cdot \frac{273,15}{T_c}, \quad (1.10)$$

где W_s - масса неподвижной фазы в колонке ($W_s = W_L$ в ГЖХ и $W_s = W_a$ в ГАХ); $S_{уд}$ - удельная поверхность адсорбента;

4) экстраполированные, получаемые путем экстраполяции удельных величин удерживания к бесконечно малой величине пробы, нулевому давлению в колонке ($\bar{P} \rightarrow 0$), бесконечно большой степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой.

Следует отметить, что удельные характеристики удерживания непосредственно связаны с термодинамическими константами распределения (раздел 3). Экстраполированные удельные характеристики удерживания в наибольшей степени приближены к термодинамическим константам распределения, определенным с помощью статических исследований.

В качественном газохроматографическом анализе используют относительные величины удерживания, определяемые по отношению к одному стандартному веществу сравнения, и интерполяционные, определяемые по отношению к двум стандартам, которые элюируются до и после исследуемого вещества (n-алканы с числом атомов углерода в молекулах z и $z+1$).

Относительное удерживание

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

Фактор удерживания (коэффициент емкости)

$$k = \frac{t'_R}{t_M}. \quad (1.12)$$

Логарифмический индекс удерживания (индекс Ковача)

$$I = 100 \left[\frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_z}}{\lg t'_{R_{(Z+1)}} - \lg t'_{R_z}} + Z \right]. \quad (1.13)$$

Линейный индекс удерживания

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

5) универсальный индекс удерживания, который характеризует положение максимума пика сорбата в промежутке между пиками гипотетических стандартов с фиксированными значениями сорбционных характеристик и содержит информацию о сорбционной емкости неподвижной фазы:

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

где V_{gx} - абсолютный удельный удерживаемый объем сорбата; V_{gN} и $V_{g(N+1)}$ - абсолютные удельные удерживаемые объемы гипотетических стандартов ($V_{gN} < V_{gx} < V_{g(N+1)}$); N - номер гипотетического стандарта.

Абсолютный удельный удерживаемый объем гипотетического стандарта с номером N определяется по формуле

$$V_{gN} = 2^{N-1}, \quad (1.16)$$

т.е. $V_{g(1)} = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{g(2)} = 2 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{g(3)} = 4 \text{ см}^3/\text{г}$ и т.д.

Подставляя (1.15) в (1.16), можно получить более простую формулу для расчета универсального индекса удерживания:

$$I_u = 100 \cdot \lg(2V_{gx}), \quad (1.17)$$

где $\lg$ - логарифм по основанию 2.

Для осуществления идентификации наиболее часто применяют относительные и интерполяционные величины удерживания, среди которых значительная роль отводится индексам Ковача, обладающим многими по-

лезными для идентификации свойствами. К таким свойствам, в частности, можно отнести закономерности, называемые правилами Ковача.

1. Увеличение индекса удерживания сорбата при переходе к каждому последующему гомологу должно составлять 100 единиц для любых соединений и жидких фаз. Другими словами, инкремент метиленового звена $\Delta I(\text{CH}_2) = I_{Z+1} - I_Z = 100$, где Z - число атомов углерода в молекуле. Как правило, это соотношение справедливо для веществ с $Z \geq 4$. Для n -алканов при этом выполняется равенство $I = 100Z$.

2. Разность логарифмических индексов удерживания двух изомеров на колонке с неполярной неподвижной фазой связана с разностью температур кипения этих изомеров соотношением $\Delta I \sim 5 \Delta T_{\text{кип}}$.

3. Индексы удерживания сорбата, как правило, близки между собой для любых неполярных неподвижных фаз.

4. Логарифмические индексы удерживания сорбатов с несимметрично замещенными молекулами можно рассчитать по индексам удерживания симметрично замещенных соединений $I_{(\text{R-X-R})} = [I_{(\text{R-X-R})} + I_{(\text{R'-X-R'})}]/2$.

5. Разность логарифмических индексов удерживания на колонках с полярной и неполярной неподвижными фазами является характеристикой структуры молекул сорбата и зависит от полярности жидкой фазы и сорбата.

6. При введении одинаковых функциональных групп в молекулы близкого строения логарифмический индекс удерживания должен возрастать на одну и ту же величину. Таким образом, предполагается постоянство инкрементов функциональных групп, или факторов гомоморфности, $N_h = I_{\text{R-X}} - I_{\text{R-H}}$, где $I_{\text{R-H}}$ - индекс удерживания алкана с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле исследуемого вещества R-X с функциональной группой X .

К достоинствам индексов Ковача можно отнести также их аддитивность, на основании которой индекс соединения с заместителем R-X можно рассчитать из индексов исходного соединения (R-H), используя инкременты заместителей: $I_{(\text{R-X})} = I_{(\text{R-H})} + \sum \Delta I_{(\text{x})}$, где $\Delta I_{(\text{x})}$ инкременты удерживания заместителей. Следует иметь в виду, что эта модель дает хорошие результаты для неполярных и слабополярных сорбатов и неполярных неподвижных фаз, так как аддитивными являются вклады дисперсионных сил. В случае полярных соединений наблюдаются отклонения от аддитивности, которые являются результатом взаимодействий полярной природы.

Поскольку численное значение индексов Ковача определяется лишь физико-химическими свойствами анализируемого вещества, природой неподвижной фазы и температурой колонки, многие авторы ставят индексы удерживания веществ определенными неподвижными фазами в один ряд с такими известными константами химических соединений, как температу-

ры кипения и плавления, плотность, показатель преломления и др. Таким образом, индексы Ковача являются весьма информативной и удобной формой представления данных по удерживанию и широко используются для идентификации различных классов соединений. В то же время неуклонно возрастает роль ГХ-МС методов при идентификации компонентов сложных смесей.

1.2. ВЛИЯНИЕ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В газо-жидкостной хроматографии непосредственное влияние на величины удерживания оказывает природа неподвижной фазы. Взаимодействие сорбата с неподвижной фазой осуществляется посредством сил межмолекулярного взаимодействия, имеющих электростатическую природу, поэтому выбор неподвижной фазы для проведения качественного хроматографического анализа должен осуществляться с учетом разнообразных взаимодействий, в которые эти фазы могут вступать с молекулами сорбата. Очевидно, что для разделения и идентификации компонентов сложных смесей необходимо использовать неподвижные фазы, позволяющие в наибольшей степени проявить эти взаимодействия. Поэтому проблема идентификации компонентов сложных смесей непосредственно связана с решением проблемы выбора неподвижных фаз, позволяющих наилучшим образом разделить анализируемую смесь и определить ее качественный состав

Наиболее полная оценка свойств неподвижных фаз с учетом разнообразных типов межмолекулярных взаимодействий, в которые они могут вступать, была дана Роршнайдером на основе введенной им величины условной хроматографической полярности. В названии «условная» показано, что определение полярности в газовой хроматографии отличается от традиционного понятия полярности в физической химии. Роршнайдер предложил оценивать неподвижные фазы на основании величин удерживания нескольких стандартных сорбатов, характеризующих различные типы межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. В качестве стандартных сорбатов им предложены бензол, этанол, бутанон-2 (метилэтилкетон), нитрометан и пиридин. Для характеристики полярности неподвижной фазы используется величина ΔI , рассчитываемая из соотношения $\Delta I = ax + by + cz + du + es$, где x, y, z, u, s - так называемые факторы полярности, определяемые как поделенная на 100 разность индексов удерживания бензола, этанола, бутанона-2, нитрометана и пиридина соответственно на колонке с используемой неподвижной фазой и колонке со скваланом при температуре колонки 100°C и 20% пропитки твердого носителя не-

подвижной фазой. При этом величина фактора x определится как $x = \Delta I_{\text{бенз}} / 100$, $y = \Delta I_{\text{этанол}} / 100$ и т.д. Коэффициенты a, b, c, d, e для стандартных соединений задаются по определению: так, для бензола $a=100, b, c, d, e=0$; для этанола $b=100, a, c, d, e=0$ и т.д. Предполагается, что фактор x (стандарт бензол) характеризует склонность неподвижной фазы к дисперсионному взаимодействию, величина фактора y в значительной степени определяет возможности неподвижной фазы в образовании водородной связи с сорбатами, фактор z - к диполь-дипольному взаимодействию, факторы u и s характеризуют неподвижную фазу как акцептор и донор электронов. Таким образом, фактор x связан с удерживанием ароматических и непредельных углеводородов и считается наиболее универсальной характеристикой хроматографической полярности неподвижной фазы, фактор y характеризует «карбоксильную» селективность, фактор z - карбонильную и т.д. Однако, предложенные Роршнайдером эталонные сорбаты имеют ряд недостатков: например, весьма маленькое время удерживания этанола приводит к погрешностям в определении его индексов удерживания, для нитрометана получают несимметричные пики и т.д. Поэтому впоследствии Мак-Рейнольдс модифицировал систему Роршнайдера, заменив некоторые из стандартных сорбатов и увеличив их число до 10. В качестве стандартов Мак-Рейнольдсом были предложены бензол, бутанол-1, пентанон-2, нитропропан, пиридин, 2-метилпентанол-2, 1-иодбутан, октин-2, 1,4-диоксан и цис-гидриндан. Рассчитывают эти константы по аналогии с константами Роршнайдера как разности индексов удерживания стандартных сорбатов на колонках с исследуемой неподвижной фазой и скваланом, получая при этом значения факторов $x', y', z', u', s', H, J, K, L, M$. В качестве стандартной температуры Мак-Рейнольдс использовал 120°C . Предполагается, что значения ΔI (константы x', y', z', u', s'), определяемые по первым пяти стандартам, служат для определения селективности, а сумма этих констант характеризует усредненную полярность неподвижных фаз. Такой подход, как правило, позволяет при решении различных аналитических задач сузить круг поиска наиболее селективных сорбентов. Например, если необходима колонка с такой насадкой, которая селективно удерживала бы спирты относительно соединений ароматического или олефинового рядов, следует выбрать неподвижную фазу с большим значением фактора « y » при данном значении « x ». Колонка, селективно удерживающая спирты относительно кетонов, должна иметь большее значение « y » по отношению к « z », при этом « y » должен быть не абсолютно большой величиной, а большей по сравнению с « z » и т.д.

Было установлено, что в соответствии с характером последовательности изменения факторов полярности Роршнайдера-Мак-Рейнольдса все используемые в настоящее время в газо-жидкостной хроматографии не-

подвижные фазы могут быть распределены на 8 групп, включая жидкие кристаллы (табл. 1)*.

Таблица 1

Групповая классификация неподвижных фаз на основании факторов полярности Роршнайдера-Мак-Рейнольдса

№ групп-пы	Порядок следования факторов полярности	Характеристика химического строения неподвижных фаз	Неподвижные фазы
I	$\Phi < 150$	Углеводороды и метилсиликоны	Апиезон L, сквалан
II	$y < s < z < u$	Трифторсиликоны	OV-210 (QF-1)
III	$y < z < s < u$	Полифениловые эфиры, фенилсиликоны	Пента-, гексафениловый эфир
IV	$z < y < z < u$	Нитрилы, нитрилсиликоны	1,2,3-трис-(2-цианэтокси)пропан, XF-1150
V	$z < s < y < u$	Полиэтиленгликоли, полиэфиры	ПЭГ-20М
VI	$z < s < u < y$	Полипропиленгликоли	UCON LB-1715
VII	$s - u > 0$	Полиспирты	Диглицерин, D-сорбит
VIII		Жидкокристаллические азоксиэфиры	Метоксиэтоксиязоксibenзол

При этом оказывается, что подавляющее большинство широко используемых неподвижных фаз относится к II-VI группам, характеризующимся тем, что факторы x и z для них смещены друг относительно друга и констант y , s , u . Малополярные фазы I группы имеют значения факторов полярности Роршнайдера меньше 1,50 и наиболее склонны к дисперсионному взаимодействию с молекулами сорбатов. Неподвижные фазы VII группы, в отличие от фаз всех остальных типов, имеют положительную разность факторов $s - u$. Таким образом, в каждой группе находятся фазы с преобладанием какого-либо типа взаимодействия с молекулами сорбата. Так, неподвижные фазы II группы обладают экстремальной селективностью по отношению к карбонильным соединениям, являясь акцепторами электронов; селективное удерживание OH-группы характерно для неподвижных фаз VI группы, которые наиболее склонны к образованию водородных связей; неподвижные фазы III группы обладают минимальными значениями факторов y и z , являясь донорами электронов. Предполагается,

* Semenchenko L.V., Vigdergaus M.S. // J.Chromatogr. 1982. V. 245. P. 177-184.

что для осуществления идентификации в зависимости от решаемой аналитической задачи следует использовать колонки с неподвижными фазами, относящимися к разным группам.

Как уже отмечалось ранее, качественный анализ может осуществляться посредством либо чисто хроматографических, либо комбинированных методов. В предлагаемом пособии мы более подробно останавливаемся на первом варианте, в частности, методах идентификации, основанных на использовании величин удерживания и корреляциях между ними и физико-химическими характеристиками сорбатов и сорбентов.

1.3. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

Использование стандартных соединений (метод метки)

Наиболее простой вариант этого метода реализуется в виде метода добавки, при котором получают 2 хроматограммы - исследуемого образца и образца с введенным в него известным соединением (добавкой), наличие которого предполагается в исходной смеси. Если на второй хроматограмме появляется дополнительный пик, то при этом делают вывод об отсутствии предполагаемого вещества в исходной смеси (понятно, что обе хроматограммы должны быть получены в идентичных условиях). При увеличении высоты (площади) одного из пиков и постоянстве полуширины пика на второй хроматограмме делают вывод о том, что предполагаемое вещество в смеси присутствует, однако для однозначного ответа на этот вопрос необходимо повторить эксперимент с использованием колонок другой полярности. Количество добавляемого к смеси вещества при этом не должно значительно превышать содержание идентифицируемого в смеси компонента.

В зависимости от поставленной задачи этот метод может быть также реализован в виде способа «отпечатков пальцев», когда сопоставляют контрольную и стандартную хроматограммы, полученные в одинаковых условиях. С помощью такого метода проводят стандартные анализы различных типов бензинов и других нефтепродуктов, некоторых лекарственных препаратов, пищевых продуктов - т.е., как правило, смесей известного состава и происхождения.

Использование справочных данных и банков величин хроматографического удерживания

К настоящему времени в литературе описаны несколько банков величин хроматографического удерживания¹. Для осуществления идентифи-

¹ The Sadtler standart gas chromatography retention index library. Sadtler research laboratories. 1986. 2000 p.; Pacakova V., Feltl L. Retencny indexy v plynove chromatographii. Praha: SNTL, 1986. 230 s.

кации с использованием опубликованных или содержащихся в банках данных по удерживанию необходимо проводить измерения характеристик удерживания при условиях, соответствующих описанным. При этом нужно помнить, что в газо-жидкостной хроматографии при использовании насадочных колонок и содержании неподвижной фазы 15-20 масс. % воспроизводимость индексов Ковача составляет $\pm 1-3$ ед. индекса для неполярных неподвижных фаз и 3-5 ед. индекса - для полярных. При понижении содержания неподвижной фазы эти расхождения могут возрастать. Кроме того, анализу могут подвергаться вещества, обладающие близкими сорбционными свойствами, значения индексов удерживания для которых могут совпадать, поэтому для повышения надежности идентификации необходимо проводить сравнение литературных и экспериментальных данных для нескольких неподвижных фаз разной полярности.

При использовании этого метода рекомендуется вначале проводить так называемую процедуру адаптации, сущность которой заключается в следующем. Рассматривают корреляции между массивом данных - литературных или хранящихся в автоматизированном банке, и экспериментальными данными, полученными на колонке с той же неподвижной фазой. При этом получают зависимости вида $I_s = A I_d + B$, где I_d и I_s - логарифмические индексы, литературные и экспериментальные соответственно, A и B - коэффициенты*. Использование полученных уравнений позволяет сопоставить литературные и экспериментальные данные и оценить существующие между ними различия.

Использование хроматографических спектров

К перспективным направлениям качественного хроматографического анализа можно отнести спектральный подход, сущность которого заключается в использовании совокупности физико-химических характеристик сорбата и сорбента, позволяющих установить состав сложной смеси. Под сорбционным хроматографическим спектром при этом понимают совокупность величин удерживания, выраженных в той или иной форме и полученных с использованием различных сорбентов. Поскольку характер взаимодействия в системе сорбат-сорбент определяется строением как молекул сорбата, так и неподвижной фазы, использование сорбентов различной полярности при исследовании сложной смеси может дать информацию, необходимую и достаточную для идентификации компонентов этой смеси.

В качестве одного из вариантов хроматографического спектра можно рассматривать обычную хроматограмму, получаемую при разделении сложных смесей в хроматографической колонке.

* Вигдергауз М.С., Пахомова В.Н. // Заводск. лаборатория. 1986. Т. 52. № 7. С. 19-22.

Каждый участок хроматограммы содержит информацию о наличии или отсутствии в смеси определенного компонента или суммы неразделенных компонентов. Основой для идентификации в этом случае является время появления сигнала (пики на хроматограмме), т.е. время удерживания вещества, обусловленное его сорбционными свойствами по отношению к используемому сорбенту. Однако использование такого спектра, как известно, не всегда позволяет осуществить однозначную идентификацию компонентов в связи с возможным присутствием в смеси веществ, обладающих идентичными сорбционными свойствами.

В зависимости от условий проведения анализа и использования различных параметров, характеризующих сорбционные свойства сорбата и сорбента, могут быть получены различные варианты хроматографических спектров. На первом этапе полезным оказывается проведение групповой идентификации, т.е. установление типов функциональных групп в молекулах компонентов смеси. Наиболее приемлемой для этого характеристикой является разность индексов удерживания сорбатов на колонках с полярной и неполярной неподвижными фазами. Использование совокупности значений ΔI для различных неподвижных фаз, отличающихся преобладающим вкладом в удерживание какого-либо одного типа межмолекулярного взаимодействия, позволяет установить различные типы взаимодействий, характерные для данной конкретной системы сорбат - сорбент. Очевидно, набор таких значений ΔI будет представлять собой вариант хроматографического спектра, характеризующего функционально-групповую принадлежность сорбатов. Для получения хроматографических спектров следует использовать совокупность значений разностей индексов удерживания N различных групп сорбатов на колонках с неподвижными фазами I-VII групп, т.е. значения

$$(\Delta I_{i,j})_N = I_i - I_j,$$

где I_i, I_j - индексы удерживания сорбатов на колонках с неподвижными фазами II-VII и I групп соответственно*.

При этом могут быть получены альбомы хроматографических спектров в двух формах: во-первых, набор спектров, каждый из которых представляет собой совокупность разностей индексов удерживания одной группы сорбатов на колонках с неподвижными фазами шести групп (т.е. каждый «лист» альбома характеризуется своим значением N , при этом i меняется от 2 до 7), и, во-вторых, набор спектров, представляющих собой совокупность ΔI всех групп сорбатов на колонках с неподвижными фазами шести групп. В этом случае каждый «лист» альбома содержит значения разностей индексов удерживания $(\Delta I_{i,j})$ для всех N групп сорбатов на ко-

* Вигдергауз М.С., Курбатова С.В. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 4. С. 683-695.

лонках с двумя неподвижными фазами. Дополнительным элементом такого хроматографического спектра является совокупность значений

$$\delta I = I_{R-X} - 100Z,$$

где I_{R-X} - индекс удерживания сорбата, молекула которого содержит функциональную группу X, Z - число атомов углерода в радикале R. Таким образом, величина δI представляет собой значение инкремента функциональной группы, а совокупность значений δI данного сорбата для различных неподвижных фаз является функционально-групповой характеристикой и может служить для групповой идентификации компонентов сложных смесей. Отмечающееся в некоторых случаях непостоянство значений ΔI объясняется нелинейным изменением величины I с увеличением числа атомов углерода в гомологических рядах сорбатов для некоторых неподвижных фаз.

Одним из вариантов хроматографических спектров индивидуальных соединений является совокупность значений индексов удерживания сорбата на нескольких колонках с сорбентами различной полярности.

Очевидно, такие спектры могут быть использованы для индивидуальной идентификации соединений лишь после этапа функционально-групповой идентификации или при наличии априорной информации о составе смеси.

Использование корреляционного метода

Для осуществления индивидуальной идентификации компонентов сложных смесей широко применяются корреляционные зависимости, связывающие хроматографическое удерживание веществ со строением их молекул и физико-химическими характеристиками. При этом часто в качестве определяющего параметра используют число атомов углерода в молекуле сорбата:

$$I = az + b,$$

где a, b - коэффициенты.

Линейная зависимость между числом атомов углерода в молекуле и индексами удерживания сорбатов полярными и неполярными неподвижными фазами, измеренными при различной температуре, характерна для многих классов органических соединений, однако выполняется преимущественно для высших членов гомологического ряда ($2 > 3-5$). В некоторых случаях существуют иные зависимости вида

$$I = a + bz + cz^2,$$

$$I = a + bz + c/z.$$

Для описания нелинейного изменения параметров удерживания в гомологических рядах достаточно широко применяется уравнение*

$$Z = \alpha + \beta \cdot m + \gamma \cdot \frac{\lg m}{m} + \frac{\zeta}{(m-2)^2 + 0,1},$$

где m - номер гомолога, z - параметр удерживания, α , β , γ , ζ - коэффициенты, зависящие от функциональной группы и условий хроматографирования. Аналогичные корреляции остаются в силе, если вместо числа атомов углерода использовать пропорциональные ему величины молекулярных масс, количество метиленовых групп или инкременты структурных групп соединений.

Очень часто для хроматографической идентификации применяют соотношения, связывающие величины I с физико-химическими характеристиками сорбатов, такими, как температура кипения, молярная рефракция (MR), Ван-дер-Ваальсов объем (V_w), дипольный момент и т.д.

При хроматографической идентификации также широко используются зависимости между величинами удерживания сорбатов на двух колонках с неподвижными фазами различной полярности.

Более точную индивидуальную идентификацию можно осуществить с использованием полипараметрических уравнений вида

$$I = a_0 + \sum a_i \cdot P_i,$$

где I - логарифмический индекс удерживания, P_i - дескриптор, определяемый особенностями структуры сорбата, a_i , a_0 - коэффициенты. Как правило, это уравнение рекомендуют для использования только в пределах гомологических рядов наиболее естественных таксономических групп органических соединений. В этом случае параметр P_i может быть принят равным молекулярной массе, числу атомов углерода в молекуле (z), молекулярной рефракции, температуре кипения или другой величине, пропорциональной характеристикам гомологов. В то же время установлено, что это соотношение достаточно хорошо аппроксимирует зависимости параметров удерживания от топологических, структурных и физико-химических констант веществ в пределах таксономических групп, отличных от гомологических рядов. Варьируемыми значениями параметра P_i при этом могут быть формальная неопределенность (для так называемых изоэологических рядов), число гетероатомов или более сложных функциональных групп (для совокупностей родственных по структуре и топологии соединений) и др.

* Головня Р.В., Григорьева Д.Н., Журавлева И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1981. С. 1825-1829.

В качестве дополнительной информации при использовании величин удерживания применяют характеристики чувствительности детекторов. В простейших случаях, когда необходимо получить сведения лишь о наличии в сложных смесях соединений определенного класса, используют детекторы, селективно реагирующие именно на такие соединения. Действие селективных детекторов основано на самых разнообразных свойствах анализируемых веществ, таких, как способность их к ионизации, излучению (поглощению) света, химическому взаимодействию и др. Среди селективных детекторов в первую очередь следует отметить детекторы электронного захвата, чувствительные к галогенсодержащим органическим веществам, нитросоединениям и другим акцепторам электронов, термоионный детектор с повышенной чувствительностью к N-, P- и галогенсодержащим соединениям, пламенно-фотометрический (к S- и P-содержащим соединениям) и т.д.

Характеристики менее селективных универсальных детекторов также могут быть использованы при осуществлении идентификации, но наиболее эффективным средством групповой идентификации является сочетание универсальных и селективных детекторов. Грубо определить принадлежность вещества к углеводородам или неуглеводородам можно, используя величину относительного коэффициента чувствительности ДТП и ПИД к анализируемому веществу $K_{отн} = K_1 / K_2$.

В целях идентификации могут быть использованы также предложенные авторами* индексы чувствительности (J_q). Эти характеристики отражают физико-химические свойства и структуру исследуемых веществ, поэтому для них справедливо большинство закономерностей, присущих величинам удерживания, что открывает широкие возможности для их использования в качественном и количественном анализе. Сопоставление индексов чувствительности с характеристиками удерживания вносит дополнительную информацию о структуре анализируемого вещества. Можно считать, что детекторы обладают определенной дифференцирующей способностью по отношению к различным классам органических соединений. При этом появляется возможность получить разновидность хроматографического спектра и на основании совокупности характеристик чувствительности детектора к данному веществу и величины удерживания данного соединения полярной и неполярной неподвижными фазами установить его принадлежность к определенному классу веществ. Основу такого спектра чувствительности составляют значения $(I_{ij})_N = I_i - 100 \cdot J_{q(1)}$, где I_i - логарифмический индекс удерживания исследуемого вещества группы N на i-ой неподвижной фазе, $J_{q(1)}$ - индекс чувствительности детектора к данному веществу.

* Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И., Колосова Е.А., Курбатова С.В. // Журн. аналит. хим. 1994. Т. 49. № 10. С. 1067-1070.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАСАДОЧНОЙ КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Цель работы: изготовить насадочную колонку для газо-жидкостной хроматографии, включая нанесение неподвижной жидкой фазы на поверхность твердого носителя, заполнение колонки сорбентом и ее кондиционирование.

Краткое теоретическое введение

Важнейшим элементом хроматографической аппаратуры является хроматографическая колонка. Колонки изготавливаются в виде полых трубок, заполненных сорбентом (насадочные колонки) или покрытых изнутри тонким слоем неподвижной фазы (капиллярные открытые колонки).

В зависимости от области применения колонки делятся на аналитические (внутренний диаметр $d_c=2-6$ мм), капиллярные ($d_c<2$ мм) и препаративные ($d_c>6$ мм).

Длина насадочных колонок колеблется от 0,5 до 5,0 м. Обычно используются прямые, U- и W-образные или спиральные колонки.

Назначение твердого носителя в хроматографической колонке обеспечить наиболее эффективное использование неподвижной жидкой фазы (НЖФ). В связи с этим носитель должен обладать достаточной удельной поверхностью, позволяющей нанести НЖФ в виде тонкой пленки и не допускающей ее перемещения; малой адсорбционной активностью; отсутствием каталитической активности; механической прочностью; способностью к равномерному заполнению колонки и стабильностью при повышенных температурах.

В газовой хроматографии используются минеральные и полимерные твердые носители. Большинство минеральных носителей представляют собой переработанные диатомиты (ископаемые одноклеточных простейших организмов). Для получения носителя диатомитовую массу обрабатывают при 900°C. Затем дробят и рассеивают на однородные фракции. В соответствии с обработкой существуют три градации носителя: N — необработанный (исходный); AW — промытый кислотой; AW-DMDS или AW-HMDS — промытый кислотой и обработанный диметилдихлорсиланом (DMDS) или гексаметилдисилазаном (HMDS).

Наибольшая эффективность хроматографических колонок достигается при значительном уменьшении диаметра зерна, а также при максимально однородных по размерам частицах носителя. Обычно только 80 % носителя составляет основную фракцию. Выпускают также носители высокой эффективности типа НР, в котором доля основной фракции достигает

более 90 %. Оптимальным в газовой хроматографии считается размер частиц 0,12-0,15 мм или 0,16-0,20 мм.

Неподвижная жидкая фаза, нанесенная на твердый носитель, должна отвечать следующим требованиям: оптимальная селективность и сорбционная емкость, отсутствие химического взаимодействия с разделяемым веществом, твердым носителем, стенкой колонки и газом-носителем; низкое давление пара при рабочих температурах; малая вязкость; химическая стабильность; отсутствие примесей.

По температурному пределу использования все неподвижные жидкие фазы можно разделить на три группы: низкотемпературные (до 100°C); среднетемпературные (до 200°C) и высокотемпературные (до 350°C).

Для оценки полярности и селективности неподвижных жидких фаз обычно пользуются классификацией, предложенной Роршнайдером или Мак-Рейнольдсом.

Порядок выполнения работы

1. Изготовление сорбента

1.1. Определяют внутренний объем трубки колонки $V_c = A_c L$, где L — длина колонки, см; A_c — площадь поперечного сечения колонки, $A_c = \pi d_c^2 / 4$; d_c — внутренний диаметр колонки, см.

1.2. Взвешивают твердый носитель (диатомитовый кирпич, хромосорб, хроматон и т.д.) объемом 1,5 V_c .

1.3. Взвешивают неподвижную жидкую фазу (по заданию преподавателя) в количестве 15-20 % масс. от массы твердого носителя $W_L = (0,15 - 0,20)W_{ss}$, где W_L — вес неподвижной жидкой фазы, г; W_{ss} — масса твердого носителя, г.

1.4. Нанесение неподвижной жидкой фазы на твердый носитель.

1.4.1. Неподвижную жидкую фазу растворяют в подходящем растворителе (ацетон, хлороформ, гексан и т.д.) и выливают раствор в круглодонную колбу с навеской твердого носителя. Количество растворителя должно быть таким, чтобы весь носитель был погружен в жидкость. Колбу помещают в вытяжной шкаф, дают постоять 15-20 мин., затем, осторожно вращая колбу, удаляют растворитель до полного исчезновения его запаха при нагревании на водяной бане или колбонагревателе. При этом необходимо исключить возможность прилипания частичек твердого носителя к стенкам колбы. Подготовленный сорбент не должен отличаться по внешнему виду от твердого носителя (если неподвижная фаза бесцветна). После дальнейшего просушивания в термостате в течение трех часов при температуре 70-100°C сорбент осторожно отсеивают на ситах от пыли и комков (диаметр отверстий сит определяется зернением исходного носителя) и приступают к заполнению хроматографической колонки. Если твердый

носитель не обладает достаточной механической прочностью, отсеивание приготовленного сорбента не рекомендуется.

1.4.2. Нанесение неподвижной жидкой фазы на твердый носитель при перемешивании потоком инертного газа.

Этот способ обеспечивает более равномерное нанесение неподвижной жидкой фазы на зерна твердого носителя, позволяет использовать даже весьма хрупкие твердые носители (исключается их измельчение) и окисляющиеся на воздухе неподвижные жидкие фазы (исключается контакт неподвижной жидкости с воздухом).

Отвод промывной склянки (под тягой) соединяют резиновым шлангом через фильтр с редуктором баллона с азотом. В промывную склянку помещают необходимое для приготовления сорбента количество твердого носителя.

Выливают на твердый носитель раствор неподвижной жидкости в соответствующем растворителе, чтобы весь носитель был погружен в жидкость, и регулируют подачу газа, стремясь обеспечить умеренное «кипение» частиц твердого носителя в растворе неподвижной жидкости. Для ускорения испарения растворителя промывную склянку обогревают. После испарения сорбент сушат в термостате, отсеивают при необходимости и приступают к заполнению колонки.

2. Заполнение колонки сорбентом

2.1. Перед заполнением взвешивается пустая колонка с заглушками из стеклоткани или медной проволоки.

2.2. Колонку заполняют изготовленным сорбентом. Рекомендуется заполнять выпрямленную колонку, находящуюся в вертикальном положении, причем для уплотнения слоя постоянно постукивают по колонке деревянной палочкой. Сорбент подают в колонку из воронки небольшими порциями. Снизу колонку закрывают заглушкой и подсоединяют к вакуум-насосу. Заполнение ведут до тех пор, пока уровень сорбента в воронке не перестанет понижаться. После этого второй конец колонки также закрывают заглушкой и взвешивают для определения массы сорбента в колонке.

3. Кондиционирование колонки

Изготовленная колонка устанавливается в термостат колонок хроматографа. Вход колонки присоединяют к источнику газа-носителя. Устанавливают расход на выходе из колонки 15-20 см³/мин. Температуру в термостате колонок задают на 20-20 % выше температуры анализа. При этих условиях колонку кондиционируют не менее трех часов. Выход колонки свободный (сброс в атмосферу).

4. Основные характеристики колонки и сорбента занести в таблицу.

Характеристики колонки и сорбента	Количество сорбента, г						Свойства неподвижной жидкой фазы		
	Приготовленного			В колонке					
	Всего	в том числе		Всего	в том числе		молекулярная масса	плотность ρ , г/см ³	темпер. коэффициент плотности
		носителя	НЖФ		носителя	НЖФ			
1. Колонка (длина, внутренний диаметр, см)									
1.1. Твердый носитель (название, тип, зернение)									
1.2. Неподвижная жидкая фаза (название, полярность)									

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ НАСАДОЧНОЙ КОЛОНКИ

Цель работы: исследовать зависимость объемной скорости газа-носителя в колонке от избыточного давления на входе в колонку; рассчитать количественные характеристики эффективности насадочной колонки при различных скоростях газа-носителя; выбрать оптимальную и оптимальную практическую скорости газа-носителя при анализе смеси сорбатов.

Краткое теоретическое введение

В процессе перемещения зоны сорбата вдоль колонки происходит не только многократная сорбция и десорбция его молекул, но и постепенное расширение (размывание) зоны. Основными факторами, вызывающими размывание хроматографической зоны, являются:

- 1) молекулярная диффузия, действующая как в насадочных, так и в капиллярных колонках, в движущихся и неподвижных средах, в случае сорбирующихся и несорбирующихся веществ;
- 2) вихревая диффузия, действующая в насадочных колонках и возникающая вследствие различия в скорости потока в каналах различного диаметра (при этом скорость движения отдельной молекулы сорбата случайным образом изменяется и может быть больше или меньше скорости движения полосы);
- 3) динамическая диффузия, вызванная параболическим распределением скоростей в капилляре (скорость максимальна на оси капилляра и практически равна нулю у стенок); в случае насадочных колонок максимальная скорость часто наблюдается у стенок вследствие менее плотной укладки зерен сорбента в пристеночной области;
- 4) конечная скорость установления сорбционного равновесия (кинетический фактор), являющаяся причиной отставания сорбированных молекул от центра тяжести полосы и опережения его молекулами, находящимися в подвижной фазе;
- 5) диффузия в непродуваемые или плохо продуваемые поры (диффузия внутрь зерна адсорбента или реже - твердого носителя);
- 6) сопротивление массопередаче на границе подвижной и неподвижной фаз (рассматривается преимущественно в капиллярной ГЖХ).

Хотя размывающие факторы имеют сложную природу, все они связаны со случайными блужданиями молекул в пространстве, сопровождающимися изменением направления и скорости их движения, схожими с тепловым движением молекул, поэтому количественное описание этих процессов во многом совпадает. Суммарное действие всех факторов (при условии их независимости друг от друга) может быть охарактеризовано эффективным коэффициентом диффузии, складывающимся из коэффициентов диффузии отдельных размывающих факторов. При этом распределение концентраций в момент времени t описывается соотношением:

$$C = C_{\max} \exp \left[- \frac{(x - x_0)^2 (k + 1)}{4D_{\text{eff}} \cdot t} \right], \quad (1)$$

где $C_{\max}$ - концентрация в максимуме зоны, C - концентрация в точке, находящейся на расстоянии x от максимума, k - фактор, D_{eff} - эффективный коэффициент диффузии (рис. 1).

Дисперсия хроматографической полосы

$$\sigma^2 = \frac{2D_{\text{eff}} \cdot t}{k + 1} = Hx_0, \quad (2)$$

где H - коэффициент пропорциональности, связывающий квадрат ширины полосы с пройденным полосой расстоянием, т.н. высота, эквивалентная теоретической тарелке. Она связана с эффективным коэффициентом диффузии соотношением

$$H = \frac{2D_{\text{eff}}}{u} = \frac{2D_{\text{eff}}\varepsilon}{u_f}, \quad (3)$$

где u - истинная линейная скорость подвижной фазы, которую можно было бы получить, поместив измерительный прибор непосредственно в каналы, занятые подвижной фазой и усредняя результаты по всему поперечному сечению колонки, u_f - фиктивная линейная скорость (объемная скорость подвижной фазы, отнесенная к площади поперечного сечения колонки A_c), ε - доля объема колонки, занимаемая подвижной фазой.

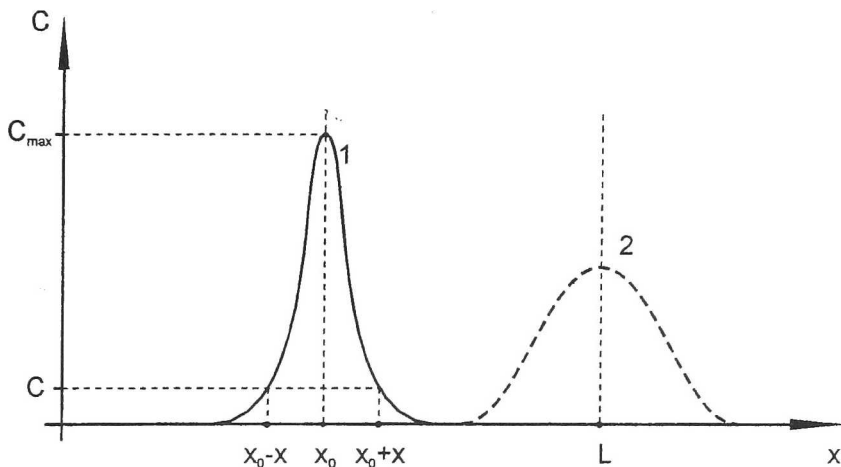


Рис. 1. Распределение концентраций в хроматографической зоне (1 - максимум зоны расположен на расстоянии x_0 от входа в колонку, 2 - $x_0=L$ (зона находится на выходе из колонки))

Рассматривая распределение концентраций в зоне, находящейся на выходе из колонки (кривая 2 на рис. 1), и учитывая, что

$$\sigma^2 = \frac{1}{16} w_b^2 = \frac{1}{5,545} w_h^2, \text{ получим}$$

$$H = \frac{1}{16} \cdot \frac{w_b^2}{L} \cdot \frac{Lv^2}{Lv^2} = \frac{L}{16} \left(\frac{w_b/v}{L/v} \right)^2 = \frac{L}{16 \left(\frac{t_r}{\tau_{\infty}} \right)^2} = \frac{L}{5,545 \left(\frac{t_r}{\tau_h} \right)^2} = \frac{L}{N}, \quad (4)$$

где w_h, τ_h - ширина пика, измеренная на середине высоты (в единицах длины и времени соответственно), w_b, τ_b - ширина пика у его основания (в единицах длины и времени соответственно), t_R - время удерживания, v - линейная скорость движения зоны сорбата,

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{\tau_b} \right)^2 = 5,545 \left(\frac{t_R}{\tau_h} \right)^2 = 16 \left(\frac{1}{w_b} \right)^2 = 5,545 \left(\frac{1}{w_h} \right)^2 \quad \text{число теорети-}$$

ческих тарелок, показывающее, сколько раз в колонке устанавливается сорбционное равновесие (иными словами, колонка эквивалентна тарельчатому аппарату, имеющему N тарелок, на которых также устанавливается сорбционное равновесие).

Рассматривая насадочную колонку и считая, что наибольший вклад в размывание зоны вносят молекулярная и вихревая диффузии, а также кинетический фактор, можно получить т.н. уравнение Ван-Димтера, выражающее зависимость ВЭТТ от скорости подвижной фазы:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u, \quad (5)$$

где через A , B и C обозначены все величины, не зависящие от линейной скорости u . В этой форме, иногда дополненной другими членами, его часто используют для обработки экспериментальных данных по определению ВЭТТ. Строгий учет факторов, вызывающих размывание зоны в насадочной и капиллярной колонках, приводит к более сложным выражениям (уравнения Гиддингса и Голея).

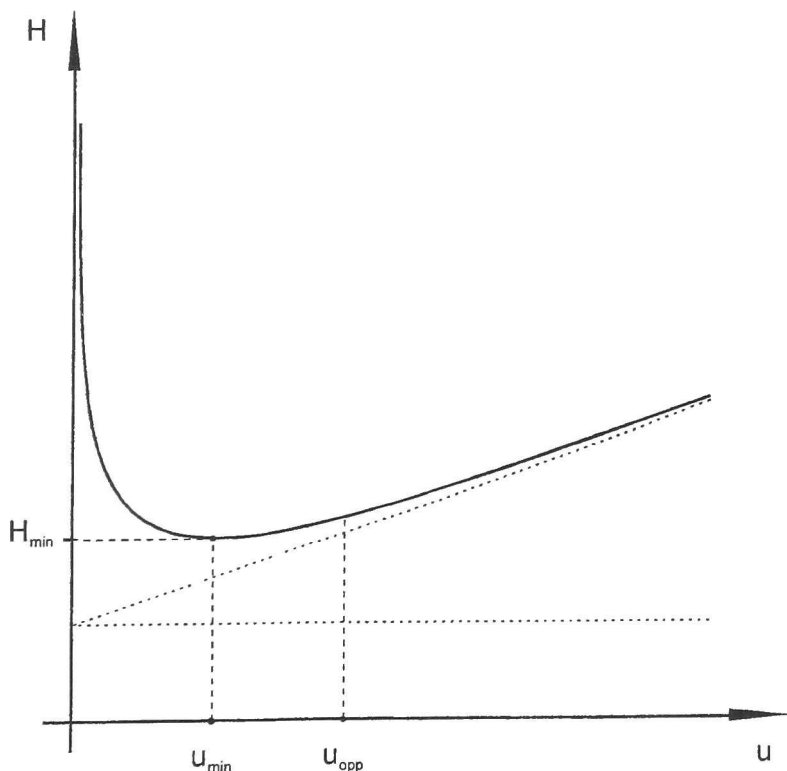


Рис. 2. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы

Функция $H=f(u)$ имеет минимум (рис. 2), положение которого легко определить, решая уравнение $\frac{df(u)}{du} = 0$ и учитывая, что $H_{\min}=f(u_{\min})$:

$$u_{\min} = \sqrt{\frac{B}{C}}, \quad H_{\min} = A + 2\sqrt{BC}$$

Скорость $u_{\min}$ является оптимальной при заданной длине колонки. Если задана продолжительность анализа, то оптимальной следует считать скорость, при которой график функции $H=f(u)$ достаточно близок к асимптоте (что соответствует преобладанию члена C_u в уравнении ВЭТТ). Это т.н. оптимальная практическая скорость подвижной фазы. Считая, что она соответствует 90%-ному вкладу внутреннедиффузионной массопердачи (90%-ному вкладу в ВЭТТ члена C_u), получим, пренебрегая при больших u

вкладом члена $\frac{B}{u}$:

$$u_{\text{опп}} = \frac{9A}{C}.$$

В хроматографической практике удобнее использовать не линейную, а объемную скорость подвижной фазы, причем в газовой хроматографии необходимо учитывать сжимаемость газа-носителя, приводящую к непостоянству объемной скорости в различных сечениях колонки. Это можно сделать, переходя от объемной скорости F_{P_a, T_c} , измеренной на выходе из колонки, к объемной скорости $F_{\bar{P}, T_c}$ в колонке (точнее, в том сечении, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление газа-носителя):

$$F_{\bar{P}, T_c} = F_{P_a, T_c} \cdot j_3^2 \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{P_a - P_w}{P_a}, \quad (6)$$

где T_c - температура колонки, T_a - температура окружающей среды (температура расходомера), причем $T_c \neq T_a$, P_a - атмосферное давление, P_w - давление насыщенного пара воды при температуре T_a ($P_a - P_w$ - давление в расходомере), $\bar{P}$ - среднее по длине колонки давление газа-носителя,

$$j_3^2 = \frac{P_a}{\bar{P}} = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_a} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_a} \right)^3 - 1} \quad \text{коэффициент Джеймса-Мартина (фактор коррек-}$$

Строят градуировочный график зависимости объемной скорости газаносителя в колонке от величины избыточного давления на входе в колонку:

$$F_{P,T_c} = a \cdot \Delta P, \quad (8)$$

коэффициент a линейной зависимости (8) находят методом наименьших квадратов*. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 1.

Таблица 1

T_c, K	T_a, K	$P_a, \text{кПа}$	$P_w, \text{кПа}$	$\Delta P, \text{кПа}$	$P_i, \text{кПа}$	j_3^2	$F_{P,T_c}, \text{см}^3/\text{мин}$	$F_{P,T_c}, \text{см}^3/\text{мин}$	a

Используя градуировочный график (или уравнение (8)), можно по известному значению ΔP , которое измеряется достаточно просто и точно, определить F_{P,T_c} , которое нельзя измерить непосредственно (мыльнопленочный расходомер не позволяет измерять слишком малые и слишком большие объемные скорости, кроме того, его нельзя использовать для проведения измерений непосредственно в ходе хроматографирования, если детектором является ПИД), что существенно упрощает работу при необходимости многократных измерений объемной скорости.

2. Изучение зависимости ВЭТТ от объемной скорости газаносителя в колонке.

После построения графика зависимости $F_{P,T_c}(\Delta P)$, термостат хроматографа охлаждают, колонку присоединяют к детектору (ПИД) и термостатируют при рабочей температуре не менее 30 минут. Температуру испарителя устанавливают на 50° больше температуры колонки.

Проводят анализ смеси трех последовательных гомологов n -алканов, объемная концентрация компонентов должна быть примерно одинаковой,

* Более сложный случай «холодной» градуировки колонки рассмотрен в работе: Ону-чак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Журнал физической химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1724-1727.

ции на сжимаемость подвижной газовой фазы), $P_i = P_a + \Delta P$ - давление на входе в колонку, ΔP - избыточное давление на входе в колонку.

Уравнение (6) используют в том случае, когда измерение объемной скорости газа-носителя проводят с помощью мыльно-пленочного расходомера, причем колонка находится в момент измерения в термостате при температуре T_c , а расходомер - при температуре T_a .

Исходя из того, что время удерживания в эксперименте с несжимаемой подвижной фазой будет таким же, что и в случае сжимаемой подвижной фазы, только если несжимаемая подвижная фаза протекает через колонку с объемной скоростью F_{P,T_c} , а также учитывая, что $F \sim u$ (при $\varepsilon = \text{const}$), уравнение (5), полученное для несжимаемой подвижной фазы, можно записать в виде:

$$H = f'(F) = A + \frac{B'}{F} + C' \cdot F, \quad (7)$$

где B' и C' - новые константы, не зависящие от объемной скорости газа-носителя в колонке. В отличие от уравнения (5), в уравнении (7) используется не линейная, а объемная скорость подвижной фазы, причем в случае сжимаемой подвижной фазы она соответствует тому сечению колонки, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление.

Порядок выполнения работы

1. Градуировка колонки по объемной скорости газа-носителя.

Колонку, для которой определяется эффективность, устанавливают в термостат хроматографа, выход колонки соединяют с мыльно-пленочным расходомером. В термостате задают рабочую температуру колонки (100-150°C в зависимости от свойств неподвижной фазы). Избыточное давление газа-носителя на входе в колонку ΔP измеряют образцовым манометром.

Проводят не менее 10 измерений объемной скорости при различных ΔP в диапазоне от 0,25 до 1,0 кгс/см². Объемную скорость газа-носителя в колонке рассчитывают по уравнению (5) на основании измеренных значений F_{P,T_c} .

Температуру окружающей среды T_a измеряют ртутным термометром, атмосферное давление P_a барометром-анероидом, давление насыщенного пара воды берут из таблицы 2 Приложения.

объем вводимой пробы не более 0,5 мкл. Смесь должна полностью разделяться на исследуемой колонке.

Смесь хроматографируют при таких значениях ΔP , которые обеспечивают объемную скорость газа-носителя в колонке 3-4, 5-6, 8-10, 15, 20 и 30 см³/мин (точное значение F_{P,T_c} определяют по градуировочному графику или по уравнению (8)).

По результатам хроматографирования вычисляют ВЭТТ для каждого анализируемого компонента пробы по формуле

$$H_i = \frac{L}{5,545 \cdot \left(\frac{l_i}{W_{h_i}} \right)^2}, \quad (9)$$

где L - длина колонки, $l_i = t_{R_i} \cdot V_B$ - расстояние удерживания i -го компонента (V_B - скорость движения диаграммной ленты, t_{R_i} - время удерживания), W_{h_i} - ширина пика i -го компонента на половине высоты.

Для каждого компонента анализируемой смеси строят зависимость ВЭТТ от объемной скорости газа-носителя в колонке. По графиками определяют $H_{\min_i}$ и $F_{P,T_{c\min_i}}$.

Для дальнейших анализов выбирают оптимальную практическую объемную скорость газа-носителя, считая ее равной $F_{P,T_{c\min}}$ для компонента с наибольшим временем удерживания. Результаты заносят в таблицу 2.

Таблица 2

ΔP , кПа	F_{P,T_i} , см ³ /мин	t_{R_i} с			l , мм			w_{h_i} мм			H , мм		
		сорбат 1	сорбат 2	сорбат 3	сорбат 1	сорбат 2	сорбат 3	сорбат 1	сорбат 2	сорбат 3	сорбат 1	сорбат 2	сорбат 3
		сорбат 1			сорбат 2			сорбат 3					
$F_{P,T_c \min}$													
$H_{\min}$													

3. Определение эффективности колонки при оптимальной практической объемной скорости газа-носителя в колонке.

На входе колонки устанавливают избыточное давление, соответствующее оптимальной практической объемной скорости газа-носителя в колонке (в соответствии с п. 2), и проводят анализ смеси не менее 5 гомологов *n*-парафинов. Определяют t_{R_i} и W_{h_i} для анализируемых компонентов.

Полученную информацию используют для определения времени удерживания t_M и полуширины пика W_{h_M} для несорбирующегося вещества. Для этого методом наименьших квадратов проводят прямую через точки $(t_{R_i}, t_{R_{i-1}})$ (рис. 3), определяя t_M как абсциссу (или ординату) точки пересечения данной прямой с биссектрисой координатного угла*.

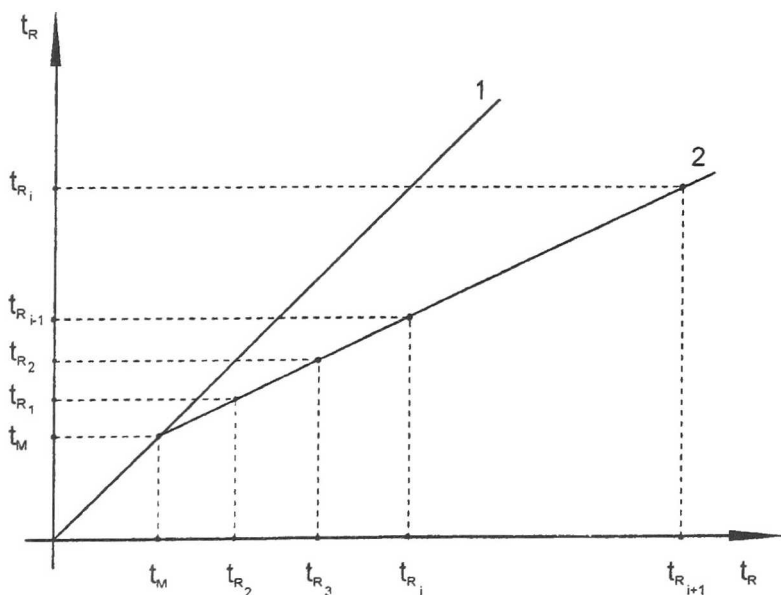


Рис. 3. График для определения времени удерживания несорбирующегося вещества (1 - биссектриса, 2 - прямая, построенная по временам удерживания анализируемых гомологов)

* Данный метод основан на соотношении $\lg(t_R - t_M) = a + bn$, справедливом для веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду (см. работу Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 10. С. 2036).

Для определения $W_{h,M}$ методом наименьших квадратов строят зависимость полуширины пика от времени удерживания, используя значения W_{h_i} и t_{R_i} :

$$w_h = a + b \cdot t_R. \quad (10)$$

Полуширину пика несорбирующегося вещества определяют по формуле (10), подставляя в нее значения t_M :

$$W_{h_M} = a + b \cdot t_M.$$

Рассчитывают число теоретических тарелок N , эффективное число теоретических тарелок N_{eff} и реальное число теоретических тарелок N_{real} для каждого анализируемого компонента:

$$N_i = 5,545 \left(\frac{t_{R_i} \cdot V_B}{W_{h_i}} \right)^2,$$

$$N_{\text{eff}_i} = 5,545 \left(\frac{t'_{R_i} \cdot V_B}{W_{h_i}} \right)^2 = 5,545 \cdot \left[\frac{(t_{R_i} - t_m) V_B}{W_{h_i}} \right]^2,$$

$$N_{\text{real}_i} = 5,545 \left(\frac{t'_{R_i} \cdot V_B}{W_{h_i} - W_{h_M}} \right)^2 = 5,545 \cdot \left[\frac{(t_{R_i} - t_m) V_B}{W_{h_i} - W_{h_M}} \right]^2.$$

Используя уравнение (10), определяют число теоретических тарелок для гипотетического сорбата с бесконечно большим временем удерживания:

$$N_\infty = \lim_{t_R \rightarrow \infty} N = \lim_{t_R \rightarrow \infty} \left[5,545 \left(\frac{t_R V_B}{W_h} \right)^2 \right] = 5,545 \lim_{t_R \rightarrow \infty} \left(\frac{t_R V_B}{a + b \cdot t_R} \right)^2 =$$

$$= 5,545 \lim_{t_R \rightarrow \infty} \left(\frac{V_B}{a/t_R + b} \right)^2 = \frac{5,545 V_B}{b^2}.$$

Результаты расчетов заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Сорбат	$t_R, \text{с}$	$t'_R, \text{с}$	$W_h, \text{мм}$	$W_h - W_{h_m}, \text{мм}$	N	N_{eff}	N_{real}	N_{∞}
1								
2								
3								
4								
5								
несорбирующееся вещество								

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕСОРБИРУЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА И ГАЗОВОГО ОБЪЕМА КОЛОНКИ

Цель работы: определить различными методами время удерживания несорбирующегося вещества t_M , сравнить полученные величины и рассчитать долю объема колонки, занимаемую газовой фазой.

Краткое теоретическое введение

При расчете абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания (кроме линейного индекса удерживания) требуется знать время удерживания несорбирующегося вещества t_M , т.е. время от момента ввода в колонку несорбирующегося вещества, находящегося только в газовой фазе до момента, соответствующего регистрации на хроматограмме максимума его пика.

На практике значение t_M может быть определено следующими методами:

1) непосредственный ввод в колонку вещества, сорбируемостью которого в данных условиях можно пренебречь. Необходимо только, чтобы детектор был чувствителен к выбранному веществу, поэтому при работе с пламенно-ионизационным детектором обычно вводят метан, а при работе с катарометром выбор вещества зависит от применяемого газа-носителя (это может быть любой перманентный газ, кроме газа-носителя);

2) ввод в поток газа-носителя, содержащего примесь фиксируемого детектором вещества, пробы чистого газа-носителя. При этом содержание примеси в газе-носителе должно быть мало, а сама примесь, сорбируемая неподвижной фазой, не должна изменять ее сорбционные свойства. t_M фиксируется по максимуму «отрицательного» пика чистого газа-носителя (в момент выхода хроматографической зоны уменьшается ионный ток пламенно-ионизационного детектора);

3) косвенные методы, основанные на соотношении, справедливом для близких по физико-химическим свойствам и структуре веществ (членов гомологического ряда):

$$\lg t'_R = a + b n_c, \quad (1)$$

где n_c - число углеродных атомов в молекуле сорбата, t'_R - приведенное время удерживания.

В случае трех последовательных гомологов 1, 2 и 3, например, нормальных алканов, соотношение (1) может быть приведено к виду

$$\frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{t'_{R_3}}{t'_{R_2}} \quad \text{или} \quad \frac{t_{R_2} - t_M}{t_{R_1} - t_M} = \frac{t_{R_3} - t_M}{t_{R_2} - t_M}, \quad (2)$$

откуда

$$t_M = \frac{t_{R_1} t_{R_3} - t_{R_2}^2}{t_{R_1} + t_{R_3} - 2t_{R_2}}. \quad (3)$$

Так как зависимость (2) представляет собой уравнение прямой, проходящей через точки с координатами (t_M, t_M) ; (t_{R_2}, t_{R_1}) ; (t_{R_3}, t_{R_2}) ; (t_{R_4}, t_{R_3}) ; ...; $(t_{R_{n+1}}, t_{R_n})$, то, построив ее методом наименьших квадратов по результатам анализа $n \geq 5$ последовательных гомологов, можно определить t_M как координату точки пересечения этой прямой с биссектрисой координатного угла;

4) вычисление доли колонки, занимаемой газом.

Объем пустой колонки вычисляется по формуле

$$V_c = A_c L, \quad (4)$$

где L - длина колонки; $A_c = \frac{\pi d_c^2}{4}$ - сечение колонки.

Для колонки, заполненной сорбентом,

$$V_c = V_G + V_L + V_{SS}, \quad (5)$$

где V_G , V_L , V_{SS} - объемы, занимаемые газом, неподвижной жидкой фазой и твердым носителем.

Если известен процент пропитки Π и масса сорбента в колонке W_s , то легко вычислить массу неподвижной жидкой фазы W_L и массу твердого носителя W_{SS} :

$$W_{SS} = \frac{W_s \cdot 100}{\Pi + 100}, \quad (6)$$

$$W_L = \frac{W_s \cdot \Pi}{\Pi + 100}. \quad (7)$$

Если ρ_s - истинная плотность носителя, а ρ_L - плотность неподвижной жидкой фазы при температуре анализа, то

$$V_L = W_L / \rho_L, \quad (8)$$

$$V_{ss} = W_{ss} / \rho_s. \quad (9)$$

Подставив в уравнение (5) уравнения (4), (8), (9) и разделив правую и левую части на V_c , получим с учетом (6) и (7)

$$1 = \varepsilon + W_{ss} \frac{\Pi \cdot \rho_L^{-1} + 100 \cdot \rho_s^{-1}}{A_c \cdot L(\Pi + 100)},$$

где $\varepsilon = \frac{V_G}{V_c}$ - доля объема колонки, занимаемая газовой фазой.

Тогда

$$\varepsilon = 1 - W_{ss} \frac{\Pi \cdot \rho_L^{-1} + 100 \cdot \rho_s^{-1}}{A_c \cdot L(\Pi + 100)}. \quad (10)$$

Без учета внеколоночных объемов величина t_m может быть приближенно определена по уравнению

$$t_m = \frac{L \cdot A_c \cdot \varepsilon}{F_{\bar{P}T_c}}, \quad (11)$$

где $F_{\bar{P}T_c}$ - объемная скорость газа-носителя на выходе колонки, приведенная к температуре колонки T_c и среднему давлению в колонке $\bar{P}$.

$$F_{\bar{P}T_c} = F_{P_a T_a} \frac{P_a - P_w}{P_a} \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot J_3^2, \quad (12)$$

где $F_{P_a T_a}$ - объемная скорость газа-носителя, измеренная мыльно-пленочным расходомером при температуре окружающей среды T_a и атмосферном давлении P_a ; P_w - давление паров воды при T_a ; J_3^2 - коэффициент Джеймса и Мартина (фактор коррекции на сжимаемость подвижной газовой фазы).

$$j_3^2 = \frac{3(P_i/P_0)^2 - 1}{2(P_i/P_0)^3 - 1}, \quad (13)$$

где $P_i = \Delta P + P_a$ - давление на входе в колонку; ΔP - избыточное давление на входе в колонку; P_0 - давление на выходе колонки (как правило, $P_0 = P_a$).

Порядок выполнения работы

1. Работа проводится на хроматографе типа «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Используется колонка, для которой известны длина L , внутренний диаметр d_c , масса сорбента в колонке W_s и процент пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой Π . Кроме того, необходимо знать плотность неподвижной жидкой фазы ρ_L при температуре колонки T_c и истинную плотность твердого носителя ρ_s .

Температура термостата колонки 100-150°C, температура испарителя 150-200°C. Объемную скорость газа-носителя на выходе колонки устанавливают равной 10÷15 см³/мин.

2. Для измерения расхода газа-носителя вход колонки присоединяют к выходу испарителя, а выход колонки с помощью стального капилляра выводят наружу и присоединяют к мыльно-пленочному расходомеру. По манометру, установленному на входе в колонку, определяют избыточное давление ΔP , соответствующее измеренному расходу F_{P,T_c} , а F_{P,T_c} вычисляют по уравнению (12). Затем охлаждают термостат, выход колонки присоединяют к детектору и устанавливают в термостате требуемую температуру T_c .

3. Время удерживания несорбирующегося газа t_M и долю объема колонки, занятую газом ϵ , вычисляют по уравнениям (10) и (11).

4. Определение t_M различными методами.

4.1. Если допустить, что при выбранных условиях эксперимента практически несорбирующимся веществом можно считать метан, то t_M определяют как время удерживания метана. Пробу метана вводят в хроматограф медицинским шприцем не менее пяти раз. Объем пробы не более 0,3 см³. t_M вычисляют как среднее арифметическое полученных времен удерживания метана.

4.2. Определение t_M по результатам анализа последовательных гомологов n -алканов и n -алканолов. Для анализа готовят смеси не менее пяти сорбатов каждого гомологического ряда. Анализируют каждую из смесей не менее пяти раз, вычисляют среднее значение времени удерживания каждого сорбата. Методом наименьших квадратов строят две прямые, соответствующие гомологическим рядам n -алканов и n -алканолов.

Поскольку t_M не зависит от выбора гомологического ряда, по временам удерживания представителей которого строится график, обе прямые должны пересечься с биссектрисой в одной точке, координаты которой соответствуют значению t_M .

Для расчета t_M по уравнению (3) используют все возможные комбинации трех последовательных гомологов исследуемых рядов и вычисляют среднее значение.

4.3. Для определения t_M по временам удерживания чистого газа-носителя, вводимого в поток газа-носителя с примесью, в линию газа-носителя с помощью тройника присоединяют источник примеси (сосуд с н-пентаном). Пары пентана за счет диффузии поступают в линию газа-носителя, направляемого в испаритель, колонку и детектор. После того, как установится определенный постоянный уровень сигнала детектора, в испаритель вводят пробу чистого газа-носителя или воздуха. Фиксируют время регистрации максимума «отрицательного» пика. Анализ повторяют не менее пяти раз и вычисляют среднее t_M .

5. На основании полученных данных вычисляют ϵ по уравнению (11).

6. Полученные t_M и ϵ заносят в таблицу.

Наименование	Расчет по уравнениям		По анализу метана	Графический метод по анализу гомологов н-спиртов и н-парафинов	По анализу газа-носителя в потоке газа-носителя с примесью
	(10)	(11)			
Доля объема колонки, занятого газом ϵ					
Время удерживания несорбирующегося газа t_M					

7. Сопоставляют полученные значения t_M , объясняют причины различий между значениями t_M , полученными различными методами. Сопоставляют расчетные и экспериментальные значения ϵ .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК

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 (см. раздел 3). Абсолютные характеристики удерживания определяются на основании значений времен 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. Интерполяционные характеристики удерживания (индексы удерживания) характеризуют положение минимума пика вещества на хроматограмме относительно максимумов пиков двух стандартных веществ - членов гомологического ряда (как правило, *n*-алканов).

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе «Цвет-100» 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 HMDS. Масса неподвижной жидкой фазы в колонке W_L должна быть известна. 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_c} 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):

$$F_c = F_{P_a, T_c} = F_{P_a, T_a} \cdot \frac{T_c}{T_a} \left(\frac{P_a - P_w}{P_a} \right), \quad (1)$$

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:

$$t'_R = t_R - t_M, \quad (2)$$

$$V'_R = V_R - V_M, \quad (3)$$

$$V'_R = t'_R \cdot F_{P_a, T_c}. \quad (4)$$

7. Определяют чистые объемы удерживания:

$$V_N = V'_R \cdot j_3^2 = (t_R - t_M) F_{P_a, T_c} \cdot j_3^2 = (t_R - t_M) \bar{F}_{P_a, T_c}, \quad (5)$$

где средняя объемная скорость газа-носителя внутри колонки

$$\bar{F}_{P_a, T_c} = F_{P_a, T_c} \cdot j_3^2 \quad (6)$$

соответствует тому сечению колонки, при котором устанавливается среднее (по длине колонки) давление $\bar{P}$, j_3^2 - коэффициент Джеймса и Мартина (рассчитывается по уравнению 1.7).

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

$$V_g^T = \frac{V_N}{W_L} \quad (7)$$

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

$$V_g = \frac{V_N}{W_L} \cdot \frac{273,15}{T_c} \quad (8)$$

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

$$V_g = F_{P_a, T_a} \frac{(t_R - t_M) \cdot j_3^2}{W_L} \cdot \frac{273,15}{T_a} \cdot \left(\frac{P_a - P_w}{P_a} \right) \quad (9)$$

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

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (10)$$

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

$$r = \frac{t'_R}{t'_{R, st}} \quad (11)$$

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 :

$$\lg t'_R = a + bZ. \quad (12)$$

Коэффициенты a и b определяют методом наименьших квадратов.

Подставляя в уравнение (12) значения $\lg t'_R$ исследуемых n -алканолов, получают значения Z гипотетических n -алканов, элюирующихся одновременно с соответствующими n -алканоллами. Умножая Z на 100, рассчитывают логарифмический индекс Ковача:

$$I = Z \cdot 100. \quad (13)$$

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

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

Полученные данные заносят в таблицу.

Таблица

Сорбат	t_R	t'_R	$V_N, \text{см}^3/\text{г}$	$V_g^T, \text{см}^3/\text{г}$	$V_g, \text{см}^3/\text{г}$	k	r	I	J	I_u

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

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТЕРИЕВ РАЗДЕЛЕНИЯ И СЕЛЕКТИВНОСТИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: определить степень разделения R_s , фактор разделения α , коэффициент селективности колонки $K_{s,c}$, коэффициент селективности неподвижной фазы k_s , критерий равномерности Δ , критерий быстродействия λ на примере анализа многокомпонентной смеси.

Краткое теоретическое введение

Качество разделения компонентов смеси характеризуется разделительным действием и эффективностью колонки. Существуют два параметра, которые определяют, полностью ли разделены два пика на хроматограмме - это расстояние между пиками и их ширина. В таком случае критерием качества разделения смеси двух веществ может служить отношение расстояния между максимумами хроматографических пиков к сумме их отрезков у основания или к сумме их отрезков, измеренных на середине высоты пиков, то есть величина степени разделения R_s . Степень разделения является величиной, характеризующей как селективность, так и эффективность колонки по отношению к двум разделяемым веществам.

В зависимости от объекта исследования могут рассматриваться три стороны селективности неподвижной фазы: селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов (например, близкокипящих изомеров), селективность как способность к разделению веществ одного гомологического ряда и селективность как способность к разделению веществ, принадлежащих к двум или нескольким гомологическим рядам. Все эти виды селективности могут быть описаны посредством величины, называемой фактором разделения α . Эта величина рассчитывается на основе отношения приведенных удерживаемых объемов либо двух любых сорбатов (например, близкокипящих изомеров), либо двух соседних гомологов, либо двух веществ реальных или гипотетических, принадлежащих к разным гомологическим рядам и имеющим одинаковые значения давления насыщенного пара. Поэтому выбор неподвижной фазы для селективного разделения двух веществ осуществляют с учетом величины α . Так, например, селективное разделение ароматических изомеров (например, пара- и мета-ксилолов) обеспечивают жидкокристаллические неподвижные фазы.

Для характеристики селективности колонки при разделении двух компонентов используется также критерий, называемый коэффициентом селективности колонки $K_{s.c}$. Этот параметр в значительной степени зависит от объемов, занимаемых газовой и жидкой фазами, и, следовательно, определяется не только природой сорбента. Поэтому используют и другой коэффициент селективности k_s , зависящий лишь от природы сорбента и температуры и характеризующий селективность неподвижной фазы.

При анализе смеси, содержащей три и более компонентов, для оценки равномерности разделения используют так называемый критерий равномерности Δ , изменяющийся в пределах от 0 до 1. Общую оценку качества и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси и сравнение хроматограмм, полученных с различными сорбентами и при различной эффективности колонок, осуществляют на основе коэффициента быстрогодействия λ . Эта величина является обобщенным критерием, представляющим собой функцию как равномерности разделения, так и факторов, влияющих на качество разделения двухкомпонентной смеси. λ определяется селективностью колонки по отношению к наихудшим образом разделяемой паре, эффективностью колонки и сорбционной емкостью по отношению к последнему из разделяемых компонентов.

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку длиной 2-3 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную сорбентом 15% нематического жидкого кристалла п,п-азоксибензола на хроматоне N-AW зернением 0,16-0,25 мм. Температура колонки 138-140°C, испарителя 190°C. Объемная скорость газа-носителя (азота) на выходе из колонки 20-30 см³/мин. Для анализа готовят смесь, содержащую н-гептан, н-октан, толуол, этилбензол, орто-, мета- и пара-ксилолы с примерно одинаковым содержанием компонентов. Время удерживания несорбирующегося вещества определяют по метану.

2. Выводят хроматограф на постоянный режим работы (изотермический). Проводят не менее 5 анализов смеси и определяют время удерживания каждого из компонентов. Для каждого из компонентов определяют среднее значение t_R из 5 анализов. Метан хроматографируют 3-5 раз.

3. Рассчитывают степень разделения для наихудшим образом разделяемой пары компонентов (кроме орто-, мета- и пара-ксилолов) по формуле

$$R_s = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{\tau_{h,2} + \tau_{h,1}},$$

где t_{R_1} , t_{R_2} - время удерживания двух наихудшим образом разделяемых компонентов, $\tau_{h,2}$, $\tau_{h,1}$ - ширины хроматографических пиков компонентов, измеренных на середине их высот h (выраженные в сек).

4. Рассчитывают значения фактора разделения для оценки разных видов селективности:

а) мета-пара селективность неподвижной жидкой фазы по отношению к разделению изомеров ксилола определяют по формуле

$$\alpha = \frac{t'_{R, \text{п-ксилол}}}{t'_{R, \text{м-ксилол}}},$$

б) селективность к разделению веществ одного гомологического ряда определяют по приведенным временам удерживания двух соседних гомологов: n -октана и n -гептана, этилбензола и толуола

$$\alpha = \frac{t'_{R, \text{n-октан}}}{t'_{R, \text{n-гептан}}}, \quad \alpha = \frac{t'_{R, \text{этилбензол}}}{t'_{R, \text{толуол}}}.$$

5. Рассчитывают величину коэффициента селективности $K_{S,C}$ колонки для веществ, имеющих одинаковое число атомов углерода, но принадлежащих к разным гомологическим рядам (гептан-толуол, октан-этилбензол) на основании их времен удерживания по формуле

$$K_{S,C} = \frac{2(t_{R, \text{гептан}} - t_{R, \text{толуол}})}{t_{R, \text{гептан}} + t_{R, \text{толуол}}} = \frac{2(K_{O, \text{гептан}} - K_{O, \text{толуол}})}{K_{O, \text{гептан}} + K_{O, \text{толуол}}}.$$

6. Значение коэффициента селективности неподвижной жидкой фазы k_S рассчитывают для тех же веществ, что и в п. 5:

$$k_S = \frac{2(t'_{R, \text{гептан}} - t'_{R, \text{толуол}})}{t'_{R, \text{гептан}} + t'_{R, \text{толуол}}} = \frac{2(K_{C, \text{гептан}} - K_{C, \text{толуол}})}{K_{C, \text{гептан}} + K_{C, \text{толуол}}}.$$

7. Рассчитывают критерий равномерности

$$\bar{\Delta} = \frac{n_k \cdot \tau_b \cdot R_s}{t},$$

где n_k - число пиков на хроматограмме, τ_b - основание наиболее узкого пика; R_s относится к наихудшим образом разделяемой паре (п. 3); t - продолжительность анализа (время удерживания наиболее сорбируемого компонента пробы).

8. Определяют критерий быстродействия по формуле

$$\lambda = \frac{n_k \cdot R_s^2}{t}.$$

9. Для не полностью разделенных пиков (например, ксилолов) целесообразно использовать критерий Ψ , характеризующий полноту разделения (Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 345 с.).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

Цель работы: осуществить групповую и индивидуальную идентификацию компонентов сложной смеси, содержащей вещества разных классов соединений (например, углеводороды, спирты, сложные эфиры и кетоны).

Краткое теоретическое введение

При анализе сложной смеси на первом этапе анализа оказывается полезным проведение групповой идентификации компонентов, то есть установление типов функциональных групп в молекулах компонентов смеси. Наиболее приемлемой для этой цели характеристикой является разность индексов удерживания на колонках с полярной и неполярной неподвижными фазами (ΔI). Использование совокупности значений ΔI для различных неподвижных фаз, отличающихся преобладающим вкладом в удерживание какого-либо одного типа межмолекулярных взаимодействий, позволяет установить различные типы взаимодействий, характерные для данной конкретной системы сорбат-сорбент, и оценить функционально-групповую принадлежность сорбатов. Как уже отмечалось выше, такая совокупность значений ΔI представляет собой хроматографический спектр. При наличии набора таких спектров оказывается возможным быстро и с высокой степенью надежности осуществить функционально-групповую идентификацию. В таблице представлены значения ΔI некоторых классов сорбатов для неподвижных фаз II-V групп (см. раздел 1). Как следует из таблицы, значения ΔI для разных классов сорбатов и неподвижных фаз существенно различаются, что и является основой групповой идентификации.

Проведение функционально-групповой идентификации существенно упрощает определение индивидуальных компонентов смеси. Как показано ранее, индивидуальная идентификация компонентов сложных смесей может осуществляться на основании сопоставления полученных экспериментально данных с литературными или содержащимися в автоматизированных банках данных. Так как в гомологическом ряду величины I увеличиваются примерно на 100 ед. инд. при переходе к каждому последующему гомологу, то даже значительные расхождения между экспериментальными и справочными данными позволяют идентифицировать ин-

дидивуальное соединение (при условии правильно проведенной функционально-групповой идентификации). Помимо сопоставления справочных и экспериментальных данных индивидуальную идентификацию осуществляют с использованием корреляций между индексами удерживания и числом атомов углерода в молекуле сорбата (или молекулярной массой, температурой кипения и т.д.). Как уже указывалось, в большинстве случаев эти зависимости носят линейный характер.

Таблица 1

Диапазон изменений ΔI_i некоторых классов органических соединений на неподвижных фазах разной полярности

Неподвижные фазы Группы сорбатов	QF-1 i=2	ПЭГ 20М i=5	ТЦЭП i=4
Изоалканы	0-5	-15-3	-
Арены	95-120	260-280	520-570
н-Алканолы-1	180-240	570-670	800-850
Алканолы-2	345-360	375-410	750-780
Сложные эфиры	260-300	390-420	650-700

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе типа «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Используют 2 колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненные сорбентом -15% неподвижных фаз Апиэзон L и ПЭГ 20М на хроматоне N-AW зернением 0,16-0,25 мм. Температура колонок составляет 120°C, испарителя - 170°C. Объемная скорость газа-носителя (азота) на выходе из колонки - 20 см³/мин. Анализируют смесь, предположительно содержащую алканы, арены и спирты нормального и изостроения (если анализируют более сложную смесь, содержащую, помимо перечисленных компонентов, сложные эфиры и кетоны, необходимо провести дополнительный анализ на колонках с QF-1 или 1,2,3-трис-(2-цианэтокси)пропаном).

2. Анализируют смесь на колонке с Апиэзоном L. Для каждого компонента смеси определяют экспериментальные значения t_R , t_M , площади пиков Q. На этой же колонке анализируют смесь н-алканов и рассчитывают значения индексов Ковача (см. работу № 1-4).

3. Анализируют смесь на колонке с ПЭГ 20М. Для каждого компонента смеси определяют экспериментальные значения t_R , t_M , площади пиков Q. Анализируют смесь н-алканов и рассчитывают значения индексов Ковача.

4. Определяют расчетные концентрации $\bar{C}_i$ всех компонентов на каждой колонке (среднее из не менее трех анализов) по формуле:

$$\bar{C}_{i(j)}^{Pac} = \frac{Q_{i,j}}{\sum_{j=1}^N Q_{i,j}},$$

где $Q_{i,j}$ - площадь хроматографического пика i -г компонента на j -ой колонке, N - число компонентов пробы.

5. Определяют порядок следования пиков (соответствие пиков определенным компонентам) на хроматограммах, полученных на колонке с апиезоном L и ПЭГ 20М. Для определения порядка элюирования компонентов на каждой колонке сравнивают $\bar{C}_i$ (п. 4), полученные по результатам анализа на каждой из колонок. Принимают, что компоненты с близкими значениями $\bar{C}_i$ соответствуют одному и тому же веществу.

6. Определяют разности индексов удерживания каждого компонента на двух колонках и производят сравнение полученных значений с ΔI , представленными в таблице 1. По результатам сопоставления данных делают вывод о принадлежности компонентов смеси к тому или иному классу соединений.

7. Индивидуальную идентификацию проводят двумя способами: а) сравнивают индексы удерживания сорбатов, рассчитанные из экспериментальных данных, с литературными, представленными в таблице № 7 Приложения; б) предварительно строят графики зависимости логарифмических индексов удерживания алканолов-1, аренов, сложных эфиров и алканов на апиезоне L и ПЭГ 20М от температуры кипения (числа атомов углерода или молекулярной массы) этих веществ. Зная групповую принадлежность сорбатов по этим графикам на основании значений индексов удерживания идентифицируют каждый из компонентов смеси.

Результаты, полученные в пунктах 2-6, заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты идентификации

№ компонента	Апиезон L			ПЭГ 20М			ΔI	Результаты идентификации	
	Q	C	I	Q	C	I		групповой	индивидуальной

Нумерацию указывают в соответствии с номерами пиков на хроматограмме, полученной для апиезона L.

ОЦЕНКА ПОВТОРЯЕМОСТИ АБСОЛЮТНЫХ, ОТНОСИТЕЛЬНЫХ И ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

Цель работы: определить погрешность измерения абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания. Объяснить причины возникновения погрешностей.

Краткое теоретическое введение

Случайные и систематические погрешности определения величин удерживания вызываются совокупностью различных факторов, к числу которых относятся: 1) факторы, сдвигающие фазовое равновесие (нелинейность изотермы сорбции, неидеальность газовой фазы, адсорбция на межфазных границах в газожидкостной хроматографии; 2) точность установки и стабильность опытных параметров (температуры, расхода и давления газа-носителя, количества и состава неподвижной фазы); 3) полнота отделения зоны исследуемого соединения от соседних зон; 4) инерционность системы детектирования и регистрации; 5) мертвые объемы в колонке и коммуникациях; 6) точность измерения времени регистрации максимума пика на хроматограмме (или соответствующего расстояния удерживания); 7) точность определения времени удерживания несорбирующегося газа и правомерность выбора стандартов при определении относительных и интерполяционных характеристик удерживания; 8) точность математических расчетов.

Метрологическая оценка результатов определения первичных величин удерживания осуществляется путем определения повторяемости при работе на одной и той же колонке. При этом учитываются случайные погрешности, связанные с возможностями хроматографической аппаратуры (поддержание температуры колонки, расхода газа-носителя), показаниями секундомера (или инструмента для измерения расстояния удерживания), повторяемостью величины пробы и т.д. Если все случайные погрешности независимы, то дисперсия абсолютной погрешности определения времени удерживания (квадрат стандартного отклонения) может быть определена как сумма вкладов, обусловленных влиянием x_i переменных:

$$S_{t_R}^2 = \sum S_{t_R(x_i)}^2 = \sum \left(\frac{\partial t_R}{\partial x_i} \right)^2 S_{x_i}^2,$$

где для каждой переменной x_i

$$S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2}{n-1}},$$

$x_{i,k}$ результат k -го единичного определения x_i ; $\bar{x}_i$ - среднее арифметическое из n определений.

Таким образом, погрешность определения времени удерживания может быть рассчитана, если известны функциональные зависимости между t_R и x , что не всегда представляется возможным выявить. Кроме того, для ряда переменных наблюдается взаимная корреляция в процессе хроматографирования. Например, температура влияет на время удерживания как вследствие изменения сорбционных свойств неподвижной фазы, так и путем изменения скорости газа-носителя в колонке. В связи с вышеизложенным случайную погрешность измерения величин удерживания определяют по значению среднего квадратического отклонения среднего арифметического результата измерения при суммарном вкладе переменных, определяемых возможностями конкретного хроматографа, по формуле:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n(n-1)}},$$

где n - число определений, x_i результат i -го единичного измерения, $\bar{x}_i$ - среднее арифметическое из n определений.

Тогда случайная составляющая погрешности измерения $\Delta \bar{x} = S_{\bar{x}} t(P, f)$ (границы доверительного интервала среднего значения измеряемой величины), где $t(P, f)$ коэффициент нормированных отклонений (критерий Стьюдента) при доверительной вероятности, задаваемой экспериментатором (чаще всего $P=0,95$), и $f = n-1$.

Относительная случайная погрешность $\Delta \bar{x} / \bar{x}$ является оценкой повторяемости измерений, отражающей близость друг к другу результатов последовательно проводимых измерений.

1. Анализ смеси веществ, содержащей компонент i (например, n -алканол) и два стандартных вещества сравнения (n -алканы) с числом углеродных атомов в молекулах z и $(z+1)$, при этом $t_{R_{(z+1)}} > t_{R_i} > t_{R_{(z)}}$.

1.1. Пробу приготавливают в отдельном сосуде с примерно одинаковым объемным содержанием компонентов.

1.2. Анализ проводят на хроматографе типа «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку, изготовленную ранее при выполнении работы № 1-1. Температура термостата колонки 120°C . Температура испарителя 180 - 200°C .

Объем пробы не более $0,5$ мкл. Расход газа-носителя на выходе колонки устанавливают равным $15 \div 20$ см³/мин. и измеряют мыльнопленочным расходомером.

2. Оценка повторяемости величин удерживания.

2.1. Проводят не менее 10 последовательных анализов пробы. Измеряют 10 значений t_{R_i} , t_{R_z} , $t_{R_{z+1}}$. Вычисляют средние арифметические значения из 10 измерений $\bar{t}_{R_i}$, $\bar{t}_{R_z}$, $\bar{t}_{R_{z+1}}$.

2.2. Повторяемость абсолютных величин удерживания оценивают по уравнениям:

$$S_{\bar{t}(a)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{R_i} - \bar{t}_{R_i})^2}{n(n-1)}}, \quad \Delta_{\bar{t}(a)} = S_{\bar{t}(a)} \cdot t(P, f),$$

$$\Delta_{r(a)} = \frac{\Delta_{\bar{t}(a)}}{\bar{t}_{R_i}}.$$

2.3. Повторяемость относительных величин удерживания оценивают по уравнениям:

$$S_{i_o} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{t_{R_i}}{t_{R_z}} - \frac{\bar{t}_{R_i}}{\bar{t}_{R_z}} \right)^2}{n(n-1)}}, \quad \Delta_{\bar{t}(o)} = S_{\bar{t}(o)} \cdot t(P, f),$$

$$\Delta_{r(o)} = \frac{\Delta_{\bar{t}(o)}}{\bar{t}_{R_i} / \bar{t}_{R_z}}.$$

2.4. Повторяемость интерполяционных величин удерживания оценивают по уравнениям

- для линейного индекса удерживания:

$$J_i = \frac{t_{R_i} - t_{R_z}}{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}} + Z, S_J = \sqrt{\frac{\sum^n (J_i - \bar{J})^2}{n(n-1)}},$$

$$\Delta_{\bar{J}} = S_{\bar{J}} \cdot t(P, f), \Delta_{r_{(J)}}^{(H)} = \frac{\Delta_J}{\bar{J}};$$

- для логарифмического индекса удерживания Ковача:

$$I = 100 \left(\frac{\lg t'_{R_i} - \lg t'_{R_z}}{\lg t'_{R_{(z+1)}} - \lg t'_{R_z}} + Z \right), t'_R = t_R - t_M.$$

Значение t_M (см. работу № 1-3)

$$S_{\bar{I}} = \sqrt{\frac{\sum^n (I_i - \bar{I})^2}{n(n-1)}}, \Delta_{\bar{I}} = S_{\bar{I}} \cdot t(P, f), \Delta_{r_{(I)}}^{(H)} = \frac{\Delta_{\bar{I}}}{\bar{I}}.$$

3. Полученные значения $\Delta_{r(a)}$, $\Delta_{r(o)}$, $\Delta_{r_{(J)}}^{(H)}$ и $\Delta_{r_{(I)}}^{(H)}$ сравнить между собой и объяснить причины их различия.

РАЗДЕЛ 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно*, что точность результатов количественного хроматографического анализа определяется поставленной задачей, выбором аппаратуры и условий проведения процесса, определяющего параметра хроматографического пика и точностью его измерения, выбором метода расчета хроматограммы и точностью используемых градуировочных коэффициентов. Все указанные факторы взаимосвязаны, поэтому правильный выбор аппаратуры и условий проведения хроматографического процесса, а также использование в каждом конкретном случае наиболее рационального метода количественного расчета позволяют достичь высокой точности при анализе сложных систем.

Задачами количественного газохроматографического анализа являются:

- определение одного компонента или небольшого числа компонентов смеси;

- определение индивидуального состава многокомпонентной смеси (допускается получение данных по содержанию групп из двух или нескольких компонентов);

- определение одного или нескольких компонентов и общего содержания остальных веществ (в частности, определение «суммы тяжелых»), определение группового состава смеси. В каждом конкретном случае задаются необходимый предел обнаружения, допустимая погрешность определения и продолжительность анализа.

Первая задача обычно возникает при использовании хроматографа для контроля и регулирования режима работы технологической аппаратуры, когда необходимо определить лишь количество целевого компонента, а также при определении примесей; вторая и третья задачи чаще всего решаются в лабораторной практике при проведении различных аналитических исследований.

Хроматографические сигналы условно можно разделить на два вида: коррелируемые и представительные.

Представительные (чаще всего площадь пика Q) связаны только с откликом детектора $C_i = K_D \cdot Q_i$, где C_i - концентрация i -го компонента на входе хроматографа; K_D - коэффициент, учитывающий параметры системы детектирования для i -го компонента.

Коррелируемые сигналы (высота хроматографического пика h или произведение высоты пика на расстояние удерживания $h l_R$) помимо отклика детектора зависят также от условий хроматографирования (параметры

* Вигдергауз М.С. Метрология количественных хроматографических измерений. Куйбышев: КГУ, 1989.

колонки K_k). В этом случае $C_i = K_K K_D y_i$, где y_i - хроматографический сигнал ($y_i = h_i$ или $h_i l_{R_i}$). Коррелируемые сигналы применяются при анализе нестабильных и реакционноспособных соединений, при сильной адсорбции, приводящей к получению пиков с преимущественным размытием одной из ветвей пика, при нечетком разделении компонентов и т.д. При этом для получения количественных результатов необходима предварительная градуировка хроматографа.

Представительный хроматографический сигнал должен характеризоваться отсутствием значимых искажений величины и формы хроматографического пика, вызываемых влиянием параметров процесса хроматографирования ($K_K=1,0$) и системы детектирования, включая инерционность и линейность детектора. Представительный хроматографический сигнал может быть интерпретирован различными способами, используемыми в хроматографии для количественных расчетов. В этом случае следует говорить о повторяемости не только самого сигнала, но также соотношений сигналов для различных компонентов смеси, в частности, $Q_i/Q_{ст}$ и так называемой расчетной концентрации

$$C_i^{расч.} = \frac{Q_i}{\sum_i^n Q_i}, \quad (2.1)$$

где n - число пиков на хроматограмме.

Расчетные величины по уравнению (2.1) характеризуют возможности аппаратуры (при определении повторяемости), а также методики в целом без учета тех погрешностей, которые могут быть внесены при некритическом использовании литературных значений поправочных коэффициентов чувствительности детектора к анализируемым компонентам.

В зависимости от выбора поправочного коэффициента чувствительности детектора можно определять концентрацию в массовых, мольных и объемных долях (или процентах).

Соотношения между массовым K_{B_i} , мольным K_{M_i} и объемным $K_{об_i}$ поправочными коэффициентами чувствительности детектора к площади пика i -го компонента относительно стандартного вещества (чаще всего бутан для газов и бензол для остальных веществ) имеют вид:

$$\frac{K_{B_i}}{K_{M_i}} = \frac{M_i}{M_{ст}}; \quad \frac{K_{B_i}}{K_{об_i}} = \frac{\rho_i}{\rho_{ст}}; \quad \frac{K_{M_i}}{K_{об_i}} = \frac{\rho_i M_{ст}}{\rho_{ст} M_i},$$

где M_i , $M_{ст}$, ρ_i , $\rho_{ст}$ — молекулярные массы и плотности i -го компонента и стандарта. Очевидно, что если пары веществ по своим свойствам приближаются к свойствам идеальных газов, то $K_{M_i} = K_{об_i}$, так как $\rho_i/\rho_{ст} = M_i/M_{ст}$.

Наибольшее распространение при количественной интерпретации хроматограмм получили абсолютные и относительные значения хроматографических сигналов в традиционных методах абсолютной градуировки, внутренней нормализации, внутреннего стандарта и стандартных добавок. В последнее время, по аналогии с индексами удерживания, в количественных расчетах применяются интерполяционные хроматографические сигналы, которым свойственна меньшая зависимость от экспериментальных факторов и параметров процесса хроматографирования, так как интервал стабилизации уменьшается до разности времен удерживания двух стандартных веществ сравнения*, например, гомологов n -алканов с числом углеродных атомов в молекулах z и $z + p$, где $p = 1, 2, 3, \dots$.

Широкое использование интерполяционных характеристик объясняется прежде всего возможностью значительного уменьшения величины как случайной, так и систематической составляющих погрешности измерения за счет взаимной корреляции как для самих сигналов, так и для поправочных коэффициентов чувствительности детектора при хроматографировании**.

Для получения количественной информации возможны следующие виды интерполяций***:

интерполяция сигналов, отвечающих различным количествам определяемого вещества в пробе. Здесь в качестве стандартных принимаются значения сигналов, отвечающих двум количествам одного и того же вещества;

- интерполяция сигналов, отвечающих различным компонентам пробы, которые регистрируются на хроматограмме в течение одного цикла (метод двойного внутреннего стандарта). В качестве стандартов принимаются сигналы, соответствующие двум компонентам пробы (вещества сравнения, например, n -алканы);

- интерполяция характеристик чувствительности используемого детектора к исследуемым веществам. Здесь в качестве стандартов принимаются характеристики чувствительности детектора к веществам сравнения (индексы чувствительности);

- интерполяция физико-химических свойств сорбатов, например, молекулярной массы, температуры кипения и др. Здесь в качестве стандартов принимают физико-химические свойства стандартных веществ

* Вигдергауз М.С., Краузе И.М. // Журн. аналит. химии. 1986. № 11. С. 2064-2074.

** Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1995. № 8. С. 827-833.

*** Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1994. № 8. С. 796-803.

сравнения, n-алканов (индексы молекулярной массы, температур кипения и др.).

Индекс чувствительности $J_{\text{ч}}$ представляет собой число углеродных атомов в молекуле реального или гипотетического n-алкана, имеющего такую же величину относительной мольной чувствительности $1/K_{\text{M}}$, как и исследуемое вещество:

$$J_{\text{ч}} = \frac{1/K_{\text{M}_i} - 1/K_Z}{1/K_{(Z+1)} - 1/K_Z} + Z, \quad (2.2)$$

где $1/K_{\text{M}_i}$, $1/K_Z$ и $1/K_{(Z+1)}$ - относительные мольные чувствительности i-го компонента и n-алкана с числом углеродных атомов в молекулах Z и $Z+1$. При этом должно соблюдаться условие, что $1/K_{(Z+1)} > 1/K_{\text{M}_i} > 1/K_Z$.

Индекс чувствительности характеризует физико-химические свойства и структуру анализируемых веществ, связанные с формированием сигнала детектора, и подчиняется большинству известных закономерностей, присущих индексам удерживания. Индекс чувствительности может быть применен для любого детектора.

Разработаны также новые варианты количественной интерпретации хроматограмм с использованием интерполяционных методов: двойной внутренний стандарт; сетка образцов сравнения; сетка добавок; метка образцы сравнения; системы с асинхронным и последовательным вводом пробы и образцов сравнения с фиксированным количеством метки и др. С целью повышения правильности и воспроизводимости результатов количественного анализа неидентифицированных компонентов пробы разработаны различные модификации предложенных ранее методов, предусматривающие проведение анализа с использованием комплексной хроматографической информации, включая величины удерживания и сигналы двух различных детекторов, а также экстраполяцию полученных данных к нулевому количеству образцов сравнения*.

Величиной, характеризующей относительную чувствительность двух детекторов, является относительный коэффициент $K_{\text{отн}}^{(1,2)}$:

$$K_{\text{отн}}^{(1,2)} = \frac{K_{\text{M}_i}^{(1)}}{K_{\text{M}_i}^{(2)}} = \frac{K_{\text{B}_i}^{(1)}}{K_{\text{B}_i}^{(2)}} = \frac{Q_i^{(2)} Q_{\text{st}}^{(1)}}{Q_i^{(1)} Q_{\text{st}}^{(2)}}, \quad (2.3)$$

* Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. Патент РФ № 2044317 // Бюлл. изобр. 1995. № 26; Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И. Патент РФ № 2046335 // Бюлл. изобр. 1995. № 29; Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. Патент РФ № 2044316 // Бюлл. изобр. 1995. № 26.

где (1) - детектор по теплопроводности, ДТП; (2) - пламенно-ионизационный детектор, ПИД.

$$J_{ч_i}^{(2)} = K_{отн_i}^{(1,2)} \cdot \frac{a_1}{b_2} - \frac{a_2}{b_2} + K_{отн_i}^{(1,2)} \cdot \frac{b_1}{b_2} J_{ч_i}^{(1)}, \quad (2.4)$$

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 фиксированного количества индивидуальных веществ сравнения n -алканов с бензолом ($1/K_{M_i}^{(1)} = a_1 + b_1 J_{ч_i}^{(1)}$ и $1/K_{M_i}^{(2)} = a_2 + b_2 J_{ч_i}^{(2)}$).

Для определения индексов чувствительности по уравнению (2.4) применяется метод подбора с использованием дополнительной информации об индексе удерживания J_i исследуемого компонента на колонке с неполярной неподвижной жидкой фазой.

Хроматографический анализ с позиций метрологии есть измерение химического состава вещества, причем это измерение является косвенным, так как определяется непосредственно не число частиц того или иного вида, а некие физические параметры, пропорциональные массе.

Качество измерений характеризуется точностью, сходимостью и правильностью результатов измерения. Наиболее полной характеристикой точности выполняемых по данной методике измерений является суммарная погрешность результата измерений. В общем виде суммарная погрешность результата измерений Δ складывается из случайной и систематической составляющих. Случайная составляющая нормируется значением относительного среднего квадратического отклонения среднего арифметического результата измерения S_r :

$$S_r = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (2.5)$$

где x_i - результат i -го единичного измерения; $\bar{x}$ - среднее арифметическое из результатов n измерений.

При статистической обработке исходных данных вводят два допущения: предполагают, что результаты наблюдений не противоречат гипотезе о нормальном распределении и взаимно независимы и что методы обработки результатов прямых измерений распространяются на обработку косвенных хроматографических измерений.

Систематическая погрешность Θ нормируется пределами допускаемых значений систематических составляющих погрешностей результата измерений и при доверительной вероятности $P=0,95$ может быть определена по уравнению

$$\Theta = 1,1 \sqrt{\sum_{i=1}^K \Theta_i^2}, \quad (2.6)$$

где Θ_i - i -ая составляющая систематической погрешности, K - число составляющих погрешностей.

Систематические составляющие погрешности складываются из неисключенных систематических погрешностей метода, средств измерений, экспериментатора, а также составляющих, обусловленных влиянием внешних воздействующих физических величин и мешающих компонентов. При хроматографическом анализе наиболее значимы неисключенные систематические погрешности градуировки, взвешивания в процессе подготовки проб, учета степени чистоты реактивов, изменения параметров процесса хроматографирования.

Если $\Theta/S_r < 0,8$, то неисключенными систематическими погрешностями по сравнению со случайными пренебрегают и принимают, что граница погрешности результата измерения

$$\Delta = t(P, f) S_r, \quad (2.7)$$

где $t(P, f)$ - коэффициент нормированных отклонений Стьюдента для $P=0,95$ и $f=n-1$.

Если $\Theta/S_r > 8,0$, то пренебрегают случайной составляющей погрешности по сравнению с систематической. Тогда

$$\Delta = \Theta. \quad (2.8)$$

В случае, если $0,8 < \Theta/S_r < 8,0$, что чаще всего наблюдается при хроматографических измерениях, погрешность результата измерения находят путем построения композиции распределений случайных и неисключенных систематических погрешностей по уравнению:

$$\Delta = m \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^K \Theta_i^2}{3} + S_r^2}, \quad (2.9)$$

где m - коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешностей,

$$m = \frac{t(P,f) \cdot S_r + \Theta}{S_r + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^K \Theta_i^2}{3}}} \quad (2.10)$$

При числе измерений $n \geq 10$ $m \approx 2,0$.

Результат измерения представляется в виде $\bar{x} \pm \Delta$ (ГОСТ 8.207-76.

Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ АБСОЛЮТНОЙ ГРАДУИРОВКИ

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:

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

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

тогда

$$K_{i(1)} = \frac{\sum_1^m C_i \bar{y}_i}{\sum_1^m \bar{y}_i^2}, \quad (3)$$

а

$$K_{i(2)} = \frac{m \sum_1^m C_i \bar{y}_i - \sum_1^m \bar{y}_i^2 \cdot \sum_1^m C_i}{m \sum_1^m \bar{y}_i^2 - \left(\sum_1^m \bar{y}_i \right)^2}, \quad (4)$$

и

$$a_i = \frac{\sum_1^m C_i - K_{i(2)} \sum_1^m \bar{y}_i}{m}, \quad (5)$$

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:

$$S_{K(1)}^2 = \frac{\delta_{i(1)}^2 \cdot m}{\sum_1^m \bar{y}_i^2 (m-1)}, \quad (6)$$

$$\text{где } \delta_{i(1)}^2 = \sum_1^m (C_i - k_{i(1)} \cdot \bar{y}_i^2)^2. \quad (7)$$

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

Для уравнения (2)

$$S_{K(2)}^2 = \frac{\delta_{i(2)}^2 \cdot m}{(m-2) \left[m \sum_1^m \bar{y}_i^2 - \left(\sum_1^m \bar{y}_i \right)^2 \right]} \quad \text{и} \quad S_a^2 = \frac{S_{K(2)}^2}{m} \sum_1^m \bar{y}_i^2, \quad (8)$$

$$\text{где } \delta_{i(2)}^2 = \sum_1^m \left[C_i - (a_i + k_{i(2)} \bar{y}_i) \right]^2 \quad (9)$$

остаточная сумма квадратов для уравнения (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:

$$\Delta_{K(1)} \cong 2 \sqrt{\frac{S_{K(1)}^2}{(k_{i(1)})^2} + \frac{\Theta_{np}^2}{3}}, \quad (10)$$

$$\Delta_{K(2)} \cong 2 \sqrt{\frac{S_{K(2)}^2}{(k_{i(2)})^2} + \frac{S_a^2}{a_i^2} + \frac{\Theta_{np}^2}{3}}, \quad (11)$$

где Θ_{np} - 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 таблицу 1.

1.4. Методом наименьших квадратов рассчитывают k_Q , k_h по уравнениям (3) и (4); a_Q и a_h - по уравнению (5); $S_{K_{Q(1)}}^2$ и $S_{K_{h(1)}}^2$ - по уравнению (6), $S_{K_{Q(2)}}^2$, $S_{K_{h(2)}}^2$, $S_{a_Q}^2$, $S_{a_h}^2$ - по уравнению (8); $\delta_{Q_{(1)}}^2$, $\delta_{h_{(1)}}^2$, $\delta_{Q_{(2)}}^2$, $\delta_{h_{(2)}}^2$ - по уравнениям (7) и (9).

1.5. Оценка суммарной погрешности определения градуировочных коэффициентов чувствительности осуществляется по уравнениям (10) и (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-Клайперона 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 (об. доли) в исследуемой смеси определяют по уравнениям:

$$C_i = K_{Q_{i(1)}} \bar{Q}_i; \quad C_i = K_{h_{i(1)}} \bar{h}_i;$$

$$C_i = K_{Q_{i(2)}} \bar{Q}_i + a_{Q_i}; \quad C_i = K_{h_{i(2)}} \bar{h}_i + a_{h_i}, \quad (12)$$

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 , % 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

$$\sum \Theta_i^2 = \left(\frac{\Delta_{K_{y_i}}^{(1) \text{ или } (2)}}{K_{y_i}^{(1) \text{ или } (2)}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_d}{V_{np}} \right)^2 + \sum \Theta_{xp}^2 + \left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}_i} \right)^2, \quad (13)$$

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 (1) и (2); $\left(\frac{\Delta_d}{V_{np}} \right)^2$ - квадрат относительной погрешности аттестации объема дозы; $\sum \Theta_{xp}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей, связанных с изменением основных параметров хроматографирования от анализа к анализу.

$\sum \Theta_{xp}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F_c}{F_c} \right)^2$, где T , P и F_c - температура в термостате колонки, давление газа-носителя на входе в колонку и объемная скорость газа-носителя на выходе колонки.

Погрешность поддержания T , P и F_c уточнить у преподавателя; $\left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}_i} \right)^2$ - 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):

$$S_{r, \bar{y}_i} = \frac{1}{\bar{y}_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (16)$$

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 (12), $\pm \Delta_i$. Δ_i определяют на стадии метрологической аттестации методики выполнения хроматографических измерений (МВХИ).

Таблица 1

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ВНУТРЕННЕГО И ДВОЙНОГО ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

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

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

- 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

$$\frac{C_i}{\sqrt{r_{st_1} \cdot r_{st_2}}} = \left(\frac{K_i}{\sqrt{K_{st_1} \cdot K_{st_2}}} \right) \cdot \left(\frac{y_i}{\sqrt{y_{st_1} \cdot y_{st_2}}} \right) \text{ и}$$

$$\frac{C_i}{\sqrt{r_{st_1} \cdot r_{st_2}}} = a_{i(2)} + \left(\frac{K_i}{\sqrt{K_{st_1} \cdot K_{st_2}}} \right) \cdot \left(\frac{y_i}{\sqrt{y_{st_1} \cdot y_{st_2}}} \right), \quad (2)$$

где y_i , y_{st1} и 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

$$C_i = y_i K_i \left[\frac{r_{(Z+P)}}{K_{(Z+P)} \cdot y_{(Z+P)}} \delta J'_i + \frac{r_Z}{K_Z \cdot y_Z} (1 - \delta J'_i) \right], \quad (3)$$

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 (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) наибольшая точность будет иметь место при $\delta J'_i$ и $\delta J'_{c_i}$ 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 уравнениям (3) ÷ (11), приведенным в работе № 2-1.

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_{np}), после чего добавляют стандарт № 1 (W_1) и стандарт № 2 (W_2). Тогда

$$r_{st1} = \frac{W_1}{W_{np}} \quad \text{и} \quad r_{st2} = \frac{W_2}{W_{np}}. \quad (4)$$

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. Изменяют 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:

$$C_{i/1} = \frac{K_i}{K_{st1}} \left(\frac{\bar{y}_i}{y_{st1}} \right) r_{st1}, \quad (5)$$

$$C_{i/2} = \frac{K_i}{K_{st2}} \left(\frac{\bar{y}_i}{y_{st2}} \right) r_{st2}, \quad (6)$$

$$C_{i/1,2} = \frac{K_i}{\sqrt{K_{st1} \cdot K_{st2}}} \left(\frac{\bar{y}_i}{\sqrt{y_{st1} \cdot y_{st2}}} \right) \sqrt{r_{st1} \cdot r_{st2}}, \quad (7)$$

где $C_{i/1}$, $C_{i/2}$, $C_{i/1,2}$ - 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 (4).

3. Определяют общую относительную погрешность результата измерения концентраций по каждому из уравнений (5), (6) и (7), используя уравнения (2.9) и (2.10) с учетом анализа соотношений систематических и случайных составляющих погрешности Θ/S_r по (2.7) и (2.8).

3.1. Неисключенные систематические погрешности для уравнений (5) и (6) определяют по уравнению

$$\sum \Theta_i^2 = \left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)_{(0)}^2 + \sum \Theta_{взв}^2 + \Theta_{ат}^2 + \sum \Theta_{н.а.}^2 + \left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(0)}^2, \quad (8)$$

где $\left(\frac{\Delta_k}{K_i}\right)_{(0)}^2$ - относительная погрешность определения коэффициента чувствительности детектора; $\sum \Theta_{\text{взв}}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей взвешивания пробы и стандартов № 1 или № 2; $\Theta_{\text{ат}}$ - относительная погрешность аттестации стандартного вещества сравнения; $\sum \Theta_{\text{ц.а.}}^2$ - 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.

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

$$\sum \Theta_{\text{взв}}^2 = \left(\frac{0,0002}{W_0}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{\text{пп}}}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{\text{пп}} + W_1}\right)^2. \quad (9)$$

3.1.2. 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

$$\Theta_{\text{ат}} = \frac{W_1}{W_1} \left(\frac{100 - N_1}{2 \cdot 100} \right) = \frac{100 - N_1}{2 \cdot 100}. \quad (10)$$

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

$$\sum \Theta_{\text{ц.а.}}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2, \quad (11)$$

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 (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 $\left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)_{(и)}$ - относительная погрешность определения интерполяционно-

го 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 ($t_{R_2} - t_{R_1}$); $\left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(и)}$ - относительная погрешность

измерения интерполяционного сигнала, например, площади пика.

3.2.1.

$$\sum \Theta_{взв}^2 = \left(\frac{0,0002}{W_0} \right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{np}} \right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{np} + W_1} \right)^2 + \left(\frac{0,0002}{W_0 + W_{np} + W_1 + W_2} \right)^2 \quad (13)$$

$$3.2.2. \quad \sum \Theta_{ат}^2 = \left(\frac{100 - N_1}{2 \cdot 100} \right)^2 + \left(\frac{100 - N_2}{2 \cdot 100} \right)^2. \quad (14)$$

$$3.2.3. \quad \sum \Theta_{ц.а.(1-2)}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F} \right)^2, \quad (15)$$

где $\Delta T, \Delta P, \Delta F_c$ отличны от используемых в уравнении (11) (уточнить у преподавателя)

3.3. СКО среднего арифметического результата измерения относительного сигнала $\bar{y}_{(и)}$ (уравнения (5) и (6)) определяют по формуле

$$S_{r(0)} = \frac{1}{\bar{y}_{i(0)}} \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_{i(0)} - \bar{y}_{i(0)})^2}{n(n-1)}}. \quad (16)$$

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

$$S_{r(u)} = \frac{1}{\bar{y}_{i(u)}} \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_{i(u)} - \bar{y}_{i(u)})^2}{n(n-1)}}. \quad (17)$$

3.5. Значения коэффициентов чувствительности детектора к анализируемым веществам относительно бензола приведены в таблице 9 приложения. $\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_o$, $\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_и$, $\left(\frac{\Delta y}{\bar{y}_i}\right)_o$ и $\left(\frac{\Delta y}{\bar{y}_i}\right)_и$ - уточнить у преподавателя.

4. Измеренные величины сигналов и вычисленные значения занести в таблицы 1-3.

4.1. Полученные значения C_i (таблица 2) и Δi (таблица 3) сравнить между собой и объяснить причины их различия.

Общая погрешность измерения концентрации

Концентрация, уравнение	Относительные сигналы						Интерполяционные сигналы		
	$\bar{h}_{i/l}$	$\bar{Q}_{i/l}$	$(\bar{h}l_R)_{i/l}$	$\bar{h}_{i/2}$	$\bar{Q}_{i/2}$	$(\bar{h}l_R)_{i/2}$	$\bar{h}_{i/l,2}$	$\bar{Q}_{i/l,2}$	$(\bar{h}l_R)_{i/l,2}$
$\Delta_{i/1},$ (5)									
$\Delta_{i/2},$ (6)									
$\Delta_{i/l,2},$ (7)									

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДАМИ АСИНХРОННОГО И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВВОДА ПРОБЫ И СТАНДАРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ МЕТКА-СТАНДАРТ

Цель работы: определить концентрации отдельных компонентов анализируемой смеси с использованием метода расчета хроматограмм с помощью «метки», добавляемой к анализируемой смеси, и второй смеси, содержащей стандартные вещества сравнения. Оценить общую погрешность измерения.

Краткое теоретическое введение

В количественном хроматографическом анализе используют различные методы расчета хроматограмм. Наибольшее распространение получили методы: абсолютной градуировки, внутреннего стандарта, добавки, внутренней нормализации, а также метод, предусматривающий асинхронный ввод исследуемой пробы и пробы стандартов такого же объема, который является промежуточным между методами абсолютной градуировки, внутреннего стандарта и добавки. Метод с использованием системы «метка-стандарт» исключает необходимость ввода фиксированных проб. К пробе и стандартной смеси добавляют некоторое количество еще одного вещества, называемого меткой. Метод может быть реализован как путем последовательного хроматографирования смесей «проба+метка» и «стандарт+метка», так и путем асинхронного ввода, если обеспечивается раздельная регистрация всех пиков на хроматограмме. Концентрация i -го компонента исследуемой смеси определяется методом «метка-стандарт» по уравнениям:

$$C_i = \frac{K_i y'_i}{K_{ct} y''_{ct}} C_{ct} \cdot \frac{y''_M}{y'_M} \cdot \frac{r'_M}{r''_M}, \quad (1)$$

где K_i и K_{ct} - коэффициенты чувствительности детектора i -го компонента и стандарта относительно бензола; y'_M и r'_M - хроматографический сигнал метки и отношение количества метки к количеству исследуемой пробы без метки (первая хроматограмма); y''_M и r''_M - хроматографический сигнал метки и отношение количества метки к количеству смеси стандартов без метки (вторая хроматограмма), C_{ct} , y''_{ct} - концентрация и хроматографиче-

ский сигнал стандартного вещества в пробе стандартов (если в качестве стандарта используется одно вещество, то $C_{ст1}=1$); Y'_i - хроматографический сигнал i -го компонента на хроматограмме 1,

$$\text{или} \quad C_i = K_i y'_i \frac{y''_M \cdot r'_M}{y'_M \cdot r'_M} \cdot \sqrt{\frac{C_{ст1} \cdot C_{ст2}}{K_{ст1} y''_{ст1} \cdot K_{ст2} y''_{ст2}}}, \quad (2)$$

где $C_{ст1}$, $y''_{ст1}$, $C_{ст2}$, $y''_{ст2}$ - концентрации стандартов № 1 и № 2 в пробе стандартов и соответствующие им хроматографические сигналы на второй хроматограмме.

В качестве хроматографических сигналов для уравнения (1) чаще всего используют площадь пика Q_i , можно также использовать произведение высоты пика h на расстояние удерживания l_R или высоту пика, однако, в последнем случае необходимо определить коэффициенты чувствительности детектора (K_h). Для уравнения (2) используются Q , hl_R или h при известных K_h .

Наибольшая точность определения C_i по уравнениям (1) и (2) будет наблюдаться при асинхронном вводе сначала пробы, а затем, через некоторое время, смеси стандартов. Тогда полученные хроматограммы будут идентичны одному циклу анализа, и погрешность от влияния изменения параметров процесса хроматографирования будет минимальной. При этом для уравнения (1) должны соблюдаться условия: $\Delta t_R = t_{R_i} - t_{R_{ст}} \rightarrow 0$,

$$\Delta t_R = t_{R_i} - t_M \rightarrow 0, \quad C_{ст} \approx C_i, \quad \text{а для уравнения (2): } t_{R_{ст2}} > t_{R_i} > t_{R_{ст1}},$$

$$\Delta t_R = t_{R_i} - t_M \rightarrow 0, \quad K_{ст1} > K_i > K_{ст2}, \quad C_{ст1} \approx C_{ст2} \approx C_i, \quad \delta J'_i \text{ и } \delta J'_{q_i} \approx 0,5.$$

Тогда $K_i / \sqrt{K_{ст1} \cdot K_{ст2}} \approx 1$ и расчет C_i можно проводить без учета коэффициентов чувствительности детектора. Это справедливо для веществ и стандартов, близких по молекулярной структуре и физико-химическим свойствам.

Общая погрешность результатов измерений методом «метка-стандарт» для уравнений (1) и (2) определяется по уравнениям (2.9) и (2.10) с учетом анализа соотношений систематических и случайных составляющих погрешности Θ/S_r по (2.7) и (2.8).

Сумма относительных составляющих неисключенных систематических погрешностей для уравнения (1) рассчитывается по формуле:

$$\sum \Theta_{(1)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)^2_{(0)} + \sum \Theta_{np}^2 + \Theta_{ат}^2 + \sum \Theta_{xp}^2 + \sum \left(\frac{\Delta y}{y_i}\right)^2}, \quad (3)$$

где $\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_{(0)}$ - относительная погрешность измерения коэффициента чувствительности детектора к i -му компоненту относительно стандартного вещества сравнения; $\sum \Theta_{np}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей приготовления смесей «проба+метка» и «стандарты+метка» (погрешность взвешивания и погрешность аттестации вещества метки); $\Theta_{ат}$ - погрешность аттестации стандарта в смеси; $\sum \Theta_{xp}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей параметров хроматографирования от анализа к анализу (температура, давление, расход газа-носителя, масштаб измерения и др.); $\sum \left(\frac{\Delta y}{y_i}\right)^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей измерения хроматографических сигналов y_i .

Для уравнения (2) $\sum \Theta_{(2)}$ рассчитывают по уравнению

$$\sum \Theta_{(2)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_{(u)}^2 + \sum \Theta_{np}^2 + \sum \Theta_{ат}^2 + \sum \Theta_{xp}^2 + \sum \left(\frac{\Delta y}{y_i}\right)^2}, \quad (4)$$

где $\left(\frac{\Delta K}{K_i}\right)_{(u)}$ - относительная погрешность измерения коэффициента чувствительности детектора к i -му компоненту относительно двух стандартных веществ (интерполяционный коэффициент чувствительности); $\sum \Theta_{ат}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей аттестации двух стандартов в смеси.

Случайные составляющие погрешности для уравнений (1) и (2) рассчитывают по формулам:

$$\sum S_{r(1)}^2 = S_r^2 \left(\frac{\bar{y}'_i}{y'_M} \right) + S_r^2 \left(\frac{\bar{y}''_M}{y''_{ct}} \right), \quad (5)$$

для уравнения (1) и

$$\sum S_{r(2)}^2 = S_r^2 \left(\frac{\bar{y}'_i}{y'_M} \right) + S_r^2 \left(\frac{\bar{y}''_M}{\sqrt{y''_{ct1} \cdot y''_{ct2}}} \right), \quad (6)$$

для уравнения (2),

где $S_r^2 \left(\frac{\bar{y}'_i}{y'_M} \right)$ - квадрат относительного СКО среднего арифметического ре-

зультата измерения $\left(\frac{\bar{y}'_i}{y'_M}\right)$; $S_r^2\left(\frac{\bar{y}''_M}{y''_{ct}}\right)$ - квадрат относительного СКО измерения $\left(\frac{\bar{y}''_M}{y''_{ct}}\right)$; $S_r^2\left(\frac{\bar{y}''_M}{\sqrt{y''_{ct1} \cdot y''_{ct2}}}\right)$ - квадрат относительного СКО измерения, интерполяционного сигнала $\left(\frac{\bar{y}''_M}{\sqrt{y''_{ct1} \cdot y''_{ct2}}}\right)$.

Порядок выполнения работы

1. Анализируют две смеси веществ, одна из которых содержит исследуемый компонент i (например, углеводород или спирт) и другие компоненты, а вторая - стандартные вещества сравнения (например, n -алканы). В обе смеси добавляют фиксированное количество одного и того же вещества (метки). Стандарты выбирают из условия $t_{R_{ct2}} > t_{R_i} > t_{R_{ct1}}$.

1.1. Анализируемую смесь и смесь стандартов приготавливают в отдельных емкостях методом взвешивания на аналитических весах и рассчитывают

$$r'_M = \frac{W'_M}{W_{пр}} \quad \text{и} \quad r''_M = \frac{W''_M}{W_{ct}}$$

где W'_M , $W_{пр}$ - масса метки и масса пробы анализируемой смеси; W''_M , W_{ct} - масса метки и масса смеси стандартов.

1.2. Хроматографический анализ приготовленных смесей «проба+метка» и «стандарты+метка» проводят на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором на колонке, изготовленной в работе № 1-1. Температура термостата колонок 100-150°C. Температура испарителя 150-200°C. Объем вводимой пробы не более 0,5 мкл. Газ-носитель азот. Объемная скорость газа-носителя на выходе колонки $F_c = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$.

2. Определение концентрации i -го компонента в анализируемой пробе.

Проводят не менее $n \geq 8$ последовательных анализов смесей «проба+метка» и «стандарт+метка». Измеряют n значений y'_i , y'_M , y''_M , y''_{ct1} и y''_{ct2} из двух хроматограмм. Из второй хроматограммы (смесь стандартов) определяют методом внутренней нормализации средние значения концентраций стандартов в смеси по формулам:

$$C_{\text{сr1}} = \frac{K_{\text{сr1}} Q_{\text{сr1}}}{\sum_N K_{\text{сr}} Q_{\text{сr}}} ; \quad \bar{C}_{\text{сr1}} = \frac{\sum^n C_{\text{сr1}}}{n} ,$$

$$C_{\text{сr2}} = \frac{K_{\text{сr2}} Q_{\text{сr2}}}{\sum_N K_{\text{сr}} Q_{\text{сr}}} ; \quad \bar{C}_{\text{сr2}} = \frac{\sum^n C_{\text{сr2}}}{n} ,$$

где N - число хроматографических пиков стандартов (без пика метки); $K_{\text{сr1}}$, $K_{\text{сr2}}$ - коэффициенты чувствительности детектора относительно бензола (см. табл. 9 приложения).

2.2. По уравнениям (1) и (2) вычисляют n значений C_i для каждого хроматографического сигнала ($y = Q, h$ или $h \cdot I_R$) и их средние арифметические значений из n определений $\bar{C}_i$ (K_i - коэффициент чувствительности детектора к i -му компоненту относительно бензола (см. табл. 9 приложения)).

3. Определение общей погрешности измерения.

3.1. $\Delta_{i(1)}$ - относительная общая погрешность измерения концентрации i -го компонента вычисляется по уравнениям (2.9) и (2.10) с учетом уравнений (3) и (5):

$$\Delta_{i(1)} = m \sqrt{\frac{\sum \Theta_{(1)}^2}{3} + \sum S_{r(1)}^2} .$$

3.2. $\Delta_{i(2)}$ - относительная общая погрешность измерения концентрации i -го компонента вычисляется по уравнениям (2.9) и (2.10) с учетом уравнений (4) и (6):

$$\Delta_{i(2)} = m \sqrt{\frac{\sum \Theta_{(2)}^2}{3} + \sum S_{r(2)}^2} .$$

3.3. Составляющие относительных систематических погрешностей $\sum \Theta_{(1)}^2$ и $\sum \Theta_{(2)}^2$ рассчитывают по уравнениям, приведенным в работах № 2-1 и № 2-2.

4. Измеренные величины сигналов и вычисленные значения вносят в таблицы 1 и 2.

5. Полученные значения C_i таблицы 1, значения $S_{r(1)}$, $S_{r(2)}$, $\Delta_{i(1)}$ и $\Delta_{i(2)}$ таблицы 2 сравнить между собой и объяснить причины их различия.

Таблица 1

№ ана- лиза	h_i	Q_i	$(hl_R)_i$	h_{ct1}	Q_{ct1}	$(hl_R)_{ct1}$	h_{ct2}	Q_{ct2}	$(hl_R)_{ct2}$	C_i по (1) стандарт 1		C_i по (1) стандарт 2		C_i по (2)		
										Q	(hl_R)	Q	(hl_R)	h	Q	(hl_R)
1																
2																
3																
:																
n																
$\bar{C}_i$ - среднее арифметическое из n определений																

Таблица 2

Наименование	C_i по (1) стандарт 1		C_i по (1) стандарт 2		C_i по (2) стандарт 1 и 2		
	Q	(hl_R)	Q	(hl_R)	h	Q	(hl_R)
$S_r(1)$ и (2)							
$\Delta_i(1)$ и (2)							

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕЙ НОРМАЛИЗАЦИИ

Цель работы: определить состав многокомпонентной смеси методом внутренней нормализации площадей, высот хроматографических пиков и произведений высот пиков на расстояния удерживания с учетом и без учета соответствующих поправочных коэффициентов чувствительности детектора.

Краткое теоретическое введение

Метод внутренней нормализации основан на определении соотношений между концентрациями компонентов смеси. Поэтому необходимым условием определения содержания какого-либо вещества в смеси является регистрация всех компонентов.

Известен также метод контролируемой внутренней нормализации, который используют в тех случаях, когда не все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме. К пробе добавляют некоторое количество стандартного вещества сравнения. Пусть C_x - концентрация той части пробы, которая не регистрируется:

$$C_x = 1 - \frac{\sum K_i Q_i}{K_{st} Q_{st}} r_{st}, \quad (1)$$

где $\sum K_i Q_i$ - сумма произведений поправочных коэффициентов чувствительности детектора на площади пиков зарегистрированных компонентов пробы; r_{st} - отношение количества стандарта к количеству пробы без стандарта.

Если в результате расчетов окажется, что $C_x = 0$, то на хроматограмме регистрируются пики всех компонентов пробы.

С помощью этого метода возможно определение поправочного коэффициента чувствительности детектора к какому-либо неидентифицированному компоненту пробы. Если обозначить его буквой x и определять соответствующую концентрацию C_x по уравнению (1), в котором $\sum K_i Q_i$ отвечает сумме произведений $K_i Q_i$ для всех пиков, кроме стандарта и компонента x , тогда

$$K_x = \frac{\left(1 - \frac{\sum K_i Q_i}{K_{st} Q_{st}}\right) K_{st} Q_{st}}{r_{st} Q_x} = \frac{K_{st} Q_{st}}{r_{st} Q_x} - \frac{\sum K_i Q_i}{Q_x}, \quad (2)$$

где K_x поправочный коэффициент чувствительности детектора неидентифицированного компонента x относительно бензола; Q_x - площадь пика компонента x .

Количественная интерпретация хроматограмм методом внутренней нормализации состоит в приведении к 1,0 или 100 % суммы произведений хроматографических сигналов y_i на поправочные коэффициенты чувствительности детектора K_i относительно бензола для всех регистрируемых на хроматограмме компонентов анализируемой смеси:

$$C_i = \frac{K_i y_i}{\sum_1^N K_i y_i}, \quad (3)$$

где N - число регистрируемых на хроматограмме пиков; y_i - хроматографический сигнал i -го компонента пробы ($y_i = Q_i; h_i; h_i l_{R_i}$).

Чаще всего в качестве определяющего параметра пика используют площадь пика Q_i (представительный сигнал) и имеющиеся в литературных источниках значения коэффициентов чувствительности детектора K_i .

Общая погрешность результата измерения концентрации i -го компонента в пробе методом внутренней нормализации Δ_i определяется по уравнениям (2.9) и (2.10) с учетом анализа соотношений систематических и случайных составляющих погрешности Θ/S_i по уравнениям (2.7) и (2.8).

Порядок выполнения работы

1. Приготовление смеси.

1.1. Смесь № 1 представляет собой близкие по свойствам вещества - углеводороды с числом атомов углерода $Z=6,7$ (гексан, бензол, гептан, толуол). Смесь № 2 включает в себя вещества, сильно различающиеся по своим свойствам (изобутанол, гептан, пентанол, nonан).

1.2. Смеси приготавливают методом взвешивания на аналитических весах индивидуальных компонентов (марки ХЧ). По результатам взвешивания (процедура приготовления) определяют массовые C_{B_i} и мольные C_{M_i} концентрации компонентов смеси № 1 и № 2.

2. Анализ приготовленных смесей проводят на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка длиной 1 м, диаметром 3 мм заполнена хроматоном N-AW зернением 0,16-0,20 мм с 15 % масс. ПМС-100. Температура термостата колонок 70-100°C. Температура испарителя 120-150°C. Объем вводимой пробы не более 0,5 мкл. Газ-носитель азот. Расход газа-носителя $F_c = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$.

2.1. Проводят не менее $n \geq 8$ последовательных анализов пробы каждой смеси. Измеряют n значений y_i ($y_i = Q_i, h_i, h_i I_{R_i}$). Вычисляют n значений

C_{B_i} и C_{M_i} по уравнению (3) для каждого сигнала с учетом K_{B_i} и K_{M_i} (см. таблицу 9 приложения) и без учета K_i ($K_i=1$).

2.2. Результаты измерений и расчетов занести в таблицы 1 и 2.

3. Определение общей погрешности результатов измерений.

3.1. Определение суммы неисключенных систематических погрешностей проводят по формуле:

$$\sum \Theta_i^2 = \left(\frac{\Delta_k}{K_i} \right)^2 + \Theta_M^2 + \sum \Theta_{\text{н.а.}}^2 + \left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(0)},$$

где $\frac{\Delta_k}{K_i}$ - относительная погрешность определения поправочного коэффициента чувствительности детектора для i -го компонента относительно бензола (уточнить у преподавателя); Θ_M - относительная погрешность установки масштаба измерения (при регистрации пиков на одном масштабе измерения $\Theta_M=0$); $\sum \Theta_{\text{н.а.}}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей, связанных с поддержанием основных параметров хроматографирования в течение одного цикла анализа:

$$\sum \Theta_{\text{н.а.}}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P_c}{P} \right)^2,$$

где T, P, F_c - температура в термостате колонки, давление газа-носителя на входе в колонку и объемная скорость газа-носителя на выходе колонки соответственно (погрешность поддержания T, P, F_c - уточнить у преподавателя);

$\left(\frac{\Delta_y}{\bar{y}} \right)_{(0)}$ - относительная погрешность измерения относительного хроматографического сигнала, например, площади пика.

3.2. Относительное СКО среднего арифметического значения результата измерения хроматографического сигнала $\left(\frac{y_i}{\sum_i^N y_i} \right)$ определяют по уравнению:

$$S_r = \frac{1}{\left(\frac{\bar{y}_i}{\sum_i^N y_i} \right)} \sqrt{\frac{\sum \left[\left(\frac{y_i}{\sum_i^N y_i} \right) - \left(\frac{\bar{y}_i}{\sum_i^N y_i} \right) \right]^2}{n(n-1)}},$$

где N — число пиков, регистрируемых на хроматограмме; y_i — хроматографический сигнал i -го компонента ($y=Q, h, hl_R$); n — число последовательных измерений (анализов).

3.3. Вычисленные значения Δ_i для различных сигналов занести в таблицы 1 и 2.

4. Полученные значения C_{B_i} , C_{M_i} для различных сигналов сравнить с концентрациями по процедуре приготовления и между собой. Объяснить причины их различия.

5. Результат измерения концентрации методом внутренней нормализации представляют: $C_i \pm \Delta_i$.

Таблица 2

[illegible]

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Цель работы: разработать методику определения содержания кислорода и азота в воздухе рабочей зоны и оформить результаты по требованиям нормативно-технической документации (НТД) для методики выполнения хроматографических измерений (МВХИ).

Краткое теоретическое введение

Методика выполнения хроматографических измерений - это совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с известной погрешностью, не превышающей допускаемых пределов (норм точности измерений), что является одним из важнейших условий обеспечения единства измерений.

Хроматографы не являются измерительными приборами или средством измерения. Средством измерения хроматограф становится только тогда, когда используется конкретная аттестованная методика выполнения хроматографических измерений, в которой нормируется погрешность измерения всех анализируемых компонентов пробы.

Оценку случайной составляющей погрешности измерения проводят по уравнению:

$$\Delta_{\bar{x}_i} = S_{\bar{x}_i} t(P, f),$$

где $\Delta_{\bar{x}_i}$ - границы доверительного интервала среднего значения измеряе-

мой величины; $S_{\bar{x}_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n(n-1)}}$ - среднее квадратичное отклонение

(СКО) среднего арифметического значения $\bar{x}_i$; x_i - результат i -го единичного определения; $\bar{x}_i$ - среднее арифметическое из результатов n определений; $t(P, f)$ - коэффициент нормированных отклонений (критерий Стьюдента) при $P = 0,95$ и $f = n-1$.

Определяют также относительное СКО среднего арифметического значения измеряемой величины $S_{\bar{x}_i} = \frac{S_{\bar{x}_i}}{\bar{x}_i}$ и относительную величину

случайной погрешности $\frac{\Delta_{\bar{x}_i}}{\bar{x}_i}$. Случайные погрешности могут служить для оценки повторяемости, сходимости и воспроизводимости результатов измерений.

Оценку систематической погрешности измерения проводят по формуле:

$$\Theta = 1,1\sqrt{\sum \Theta_i^2}.$$

Повторяемость измерений отражает близость друг к другу результатов последовательных анализов проб исследуемой смеси (процесс хроматографирования без дополнительных операций, предусматриваемых методикой).

Сходимость измерений отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях, включая операции, предусмотренные методикой.

Воспроизводимость измерений отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (межлабораторная воспроизводимость).

В хроматографических измерениях имеет место достаточно большая номенклатура неисключенных систематических погрешностей, которые практически невозможно учесть и исключить по результатам анализа факторов, влияющих на измерение: $\Theta_{нл}$ - неисключенная систематическая погрешность от нелинейности сигнала; $\Theta_{ат}$ - погрешность аттестации градуировочной смеси или степень чистоты индивидуальных компонентов; $\Theta_{ан}$ - аналитические погрешности, в том числе вызванные неполнотой разделения компонентов пробы, нелинейностью изотермы сорбции, влиянием реакционных и сорбционных факторов в системе сорбат-сорбент и др.; $\Theta_{нр}$ - неисключенная систематическая погрешность, вызванная наличием нерегистрируемых на хроматограмме пиков (например, в методе внутренней нормализации) и т.д.

Общую погрешность результата измерения Δ_i по каждому компоненту пробы определяют по уравнениям (2.9) и (2.10) с учетом анализа соотношений систематических и случайных составляющих погрешности Θ/S , по уравнениям (2.7) и (2.8).

Общая погрешность измерения содержания компонентов в анализируемой пробе, выполняемого в соответствии с разработанной МВХИ для конкретного типа хроматографа, определяется на стадии метрологической аттестации МВХИ. Аттестация МВХИ проводится при наличии свидетельства о поверке хроматографа (в соответствии с действующим ГОСТом), выданного территориальным органом метрологии и стандартизации.

Программа метрологической аттестации МВХИ должна предусматривать:

1) исследования, направленные на определение поправочных (градуировочных) коэффициентов чувствительности хроматографа к исследуемым компонентам и установление градуировочных характеристик хроматографа по каждому компоненту в заданных пределах концентраций и нормальных условиях работы хроматографа;

2) оценку относительной погрешности градуировки, оценку аналитической погрешности хроматографического разделения в случае неполного разделения и искажения формы пиков, оценку погрешностей поддержания параметров хроматографического процесса;

3) установление общих требований к условиям выполнения измерений, диапазон измеряемых концентраций, количество последовательных измерений в одном опыте, способы обработки результатов и оценки показателей точности измерений.

Методика выполнения хроматографических измерений должна включать следующие обязательные разделы:

1. Вводная часть. (Излагается: «Настоящая методика устанавливает метод определения содержания кислорода и азота в воздухе рабочей зоны лаборатории хроматографии на хроматографе типа «Цвет-500» с детектором по теплопроводности»).

2. Назначение и область применения. Содержит сведения об ограничении области распространения методики, о полном компонентном составе анализируемого продукта и диапазонах измерения концентраций веществ, подлежащих измерению по данной методике.

2.1. Концентрация каждого из компонентов анализируемой смеси изменяется, %, об., в пределах:

кислород - от 16 до 26.

азот - от 70 до 80.

2.2. Условия проведения измерений:

температура окружающего воздуха, °C $20,00 \pm 10,00$;

атмосферное давление, кПа $98,63 \pm 5,33$;

относительная влажность воздуха, % $65,00 \pm 15,00$.

2.3. Параметры анализируемой смеси:

температура, °C $25,00 \pm 5,00$;

давление, кПа $98,63 \pm 5,33$.

2.4. Содержание примесей в анализируемой смеси, %, об., не более
Диоксида углерода 10,0;
Сероводорода 1,0.

3. Аппаратура, реактивы и вспомогательное оборудование.

Содержит полный перечень средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов, лабораторной посуды и материалов с указанием их нормативно-технических характеристик (номера ГОСТов), ТУ, типы в Госреестре, диапазон измерения, класс точности, погрешность и т.п.).

3.1. Для измерения содержания O_2 и N_2 в воздухе применяются:

3.1.1. Хроматограф «Цвет-500» (основные технические характеристики и показатели точности из технического описания).

3.1.2. Аналитические весы ВЛР-200 ТУ 25-06-1131-75;

шкаф сушильный ШС-3 с температурой нагрева 200°C ТУ 64-1-1411-76Е;

манометр образцовый МО с пределами измерений 0÷2,5 кг·с/см² ГОСТ 6521-72;

секундомер, ГОСТ 5072-79, кл.2;

термометр ТЛ-4 от 0 до 250°C, ГОСТ 2823-79;

микрошприц «Газохром-101» на 1,0 мкл, ТУ25-05-2152-76;

эксикатор лабораторный, ЭВ;

редуктор кислородный, ТУ25-05-463-76;

набор контрольных сит, ГОСТ 5.1757-72;

колонка спиральная из нержавеющей стали ГОСТ 16285-74, длиной 1,0-2,0 м, диаметром 0,3 см;

ступка и пестик фарфоровый ГОСТ 9147-73;

линейка металлическая 0-0,3 м, ГОСТ 427-75;

стакан стеклянный химический, ГОСТ 10394-72;

воронка стеклянная диаметром 0,03 м, ГОСТ 8613-75;

гелий в баллоне ВЧ ТУ 51-689-75 или водород электролитический, получаемый генератором водорода типа СГС-2;

воздух в баллоне ВЧ ТУ 51-689-75;

молекулярные сита типа СаА или NaX;

ацетон ХЧ, ГОСТ 2603-79;

кальций хлористый, плавленый Ч, ГОСТ 4460-77;

спирт этиловый технический, ГОСТ 17299-78;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

4. Метод измерений. Содержит краткое описание метода измерений, применяемого в данной методике. Например:

«Содержание O_2 и N_2 в воздухе рабочей зоны определяют методом газо-адсорбционной хроматографии путем хроматографического анализа пробы воздуха на хроматографе «Цвет-500» при температуре 80÷100°C на колонке, заполненной молекулярными ситами, с использованием детектора по теплопроводности и газа-носителя - водорода (гелия). Концентрацию

O_2 и N_2 определяют методом абсолютной градуировки по высотам или площадям пиков».

5. Подготовка хроматографической аппаратуры. Содержит перечень работ, которые должны проводиться перед проведением измерений по данной методике и способствовать их выполнению. К ним относятся: установка, подготовка и включение хроматографа; приготовление и модификация сорбента, включая размол и отсеивание фракции, осушку, активацию и т.д.; способ подготовки колонок (промывка растворителем, осушка); методика заполнения сорбентом, кондиционирование; установка колонки в хроматограф.

В разделе должны быть приведены требования к эффективности колонки (число теоретических тарелок) и критерий разделения (степень разделения R_s для O_2 и N_2), значения которых обеспечиваются соблюдением методики подготовки колонок.

6. Условия хроматографического анализа. Этот раздел содержит основные данные, характеризующие режим работы хроматографа, его отдельных узлов, блоков и элементов: температура колонки с погрешностью для данного типа хроматографа; давление и расход газа-носителя, погрешность; температура термостата детектора, погрешность; коэффициенты деления выходного сигнала хроматографа; скорость подачи диаграммной ленты регистратора; диапазон измерения вторичного прибора; объем вводимой пробы; электрические параметры системы детектирования (ток моста детектора); размеры хроматографической колонки (длина, диаметр).

6.1. Отбор, подготовка, ввод образца. Раздел содержит способы отбора образца (ручной или автоматический ввод, шприцем или специальным дозатором с калиброванным объемом). Если применяют нестандартные устройства отбора и ввода образца, то их техническое описание и схемы подсоединения к хроматографу должны быть приведены в приложении к МВХИ.

7. Типовая хроматограмма. Содержит типовую хроматограмму анализируемой смеси; значения времени удерживания анализируемых компонентов и порядок их элюирования.

8. Расчёт состава смеси. Содержит сведения о принятом методе градуировки хроматографа и о способах ввода градуировочной и анализируемой смесей. В разделе приводятся расчётные соотношения, по которым определяются концентрации компонентов; способы обработки хроматограмм (измерение высоты пика, площади пика приведением к треугольнику, применение планиметра, интегратора и т.п.). Результат измерения представляют в форме $C_i \pm \Delta_i$ по каждому компоненту, где Δ_i - общая относительная погрешность измерения i -го компонента, по уравнениям (2.9) и (2.10).

9. Требования к квалификации операторов. Содержит требования к квалификации операторов в соответствии с тарифно-квалификационным справочником (например, старший лаборант, техник-химик и т.д.).

10. Требования к технике безопасности. Содержит основные положения по обеспечению безопасности труда обслуживающего персонала и операторов.

11. Периодический контроль правильности выполнения измерений. Содержит методы проверки эффективности и разделительной способности хроматографической колонки и стабильности поправочных (градуировочных) коэффициентов чувствительности хроматографа к анализируемым компонентам.

11.1. Эффективность. Проверяется, например, один раз в месяц и оценивается числом теоретических тарелок N по одному из компонентов смеси:

$$N_i = 5,545 \left(\frac{l_{R_i}}{W_{h_i}} \right). \quad (1)$$

11.2. Разделительная способность R_s . Проверяется, например, один раз в месяц и рассчитывается по уравнению:

$$R_s = \frac{l_{R_2} - l_{R_1}}{W_{h_2} + W_{h_1}}, \quad (2)$$

где l_{R_2} , l_{R_1} — расстояние удерживания азота и кислорода; W_{h_2} , W_{h_1} — ширина хроматографического пика, измеренная на середине высоты.

11.3. Поправочный (градуировочный) коэффициент чувствительности хроматографа к анализируемым компонентам K_i . Определяется, например, один раз в шесть месяцев.

K_i определяют методом наименьших квадратов по анализу не менее пяти градуировочных смесей разного состава или смеси одного состава, но для не менее пяти разных фиксированных объемов доз (см. работу № 2-1):

$$K_i = \frac{\sum_{j=1}^5 C_{i,j} \bar{y}_{i,j}}{\sum_{j=1}^5 \bar{y}_{i,j}^2}. \quad (3)$$

Каждую смесь или анализ на каждой дозе проводят n раз ($n \geq 10$) и определяют среднее значение хроматографического сигнала $\bar{y}_{i,j}$ (высоты или площади пика).

Дисперсию градуировочного коэффициента определяют по уравнению

$$S_{K_i}^2 = \frac{\delta_i^2}{\sum_{j=1}^5 \bar{y}_{i,j}^2} \cdot \frac{5}{(5-1)}, \quad (4)$$

где δ_i^2 - остаточная сумма квадратов.

$$\delta_i^2 = \sum_{j=1}^5 (C_{i,j} - K_i \bar{y}_{i,j})^2, \quad (5)$$

где $C_{i,j}$ - концентрация на входе в хроматограф; $K_i \bar{y}_{i,j}$ - значение концентрации на выходе хроматографа.

Общую погрешность измерения K_i определяют при доверительной вероятности $P=0,95$ по уравнению

$$\Delta_{K_i} = 2 \sqrt{\left(\frac{S_{K_i}}{K_i} \right)^2 + \frac{\sum \Theta_{ат}^2}{3}}, \quad (6)$$

где $\Theta_{ат}$ - относительная погрешность аттестации градуировочных смесей (или объемов доз и одной смеси).

11.4. По уравнениям (1)-(3) рассчитывают число теоретических тарелок $N_{i(k)}$, степень разделения $R_{S(k)}$, поправочный коэффициент чувствительности $K_{i(k)}$ и определяют степень отклонения (соответственно A_N , A_R и A_k) полученных значений при периодическом контроле от их значений при аттестации МВХИ, занесенных в свидетельство об аттестации.

$$A_N = \frac{N_{i(ат)} - N_{i(k)}}{N_{i(ат)}} \leq m\delta_N, \quad A_R = \frac{R_{S(ат)} - R_{S(k)}}{R_{S(ат)}} \leq m\delta_R,$$

$$A_k = \frac{K_{i(ат)} - K_{i(k)}}{K_{i(ат)}} \leq m\Delta_k, \quad (7)$$

где индекс (k) относится к измерениям, выполненным при периодическом контроле; индекс (ат) - к измерениям при аттестации МВХИ (занесены в свидетельство об аттестации); m - коэффициент, определяющий правильность измерений (при P=0,95 и n≥10, m≈2,0); δ_N, δ_R и Δ_k - погрешности определения числа теоретических тарелок, степени разделения и градуировочного коэффициента соответственно при аттестации МВХИ.

В случае невыполнения неравенств (7) A≤δm проводят замену колонки и переградуировку хроматографа.

Порядок выполнения работы

1. Градуировка хроматографа

1.1. Анализ градуировочной смеси (сжатый воздух в баллоне с нормированной погрешностью содержания кислорода и азота) проводят на хроматографе «Цвет-500» с детектором по теплопроводности. Колонку длиной 1,0-2,0 м и внутренним диаметром 3 мм заполняют молекулярными ситами СаА или NaX, зернением 0,16-0,2 мм. Температура термостата колонок и термостата детектора 90°C, газ-носитель водород или гелий. Расход газа-носителя 20-30 см³/мин. Ток моста детектора 90 мА. Ввод пробы осуществляют ручным или автоматическим газовым дозатором со сменными калиброванными дозами. Объемы сменных доз: 0,125; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 см³.

1.2. На каждой дозе проводят n≥8 последовательных анализов градуировочной смеси. Измеряют высоту пиков на хроматограммах и рассчитывают среднее значение из n анализов.

Результаты заносят в таблицы 1 и 2.

Результаты анализа кислорода

Объемы доз, см ³	Концентрации и относительная погрешность аттестации кислорода	Количество кислорода в пересчете на дозу 1,0 см ³ , C _i , % об. (входной сигнал)	$\bar{Y}_i$, среднее из n анализов	$\bar{Y}_i^2$	$C_i \bar{Y}_i$	δ_i^2 по (5)
0,125	21,0±0,63	2,6				
0,500		10,5				
1,000		21,0				
1,500		31,5				
2,000		42,0				
Сумма						

Результаты анализа азота

Объемы доз, см ³	Концентрации и относительная погрешность аттестации азота	Количество азота в пересчете на дозу 1,0 см ³ , C _i , % об. (входной сигнал)	$\bar{Y}_i$, среднее из n анализов	$\bar{Y}_i^2$	$C_i \bar{Y}_i$	δ_i^2 по (5)
0,125	77,0±2,31	9,6				
0,500		38,5				
1,000		77,0				
1,500		115,5				
2,000		154,0				
Сумма						

1.3. По формулам (3), (4) и (6) рассчитывают K_i , $S_{K_i}^2$ и Δ_{K_i} . При расчете Δ_{K_i} по (6) $\Theta_{ат}$ вычисляют по формуле:

$$\Theta_{ат} = 1,1 \sqrt{\sum \Theta_{доз}^2 + \Delta_{ат(i)}^2}$$

для кислорода и азота отдельно.

$$\sum \Theta_{доз}^2 = \left(\frac{\Delta_{0,125}}{0,125} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{0,5}}{0,5} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{1,0}}{1,0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{1,5}}{1,5} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{2,0}}{2,0} \right)^2,$$

$$\Delta_{ат(O_2)}^2 = \left(\frac{0,63}{21,0} \right)^2 = 0,0009, \quad \Delta_{ат(N_2)}^2 = \left(\frac{2,31}{77,0} \right)^2 = 0,0009.$$

2. Оценка общей погрешности результата измерений методом абсолютной градуировки

2.1. Согласно уравнениям (2.9) и (2.10) для каждого из компонентов можно записать

$$\Delta_i = 2,0 \sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta_{K_i}}{K_i} \right)^2}{3} + \frac{\sum \Delta_{xp}^2}{3} + S_{\tau_i}^2 \cdot 100},$$

$$\sum \Delta_{xp}^2 = \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P_i}{P_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F_c}{F_c} \right)^2,$$

где $\sum \Delta_{xp}^2$ - сумма квадратов относительных неисключенных систематических погрешностей, связанных с отклонениями параметров хроматографирования от анализа к анализу; $\left(\frac{\Delta T}{T} \right)$ погрешность установки и поддержания температуры термостата и колонки, 5 %; $\left(\frac{\Delta P_i}{P_i} \right)$ - погрешность установки и поддержания давления газа-носителя на входе колонки, 6 %;

$\left(\frac{\Delta F_c}{F_c}\right)$ - погрешность установки и поддержания расхода газа-носителя на выходе колонки, 7 %; S_{r_i} - относительное СКО среднего арифметического значения сигнала i -го компонента.

$$S_{r_i} = \frac{1}{\bar{y}_i} \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n(n-1)}},$$

где $n \geq 8$ последовательных определений y_i на дозе $1,0 \text{ см}^3$.

2.2. Определение эффективности и разделительной способности.

$$N_{(N_2)} = 5,545 \left(\frac{I_{N_2}}{W_{h(N_2)}} \right)^2 - \text{число теоретических тарелок по азоту.}$$

$$R_{S_{1,2}} = \frac{I_{N_2} - I_{O_2}}{W_{h(N_2)} + W_{h(O_2)}} - \text{степень разделения } N_2 \text{ и } O_2.$$

2.3. Результаты расчета занести в таблицу 3.

Таблица 3

Показатели точности измерения по результатам аттестации МВХИ (свидетельство об аттестации)

Анализируемые компоненты	K_i	$S_{K_i}^2$	Δ_{K_i}	Δ_i	Результат измерения $\bar{C}_i = K_i \bar{y}_i$ на дозе $1,0 \text{ см}^3$	$N_{(N_2)}$	$\delta_{N_2}, \%$	$R_{S_{1,2}}$	$\delta_{R_2}, \%$
Кислород									5,0
Азот							5,0		

3. Анализ воздуха рабочей зоны лаборатории хроматографии

3.1. Пробу воздуха для анализа отбирают в специальный пробоотборник и дозируют в хроматограф при объеме дозы $1,0 \text{ см}^3$. Условия анализа соответствуют п. 1.1. Проводят три последовательных анализа. По резуль-

татам этих анализов рассчитывают средние значения концентраций компонентов пробы кислорода и азота по формуле $\bar{C}_i = K_i y_i$.

3.2. При необходимости получения результатов измерения с большей точностью после анализа пробы воздуха по п. 3.1 проводят три последовательных анализа градуировочной смеси (сжатый воздух в баллоне с нормированной погрешностью содержания N_2 и O_2). По результатам анализов по п.п. 3.1 и 3.2 рассчитывают концентрации N_2 и O_2 в воздухе рабочей зоны по формуле:

$$C_i = \frac{\bar{y}_i}{\bar{y}_i^{gp}} C_i^{gp},$$

где $\bar{y}_i$ - среднее значение хроматографического сигнала (высоты или площади пика) компонента в пробе воздуха (п. 3.1) из трех анализов; $\bar{y}_i^{gp}$ - среднее значение хроматографического сигнала компонента в градуировочной смеси из трех анализов (п. 3.2); C_i^{gp} - содержание компонента i в градуировочной смеси.

3.3. Результат измерений выдается в форме $C_i \pm \Delta_i$, %.

4. Отчет по работе составляют по форме МВХИ с обязательным включением разделов 1-11 (см. введение к работе) с расшифровкой операций, приемов и методов конкретно по каждому разделу, обращая внимание на раздел 5 (подготовка адсорбента, колонки, заполнение колонки, ее кондиционирование). Требования к эффективности и разделительной способности колонки формулируют по результатам выполнения п. 2 работы. Результаты измерения и расчетов при выполнении п.п. 1-3 включают в разделы 6-8 и 11 отчета. Раздел 9 формулируют, например, следующим образом: «Измерение содержания кислорода и азота в воздухе рабочей зоны может производиться специалистом с квалификацией не ниже старший лаборант». В разделе 10 указывают, что к проведению измерений могут быть допущены только лица, прошедшие инструктаж по работе со сжатыми, горючими и вредными веществами, а также с электрооборудованием под напряжением до 250 вольт.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Цель работы: определить молярные коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и детектора по теплопроводности (ДТП) для неидентифицированных компонентов анализируемой смеси, принадлежащих к различным классам органических соединений, используя информацию об удерживании компонентов смеси на колонке с неполярной неподвижной фазой и н-алканы в качестве стандартных веществ сравнения. Рассчитать молярные концентрации компонентов смеси методом внутренней нормализации.

Краткое теоретическое введение

В практике количественного газохроматографического анализа часто возникает задача оценить концентрацию одного или нескольких неидентифицированных компонентов исследуемой смеси.

Содержание в смеси одного неидентифицированного компонента можно определить методом контролируемой внутренней нормализации при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов пробы:

$$C_x = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N K_i Q_i}{K_{st} Q_{st}} \cdot r_{st}, \quad (1)$$

где C_x – концентрация неидентифицированного компонента, r_{st} – отношение количества введённого в пробу стандарта к количеству пробы без стандарта, Q_i и Q_{st} – площади пиков i -го идентифицированного компонента пробы и стандарта на хроматограмме, K_i и K_{st} – коэффициенты чувствительности детектора для i -го компонента и стандарта.

Если смесь содержит близкие по своим физико-химическим свойствам вещества, то коэффициенты чувствительности для них можно считать примерно одинаковыми, то есть детектор в первом приближении можно считать равночувствительным (например, пламенно-ионизационный детектор для углеводородов с числом атомов углерода $n_c \geq 11$, когда массовые коэффициенты чувствительности $K_{B_i} \approx 1$).

Используя метод внутренней нормализации без учёта коэффициентов чувствительности детектора, получим:

$$C_i = \frac{Q_i}{\sum_{i=1}^N Q_i}, \quad (2)$$

где C_i и Q_i – концентрация и площадь пика i -го компонента (как идентифицированного, так и неидентифицированного).

Если в смесь введены стандарты, для которых выполняется условие

$$\frac{K_i}{\sqrt{K_{st1} \cdot K_{st2}}} \approx 1,$$

что возможно, когда компоненты смеси и стандарта близки по свойствам, то

$$C_i = y_i \sqrt{\frac{r_{st1} \cdot r_{st2}}{y_{st1} \cdot y_{st2}}}, \quad (3)$$

где C_i – концентрация i -го компонента, y_i , y_{st1} и y_{st2} – хроматографические сигналы для компонента смеси и стандартов ($y=Q$, h или $h \cdot l_R$), r_{st1} и r_{st2} – отношение количества первого и второго стандартов к количеству пробы без стандартов.

Указанные методы нельзя применить при количественном анализе смесей, содержащих несколько неидентифицированных компонентов, принадлежащих к различным классам органических соединений, то есть сильно различающихся по своим физико-химическим свойствам. В этом случае решение поставленной задачи возможно с использованием комплексной хроматографической информации об удерживании i -го компонента смеси на колонке с неполярной неподвижной фазой и чувствительности для него двух универсальных детекторов ДТП и ПИД, выраженной в виде относительного коэффициента чувствительности двух детекторов.

Известно, что

$$J_{\varphi_i} = \frac{\frac{1}{K_i} - \frac{1}{K_z}}{\frac{1}{K_{z+1}} - \frac{1}{K_z}} + z, \quad (4)$$

где $J_{\varphi_i}^{ДТП}$ и $J_{\varphi_i}^{ПИД}$ – индексы чувствительности i -го компонента для ДТП и ПИД; K_z и K_{z+1} – молярные коэффициенты чувствительности соответствующего детектора для двух стандартных веществ сравнения, например, n -алканов с числом углеродных атомов в молекулах z и $z+1$, удовлетво-

ряющих 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.

Из уравнения (4) следует, что ОМЧ и индексы чувствительности связаны между собой следующими уравнениями:

$$\frac{1}{K_i^{ДТП}} = a_1 + b_1 \cdot J_{\psi_i}^{ДТП} \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_i^{ПВД}} = a_2 + b_2 \cdot J_{\psi_i}^{ПВД}, \quad (5)$$

где a_1, b_1 и a_2, b_2 - эмпирические коэффициенты корреляционных уравнений для ДТП и ПВД.

При использовании метода двойного внутреннего стандарта относительный коэффициент чувствительности двух детекторов для i -го компонента смеси может быть вычислен по уравнению:

$$K_{отн.i}^{ДТП/ПВД} = \frac{K_i^{ДТП}}{K_i^{ПВД}} = \left(\frac{Q}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}} \right)^{ПВД} \cdot \left(\frac{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}{Q} \right)^{ДТП} \cdot \sqrt{\frac{(K_1^{ДТП} \cdot K_2^{ДТП})}{(K_1^{ПВД} \cdot K_2^{ПВД})}} \quad (6)$$

где $\left(\frac{Q}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}} \right)^{ПВД}$ и $\left(\frac{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}{Q} \right)^{ДТП}$ - средние из n измерений значения интерполяционных хроматографических сигналов ПВД и ДТП; $K_i^{ДТП}$, $K_i^{ПВД}$, $K_1^{ДТП}$, $K_1^{ПВД}$, $K_2^{ДТП}$, $K_2^{ПВД}$ - мольные коэффициенты чувствительности детекторов (ДТП и ПВД) для i -го компонента и стандартов 1 и 2.

Подставляя значения ОМЧ детекторов ДТП и ПВД из (5) в уравнение (6), получим линейную зависимость между индексами чувствительности исследуемого i -го компонента для ДТП и ПВД:

$$J_{\psi_i}^{ПВД} = K_{отн.i}^{ДТП/ПВД} \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot J_{\psi_i}^{ДТП} + K_{отн.i}^{ДТП/ПВД} \cdot \frac{a_1}{b_2} - \frac{a_2}{b_2}, \quad (7)$$

где $K_{отн.i}^{ДТП/ПВД}$ определяется согласно уравнению (6) по результатам хроматографирования исследуемой смеси.

Уравнение (7) содержит две неизвестные величины - индексы чувствительности $J_{\psi_i}^{ПВД}$ и $J_{\psi_i}^{ДТП}$, поэтому 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 описанные 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 $(J_i - J_{q_i}^{дтп})$ и $(J_i - J_{q_i}^{пид})$ равны нулю или больше нуля);

2. Индекс чувствительности ПИД пропорционален эффективному углеродному числу ЭУЧ или количеству углеродных атомов в молекулах исследуемых веществ, ответственных за формирование сигнала детектора. Для углеводов ЭУЧ = n_c , а для неуглеводов ЭУЧ < n_c (n_c - число атомов углерода в молекуле);

3. Индекс удерживания J_i и индексы чувствительности $J_{q_i}^{дтп}$ и $J_{q_i}^{пид}$ характеризуют i -ое 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 $\Delta J_q = 1$).

Порядок выполнения работы

1. Работу проводят на хроматографе «Цвет-500» с последовательно соединёнными детекторами ДТП и ПИД. Используют металлическую колонку с размерами 100×0,3 см, заполненную хроматоном N-AW с 15% масс. полидиметилсилоксана ПМС-1000 или ПМС-100. Температура термостата колонок 120°C. Ток ДТП - 90 мА. Объём вводимой пробы не более 0,5 мкл. Объёмная скорость газа-носителя (азота) на выходе колонки 15 см³/мин.

2. Готовят анализируемую смесь, содержащую N компонентов.

3. Хроматографируют анализируемую смесь и n -алканы, подобранные таким образом, чтобы можно было определить линейные индексы удерживания компонентов анализируемой смеси по уравнению:

$$J_i = \frac{t_{R_i} - t_{R_z}}{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}} + z. \quad (8)$$

4. В смесь добавляют два стандарта (n -алканы), элюирующихся до первого и после последнего компонента анализируемой смеси. Смесь со

стандартами хроматографируют не менее 8 раз и определяют средние значения отношения площадей пиков компонентов пробы и стандартов

$$\left(\frac{\bar{Q}_i}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}\right)^{ДТП} \text{ и } \left(\frac{\bar{Q}_i}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}}\right)^{ПВД}$$

5. На основании экспериментальных данных по уравнению (6) рассчитывают относительный коэффициент чувствительности двух детекторов $K_{отн.i}^{ДТП/ПВД}$ для каждого компонента анализируемой смеси (значения $K_1^{ДТП}$, $K_1^{ПВД}$, $K_2^{ДТП}$ и $K_2^{ПВД}$ берут из таблицы 9 Приложения).

6. Используя данные Приложения и учитывая, что для n-алканов $J_q = z$, методом наименьших квадратов определяют коэффициенты a_1 , b_1 и a_2 , b_2 в уравнениях (5). Значения $K_z^{ДТП}$ и $K_z^{ПВД}$ можно определить также, анализируя бинарные смеси известных количеств n-алканов с бензолом.

7. Для определения $J_{q_i}^{ДТП}$ и $J_{q_i}^{ПВД}$ используют метод подбора.

7.1. По уравнению (7) вычисляют $J_{q_i}^{ПВД}$, подставляя вместо $J_{q_i}^{ДТП}$ сначала J_i , затем $J_i - 1$, $J_i - 2$ и т.д., пока не будет выполнено условие $J_{q_i}^{ПВД} \leq J_{q_i}$ (это т.н. первые крайние значения индексов чувствительности).

7.2. Полученные в п.7.1 индексы чувствительности $J_{q_i}^{ПВД}$ и $J_{q_i}^{ДТП}$ уменьшают на единицу. Вычисляют расчётное значение относительного коэффициента чувствительности двух детекторов

$$K_{отн.i}^{расч.} = \frac{a_2 + b_2 J_{q_i}^{ПВД}}{a_1 + b_1 J_{q_i}^{ДТП}} \quad (9)$$

и сравнивают его с экспериментальным значением $K_{отн.i}^{ДТП/ПВД}$, вычисляя относительное отклонение:

$$\delta_1 = \frac{|K_{отн.i}^{ДТП/ПВД} - K_{отн.i}^{расч.}|}{K_{отн.i}^{ДТП/ПВД}} \quad (10)$$

7.3. Полученные в п. 7.1 индексы чувствительности увеличивают на единицу. По аналогии с п. 7.2. вычисляют $K_{отн.i}^{расч.}$ и относительное отклонение δ_2 .

7.4. Вторые крайние значения индексов чувствительности выбирают по п. 7.2. (если $\delta_1 < \delta_2$) или по п. 7.3. (если $\delta_1 > \delta_2$).

7.5. Окончательно $J_{\chi_i}^{ДТП}$ и $J_{\chi_i}^{ПВД}$ определяют как средние геометрические соответствующих первого и второго крайних значений.

8. Мольные коэффициенты чувствительности ДТП и ПВД определяют по уравнениям (5), используя найденные в п.7 индексы чувствительности $J_{\chi_i}^{ДТП}$ и $J_{\chi_i}^{ПВД}$.

9. Мольные концентрации компонентов анализируемой смеси определяют отдельно для каждого детектора методом внутренней нормализации, используя значения площадей пиков и мольных коэффициентов чувствительности (по п.8):

$$C_i^{дтп} = \frac{K_i^{дтп} \cdot Q_i^{дтп}}{\sum_{i=1}^N K_i^{дтп} \cdot Q_i^{дтп}},$$

$$\overline{C}_i^{дтп} = \frac{\sum_i^n C_i^{дтп}}{n}$$

(12)

$$C_i^{пвд} = \frac{K_i^{пвд} \cdot Q_i^{пвд}}{\sum_{i=1}^N K_i^{пвд} \cdot Q_i^{пвд}}.$$

$$\overline{C}_i^{пвд} = \frac{\sum_i^n C_i^{пвд}}{n}$$

(13)

10. Мольные концентрации, полученные в п.9, сравнивают между собой и с истинным содержанием компонентов в анализируемой смеси.

Экспериментальные данные и результаты расчётов заносят в таблицы 1-3.

Компонент анализируемой смеси	Линейный индекс удерживания, J_i	Относительный коэффициент чувствительности двух детекторов $K_{отн.i}^{ДТП ПИД}$	Отношение площадей пиков	
			$(\frac{\bar{Q}_i}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}})^{ДТП}$	$(\frac{\bar{Q}_i}{\sqrt{Q_1 \cdot Q_2}})^{ПИД}$
1				
2				
...				
N				

Таблицы

Компонент анализируемой смеси	Индекс чувствительности ДТП, $J_{q_i}^{ДТП}$	Мольный коэффициент чувствительности, $K_i^{ДТП}$	Мольная концентрация компонента $\bar{C}_i^{ДТП}$ % мольн.
1			
2			
...			
N			

Таблицы

Компонент анализируемой смеси	Индекс чувствительности ПИД, $J_{q_i}^{ПИД}$	Мольный коэффициент чувствительности, $K_i^{ПИД}$	Мольная концентрация компонента $\bar{C}_i^{ПИД}$ % мольн.
1			
2			
...			
N			

РАЗДЕЛ 3. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Неаналитическую хроматографию следует определять как вариант хроматографии, связанный с изучением физико-химических свойств индивидуальных веществ или смесей веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основе параметров хроматографических зон*. Физико-химические применения газовой хроматографии связаны с возможностью исследования:

- предельно разбавленных растворов летучих соединений в нелетучих изотропных и анизотропных (жидкокристаллических) растворителях;

- бинарных и многокомпонентных растворов при конечных концентрациях компонентов;

- структуры и свойств полимеров, растворов полимеров, коллоидных систем, смесей на их основе;

- химии поверхности твердых тел (адсорбентов, катализаторов и др.); адсорбции на границе газ - твердое тело;

- физических свойств газообразных веществ и смесей газов, используемых в качестве подвижных фаз и т.д.

Неаналитическая газовая хроматография, используемая для исследования структуры и свойств нелетучих систем (полимеров, коллоидных систем, жидких кристаллов, адсорбентов, катализаторов и др.) называется обращенной газовой хроматографией**. В этом варианте газовой хроматографии исследуемые системы используются как неподвижные фазы, а в качестве сорбатов применяют тестовые летучие вещества, сорбционные взаимодействия которых с исследуемой неподвижной фазой существенно зависят от ее химического состава, фазового состояния и структуры.

Применение газовой хроматографии для изучения физико-химических свойств различных систем имеет ряд преимуществ, таких, как простота используемой аппаратуры, малая продолжительность эксперимента, возможность исследования малых количеств веществ, отсутствие необходимости предварительной очистки сорбатов (поскольку примеси отделяются от исследуемого сорбата в процессе его движения вдоль сорбционного слоя и практически не влияют на время его удерживания), достаточная точность при правильной постановке эксперимента и трактовке полученных результатов.

* Вигдергауз М.С. Хроматография как метод химии растворов. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1994. С. 5.

** Хроматография. Основные понятия. Терминология / Под ред. В.А. Даванкова. Сер. «Сборники научно-нормативной терминологии». Вып. 114. М.: Комитет научной терминологии РАН, 1997.

Физико-химическое применение газовой хроматографии для изучения термодинамики сорбционных процессов основано на определении удельного объема удерживания V_g^T сорбата, предложенного Литтлвудом и сотр.*:

$$V_g^T = \frac{V_N}{W_s} = \frac{(V_R - V_M) \cdot j_3^2}{W_s} = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_c \cdot j_3^2}{W_s}, \quad (3.1)$$

где коэффициент Джеймса и Мартина j_3^2 представляет собой фактор коррекции газовой подвижной фазы на сжимаемость (обозначения других величин см. раздел 1).

В газовой хроматографии наличие градиента давления вдоль оси колонки приводит к тому, что локальная скорость газа-носителя из-за сжимаемости газовой подвижной фазы увеличивается по направлению к концу колонки и достигает значения F_c на выходе колонки. Следовательно, для того, чтобы определяемые в газохроматографическом эксперименте характеристики удерживания сорбата (объемы удерживания) были связаны с истинными термодинамическими константами межфазного распределения, необходимо усреднять давление и скорость подвижной фазы в колонке. Усреднение этих величин можно проводить как по длине колонки, так и по времени пребывания несорбирующегося вещества в колонке. Можно показать (с помощью формулы для интегрального усреднения функции на отрезке), что среднее (по длине колонки L) давление $\bar{P}$ и средняя (по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества) объемная скорость газа-носителя $\bar{F}_t$ устанавливаются в одном и том же сечении колонки**, причем усреднение проводится с помощью фактора j_3^2 в случае, если газовая подвижная фаза идеальна:

$$\bar{P} = P_0 / j_3^2, \quad (3.2)$$

$$\bar{F}_t = F_c \cdot j_3^2, \quad (3.3)$$

и средняя скорость газа-носителя

$$\bar{u}_t = u_0 \cdot j_3^2 = \frac{L}{t_M}, \quad (3.4)$$

*Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T. // J. Chem. Soc., 1955. № 5. P. 1480-1489.

**Davankov B.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu. I. // Chromatographia. 1999. V.49. №7/8. P.449-453.

где u_0 - линейная скорость на выходе колонки, t_M - время удерживания несорбирующегося вещества.

Если бы газовая фаза была несжимаемой, то такое же значение времени удерживания сорбата t_R , что и в случае сжимаемой газовой фазы, получилось бы при объемной скорости $\bar{F}_l$ в любом сечении колонки.

Таким образом, умножение измеряемых на выходе из колонки объемов (V_R , V_M) на фактор j_3^2 отвечает приведению объемов удерживания к среднему давлению в колонке $\bar{P}$ (при усреднении давления по длине колонки). Рассчитываемая таким путем величина V_g^T в условиях равновесной (идеальной) хроматографии с газовой идеальной сжимаемой подвижной фазой оказывается прямо связанной с константой распределения сорбата между подвижной и неподвижной фазами и должна быть независимой от режима движения подвижной фазы по колонке (в определенных пределах).

Статическая константа распределения вещества между газовой и жидкой фазами определяется как отношение равновесных концентраций в обеих фазах:

$$K_c = \frac{C_L}{C_G}, \quad (3.5)$$

где C_L и C_G - равновесные концентрации (моль/см³ или г/см³) сорбата в жидкой и газовой фазах соответственно.

Присутствие газообразного инертного и малосорбирующегося третьего компонента (газа-носителя) при невысоких значениях его давления в системе мало влияет на значение K_c .

Вместо уравнения (3.5) можно записать:

$$K_c = \frac{n_L}{n_G} \cdot \frac{V_G}{V_L}, \quad (3.6)$$

где n_G и n_L - количества перераспределяемого компонента (сорбата) в жидкой и газовой фазах, V_G и V_L - объемы газовой и жидкой фаз в колонке.

Перейдем к динамическому хроматографическому процессу. Если принять, что равновесие между газовой подвижной и жидкой неподвижной фазами устанавливается мгновенно в любой точке системы, а константа распределения не зависит от давления и концентрации сорбата C_G (область линейной изотермы сорбции), то отношение количеств перераспределяемого вещества в фазах при равновесии соответствует отношению времен пребывания молекул сорбата в сорбированном и несорбированном состояниях. В динамических условиях это отношение равно фактору

удерживания:

$$k = \frac{n_L}{n_G} = \frac{t_R - t_M}{t_M}. \quad (3.7)$$

Тогда

$$K_c = \frac{t_R - t_M}{t_M} \cdot \frac{V_G}{V_L} = k \cdot \frac{V_G}{V_L}. \quad (3.8)$$

Газовый объем колонки $V_G = LA_G$, где A_G - свободное сечение колонки. Выразим V_G через измеряемую в реальном эксперименте скорость газаносителя на выходе из колонки F_c (при давлении P_0 и температуре колонки T_c). Умножая левую и правую части уравнения (3.4) на A_G , получим

$$\bar{F}_t = F_c \cdot j_3^2 = \frac{LA_G}{t_M}, \quad (3.9)$$

откуда

$$t_M = \frac{LA_G}{F_c \cdot j_3^2} = \frac{V_G}{F_c \cdot j_3^2}. \quad (3.10)$$

С учетом (3.3), (3.8) и (3.10) получим:

$$K_c = \frac{(t_R - t_M)}{V_L} \cdot F_c \cdot j_3^2 = \frac{t_R - t_M}{V_L} \cdot \bar{F}_t. \quad (3.11)$$

Умножая числитель и знаменатель в выражении (3.11) на плотность неподвижной жидкой фазы ρ_L при температуре колонки и учитывая уравнения (1.5) и (1.8), получим:

$$K_c = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_c \cdot j_3^2 \cdot \rho_L}{\rho_L V_L} = \frac{(t_R - t_M) F_c \cdot j_3^2}{W_L} \rho_L = \frac{V_N}{V_L} = \frac{V_N}{W_L} \rho_L = V_g^T \cdot \rho_L \quad (3.12)$$

где W_L - масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

Таким образом, в идеальной газо-жидкостной хроматографии удельный объем удерживания вещества связан только с растворением в пленке неподвижной жидкой фазы, нанесенной на поверхность широкопористого твердого носителя. В этом случае чистый объем удерживания.

$$V_N = K_c V_L \quad (3.13)$$

В реальном хроматографическом эксперименте необходимо учитывать вклады адсорбции хроматографируемого вещества на различных межфазных границах в величину удерживания*:

$$V_N = K_c V_L + K_{GL} A_{GL} + K_{GS} A_{GS} + K_c K_{LS} A_{LS}, \quad (3.14)$$

где K_{GL} , K_{GS} , K_{LS} и A_{GL} , A_{GS} , A_{LS} - константы адсорбции (гиббсовской) на поверхностях раздела газ-жидкость, газ-твердый носитель, жидкость-твердый носитель; A_{GL} , A_{GS} , A_{LS} - величины соответствующих поверхностей в колонке.

Подробное рассмотрение роли адсорбции на межфазных границах в газо-жидкостной хроматографии дано в работе*. При использовании жидкокристаллических неподвижных фаз влияние твердого носителя на величину удерживания и селективность колонок связано не только с адсорбцией, но и с ориентирующим действием твердой фазы на прилегающую пленку жидкого кристалла**.

Уравнение (3.12) устанавливает связь между термодинамической константой межфазного распределения K_c и сформулированной Литтлвудом величиной удельного объема удерживания V_g^T . Величина V_g^T может рассматриваться как отнесенный к единице массы неподвижной жидкой фазы в колонке объем газа-носителя, протекающего за время $(t_R - t_M)$ через сечение колонки, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление газа-носителя $\bar{P}$ и среднее (по времени) значение объемной скорости газа-носителя $\bar{F}_1$.

Не экстраполированное к нулевому давлению в колонке значение V_g^T , определяемое в единичном хроматографическом эксперименте, осложнено влиянием общего давления в колонке на процесс межфазового распределения сорбата как в условиях идеальной газовой фазы, так и реальной. В диапазоне очень высокого давления имеет место также взаимодействие подвижной и неподвижной фаз, которое проявляется в увеличении их взаимной растворимости.

Для того, чтобы из данных по газохроматографическому удерживанию определить значение константы распределения K_c , не осложненное влиянием третьего компонента (газа-носителя), необходимо использовать значение V_g^T , экстраполированное к нулевому давлению в колонке, т.е.

* Березкин В.Г. Газожидкотвердофазная хроматография. М.: Химия, 1986.

** Онучак Л.А., Вигдергауз М.С., Федосова Е.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 843-847.

$V_{g,(\bar{P} \rightarrow 0)}^T$. Эта величина определяется из графика зависимости экспериментального значения V_g^T от среднего давления $\bar{P}$ в колонке. Прецезионные измерения предусматривают проведение этой процедуры с несколькими газами-носителями.

Если газовая фаза над раствором идеальна, то давление пара сорбата можно выразить как

$$p_i = \gamma_i^\infty x_i p_i^0, \quad (3.15)$$

где p_i^0 - давление насыщенного пара, x_i - молярная доля растворенного вещества (сорбата) в жидком растворе, γ_i^∞ - коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе (симметричная система отсчета стандартного состояния: $\gamma_i \rightarrow 1$, при $x_i \rightarrow 1$ как для сорбата, так и неподвижной жидкой фазы).

Переходя от молярной доли к молярной концентрации, можно показать*, что отношение концентраций в жидкой и газовой фазе равно:

$$K_c = \frac{C_L}{C_G} = \frac{\rho_L R T_c}{\gamma_i^\infty M_L p_i^0}, \quad (3.16)$$

где M_L - молекулярная масса неподвижной фазы.

С учетом уравнения (3.12), можно получить связь удерживаемого объема с коэффициентом активности и давлением насыщенного пара хроматографируемого вещества:

$$V_{g,\bar{P}}^T = \frac{R T_c}{\gamma_{i,\bar{P}}^\infty p_i^0 M_L}, \quad (3.17)$$

где индекс $\bar{P}$ указывает на то, что удельный объем удерживания определен при среднем давлении в колонке $\bar{P}$.

Уравнение (3.17) является основой для расчета коэффициента активности из данных по газохроматографическому удерживанию вещества.

В физической химии растворов и инженерной практике для описания фазового равновесия в многокомпонентных системах часто используют константу Генри (не путать с константой Генри $K_{1,c}$ адсорбционного равновесия):

* Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 127.

$$K_n = \left(\frac{p_i}{x_i} \right)_{x_i \rightarrow 0}. \quad (3.18)$$

С использованием уравнений (3.15) и (3.17) для величины константы Генри можно получить:

$$K_n = \frac{RT_c}{V_{g,\bar{P}}^T M_L} \quad (3.19)$$

или с учетом (3.15) и (3.18)

$$K_n = \gamma_{i,\bar{P}}^\infty p_i^0. \quad (3.20)$$

В отечественной хроматографической литературе величину, обратную константе Генри, называют мольным удерживанием*. Если K_n и p_i^0 выражены в атм, то

$$V_{MM} = \frac{1}{K_n} = \frac{1}{\gamma_{i,\bar{P}}^\infty p_i^0}. \quad (3.21)$$

Рассматривая течение реального газа через хроматографическую колонку при умеренных давлениях и учитывая термодинамическое соотношение для константы распределения K_c в хроматографической системе, Эверетт** предложил уравнение, которое связывает определяемую из результатов хроматографического эксперимента константу распределения $\left(K_{c,\bar{P}} = V_{g,\bar{P}}^T \rho_L \right)$ с физико-химическими характеристиками сорбата, подвижной и неподвижной фазы:

$$K_{c(\bar{P})} = \frac{RT_c \rho_L}{\gamma_i^\infty(T_c, 0) p_i^0 M_L} \cdot \exp \left[\frac{\bar{V}_{i,L}^0 - B_{ii}}{RT_c} p_i^0 \right] \exp \left[\frac{2B_{iM} - \bar{V}_i^\infty}{RT_c} \bar{P}_i \right], \quad (3.22)$$

где $\gamma_i^\infty(T_c, 0)$ - скорректированный (гипотетический) коэффициент активности, соответствующий нулевому давлению в колонке, T_c - температура колонки, p_i^0 - давление насыщенного пара вещества (сорбата) при темпе-

* Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 286; Вигдергауз М.С. Хроматография как метод химии растворов. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1994. С. 41.

** Everett D.H.//Trans. Faraday Soc. 1965.V.61. P. 1637-1645.

ратуре T_c , $\bar{V}_{i,L}^0$ - молярный объем чистого жидкого сорбата при температуре T_c , $\bar{V}_i^\infty$ - парциальный молярный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной фазе при T_c , B_{ii} , B_{iM} - вторые вириальные коэффициенты в уравнении газового состояния, учитывающие парные взаимодействия "сорбат-сорбат", "сорбат-газ-носитель" соответственно, $\bar{P}_i$ - среднее давление в колонке (усредненное по времени пребывания сорбата в колонке):

$$\bar{P}_i = \frac{P_0}{j_4^3}, \quad (3.23)$$

где

$$j_4^3 = \frac{4}{3} \cdot \frac{(P_i / P_0)^3 - 1}{(P_i / P_0)^4 - 1}. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.22) дано также в работе*. Оно применимо для ограниченного диапазона умеренных давлений, при которых для реальной бинарной газовой фазы справедливо уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом. Уравнение (3.22) используется в основном для расчета $\gamma_i^\infty(T_c, 0)$ из результатов хроматографического эксперимента.

Значения вириальных коэффициентов могут быть взяты из литературы, либо рассчитаны по известным соотношениям (см. работу № 3-5), значение P_i^0 определяется с помощью таблиц или рассчитывается по уравнению Антуана и другими методами.

Экспоненциальные члены уравнения (3.22) учитывают влияние общего давления в колонке на давление насыщенного пара сорбата.

Численное значение первого экспоненциального сомножителя в уравнении (3.15) определяется природой сорбата (и температурой колонки T_c) и не зависит от среднего давления $\bar{P}_i$. Вклад второго экспоненциального сомножителя в определяемую величину $K_{c(\bar{P})}$, напротив, с ростом $\bar{P}_i$ увеличивается.

Термодинамическая интерпретация относительных и интерполяционных величин удерживания в газо-жидкостной хроматографии подробно дана в работе**.

Способы получения термодинамических характеристик адсорбции из хроматографических измерений описаны в работе***.

* Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть I. М.: Мир, 1991. С.87.

** Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1993. С.114-120.

*** Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПРИ МАЛЫХ ЗАПОЛНЕНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ

Цель работы: методом газо-адсорбционной хроматографии определить термодинамические характеристики адсорбции (константу Генри адсорбционного равновесия и теплоту адсорбции) при близких к нулевому заполнениях поверхности.

Краткое теоретическое введение

Одним из основных физико-химических применений газовой хроматографии является возможность определения термодинамических характеристик адсорбции при малых заполнениях поверхности. Эти характеристики можно рассчитать непосредственно из хроматограмм при работе в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Для этого необходимо использовать непористые или широкопористые адсорбенты, небольшие скорости газа-носителя, малые пробы анализируемого вещества.

Для линейного участка изотермы адсорбции (область Генри)

$$\lim_{C_G \rightarrow 0} \left(\frac{d\Gamma}{dC_G} \right) = K_{1,c}, \quad (1)$$

где $K_{1,c}$ представляет собой предельный (при $C_G \rightarrow 0$) наклон изотермы адсорбции (зависимости гиббсовской адсорбции Γ , моль/м², от концентрации адсорбата в газовой фазе, C_G , моль/м³), то есть константу Генри адсорбционного равновесия. Индекс 1 обозначает предельно малые величины Γ и C_G . Константа Генри $K_{1,c}$ характеризует межмолекулярные взаимодействия (притяжение) адсорбат-адсорбент.

В условиях линейной равновесной хроматографии удельный удерживаемый объем вещества V_S^T , отнесенный к единице площади поверхности адсорбента $A_S = W_a \cdot S_{уд}$, представляет собой константу Генри адсорбционного равновесия при малых заполнениях поверхности:

$$\lim_{C_G \rightarrow 0} V_S^T = \lim_{C_G \rightarrow 0} \left(\frac{d\Gamma}{dC_G} \right) = K_{1,c}, \quad (2)$$

$$V_S^T = \frac{(V_R - V_M) \cdot j_3^2}{W_a \cdot S_{уд}}, \quad (3)$$

где W_a — масса адсорбента в колонке, г, $S_{уд}$ — его удельная поверхность, m^2/g .

Следующей термодинамической величиной, характеризующей межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент, является дифференциальная молярная теплота адсорбции $\bar{Q}_{a,1}$ при малых заполнениях поверхности (при $\Gamma \rightarrow 0$). Дифференциальная молярная теплота адсорбции равна (по модулю) дифференциальному изменению внутренней энергии при адсорбции*:

$$\bar{Q}_{a,1} = -\Delta\bar{U}_1, \quad (4)$$

причем

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{\Delta\bar{U}_1}{RT^2}. \quad (5)$$

Интегрирование этого уравнения при пренебрежении зависимостью $\Delta\bar{U}_1$ от T дает:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta\bar{U}_1}{RT} + C, \quad (6)$$

где значения $\Delta\bar{U}_1$ и константы интегрирования C не зависят от Γ .

В соответствии с уравнениями (4-6) теплота адсорбции ($\bar{Q}_{a,1} > 0$) пропорциональна тангенсу угла наклона зависимости $\ln K_1$ от $1/T$:

$$\bar{Q}_{a,1} = \frac{d \ln K_1}{d(1/T)} \cdot R = -\Delta\bar{U}_1. \quad (7)$$

* Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. С. 153.

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку длиной 0,75-1,0 м и внутренним диаметром 2-3 мм, заполненную графитированной термической сажей (ГТС) или другим непористым или широкопористым адсорбентом с известными значениями удельной поверхности и массы в колонке.

В качестве исследуемых веществ берут бензол или толуол. Температура колонки варьируется от 100 до 150°C, температура испарителя от 150 до 200°C (на 50°C выше температуры колонки). Объем пробы жидкого адсорбата не более 0,2-0,3 мкл.

2. Выводят хроматограф на постоянный режим работы (изотермический), измеряют температуру колонки T_c , избыточное давление ΔP на входе в колонку, атмосферное давление P_a , температуру окружающей среды T_a , объемную скорость газа-носителя (процедуру определения объемной скорости см. пп. 2, 3 работы № 1-4). Объемная скорость F_c не должна превышать 15-20 см³/мин.

3. Определяют время удерживания несорбирующегося вещества t_M по временам удерживания последовательных гомологов *n*-алканов (см. работу № 1-3).

4. Исследуемое вещество хроматографируют при различных объемах пробы и определяют его время удерживания t_R , не зависящее от объема пробы. Необходимым условием соответствия V_S^T константе Генри K_1 является независимость значения t_R от величины пробы и симметричная форма хроматографических пиков вещества.

5. Рассчитывают чистый объем удерживания V_N вещества по уравнению (5) (см. работу № 1-4).

6. Удельный объем удерживания на единицу поверхности адсорбента вычисляют по формуле

$$K_{1,c} = V_S^T = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{уд}}. \quad (8)$$

Размерность V_S^T - см³/м².

7. Для расчета дифференциальной мольной теплоты адсорбции $\bar{Q}_{a,1}$ операции по пп. 2-6 повторяют при нескольких (не менее 5) температурах колонки через 5-7°C.

8. Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу.

Температура колонки, T_c , К	$1/T_c$	t_R , с	t_M , с	j_3^2	$K_{1,c}$	$\ln K_{1,c}$

9. Строят график зависимости $\ln K_1$ от $1/T$. Тангенс угла наклона $\frac{d \ln K_{1,c}}{d(1/T)}$ этой зависимости равен $\bar{Q}_{a,1}/R$ (уравнение 7).

Примечания

1. При исследовании температурной зависимости удельного удерживаемого объема вещества определение объемной скорости газа-носителя в колонке при разных температурах колонки упрощается, если использовать метод «холодной градуировки» колонки, предложенной в работе Л.А.Онучак, Ю.И.Арутюнова, С.Ю.Кудряшова (Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1724-1727).

2. В том случае, если удельная поверхность адсорбента неизвестна, значение $\bar{Q}_{a,1}$ можно вычислить на основании зависимости $\ln V_N$ от $1/T$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ МЕТОДОМ ГАЗО-АДсорбЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: изучить адсорбцию органических соединений из газовой фазы на поверхности широкопористых и непористых адсорбентов при различных заполнениях поверхности и построить изотермы адсорбции.

Краткое теоретическое введение

Если удельная поверхность адсорбента неизвестна, то величину адсорбции можно определять как количество адсорбированного вещества (в молях), приходящееся на 1 грамм адсорбента (a , моль/г).

При малых концентрациях (давлениях) адсорбата в газовой фазе справедливо уравнение Генри для изотермы адсорбции:

$$a = K_{a,p} \cdot p, \quad (1)$$

где $K_{a,p}$ - константа Генри (индексы «а» и «р» означают, что адсорбция выражена в моль/г, а концентрация адсорбата в газовой фазе - через его парциальное давление).

Если учесть, что число мест на поверхности (активных центров), на которых могут адсорбироваться молекулы, ограничено, причем имеет место локализованная адсорбция (сильные взаимодействия адсорбат-адсорбент) при отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами, то изотерма адсорбции описывается уравнением Лэнгмюра:

$$a = \frac{a_M \cdot K_{\Theta,p} \cdot p}{1 + K_{\Theta,p} \cdot p}, \quad (2)$$

где a_M - величина адсорбции, соответствующая плотному заполнению поверхности монослоем молекул адсорбата, $K_{\Theta,p}$ - константа уравнения Лэнгмюра, характеризующая межмолекулярное взаимодействие (притяжение) адсорбат-адсорбент.

При $p \rightarrow 0$ $K_{\Theta,p} \cdot p \ll 1$, поэтому $a \approx a_M \cdot K_{\Theta,p} \cdot p$, т.е. изотерма Лэнгмюра переходит в изотерму Генри, причем $K_{\Theta,p} = \frac{K_{a,p}}{a_M}$. Если $K_{\Theta,p} \cdot p \gg 1$, то $a \approx a_M$.

Таким образом, вначале адсорбция растет пропорционально давлению, за-

тем этот рост замедляется, наконец (при достаточно высоких давлениях) наступает насыщение поверхности молекулами адсорбата (рис. 1).

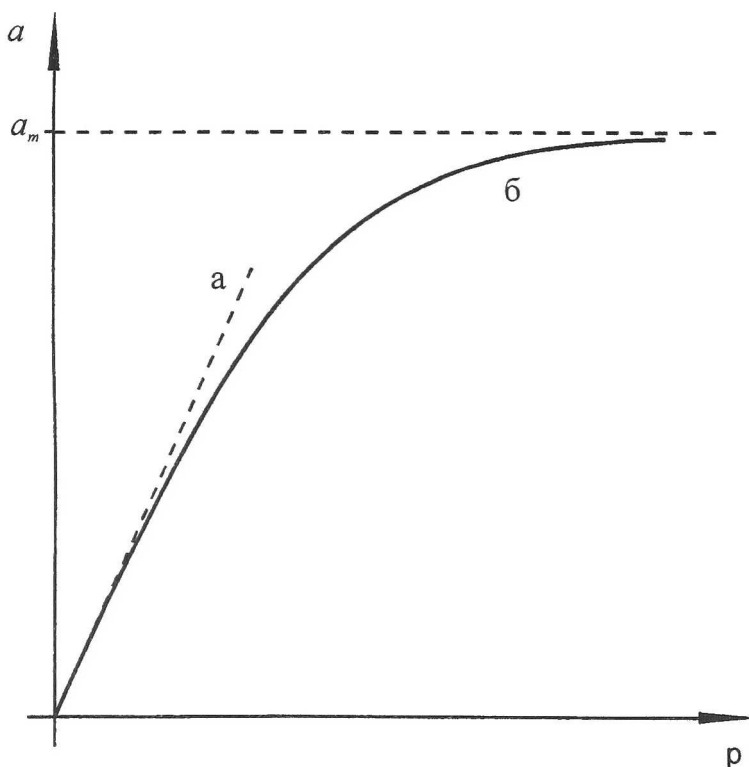


Рис. 1. Изотермы адсорбции Генри (а) и Лэнгмюра (б)

При дальнейшем повышении давления (при приближении p к давлению насыщенного пара жидкого адсорбата p^0) снова наблюдается рост адсорбции, адсорбционный слой при этом утолщается (полимолекулярная адсорбция), а изотерма адсорбции проходит точку перегиба (рис. 2). Простейшее уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции можно получить, пренебрегая взаимодействиями молекул адсорбата в адсорбционном слое вдоль поверхности адсорбента и рассматривая образование на поверхности комплексов из 2, 3, 4 и т.д. молекул адсорбата (т.н. уравнение Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ)):

$$a = \frac{a_M \cdot C \cdot p/p^0}{(1 - p/p^0) [1 + (C - 1)p/p^0]}, \quad (3)$$

где $C = \frac{K_{\Theta,p}}{K_L}$ - константа уравнения БЭТ, K_L - константа равновесия насыщенный пар-жидкость (константа конденсации). При $p \ll p^0$ и $C \gg 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра.

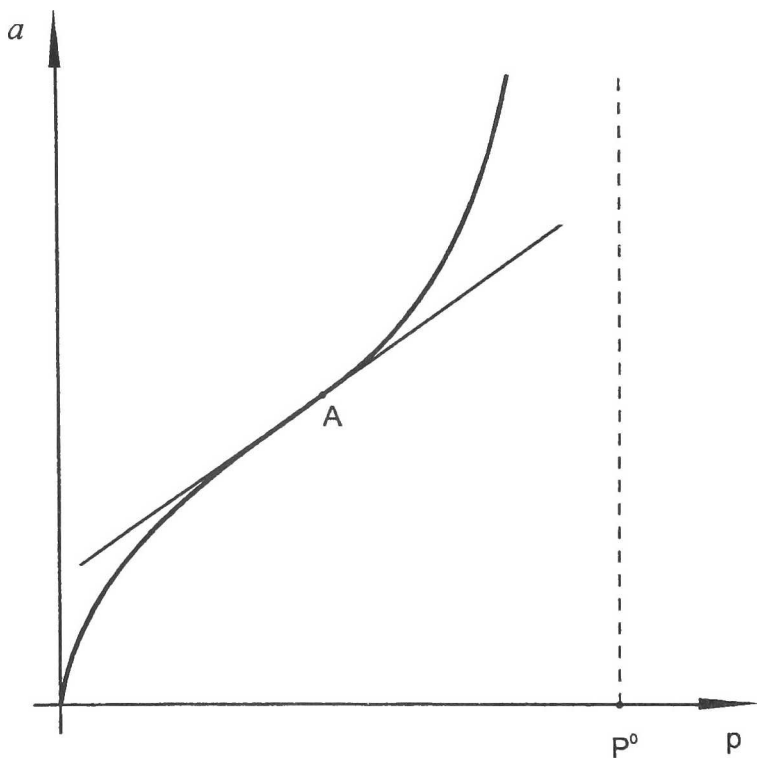


Рис. 2. S-образная изотерма полимолекулярной адсорбции (A - точка перегиба)

Анализ явления адсорбции сильно осложняется для адсорбентов с неоднородной поверхностью, мезопористых и тонкопористых адсорбентов, а также в тех случаях, когда нельзя пренебречь взаимодействиями адсорбированных молекул вдоль поверхности (латеральными взаимодействиями) или когда имеет место нелокализованная адсорбция.

1. Хроматографический анализ проводят на хроматографе «Цвет-500» с детектором по теплопроводности. Используют колонку длиной 0,75-1,0 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную силохромом С-120 или силохромом С-80 зернением 0,16-0,25 мм. Масса адсорбента в колонке W_a должна быть известна. Температуру колонки устанавливают в диапазоне от комнатной до 100°C. Объемная скорость газа-носителя (азота или гелия) на выходе из колонки не более 15-20 см³/мин. Газообразный адсорбат (пропан) дозируют газовым краном-дозатором со сменными калиброванными по объему дозами от 0,125 до 2,0 см³, жидкий адсорбат (гексан или бензол) дозируют микрошприцем, объем пробы от 0,1 до 10 мкл. В качестве несорбирующегося вещества используют воздух (объем дозы ~0,2 см³).

2. Устанавливают колонку в термостат хроматографа и выводят хроматограф на постоянный (изотермический) режим работы. Измеряют избыточное давление на входе в колонку ΔP , атмосферное давление P_a , температуру окружающей среды T_a , температуру колонки T_c и объемную скорость газа-носителя на входе из колонки F_{P,T_a} . По этим данным рассчитывают объемную скорость газа-носителя в колонке (см. работу № 1-2).

3. Последовательно увеличивая объем пробы адсорбата, проводят не менее 10 анализов, несорбирующееся вещество анализируют 3-5 раз. Массу жидкого адсорбата в пробе рассчитывают, зная объем вводимой пробы V_{np} и его плотность ρ при температуре T_a :

$$W = V_{np} \cdot \rho, \quad (4)$$

в случае газообразного адсорбата его массу вычисляют по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$W = \frac{P_a (V_{np} + v_0) \cdot M}{RT_a}, \quad (5)$$

где M - молярная масса адсорбата, R - газовая постоянная, v_0 - собственный (внутренний) объем дозатора, определяемый дополнительно из зависимости площади пика на хроматограмме Q от объема пробы V_{np} (рис. 3).

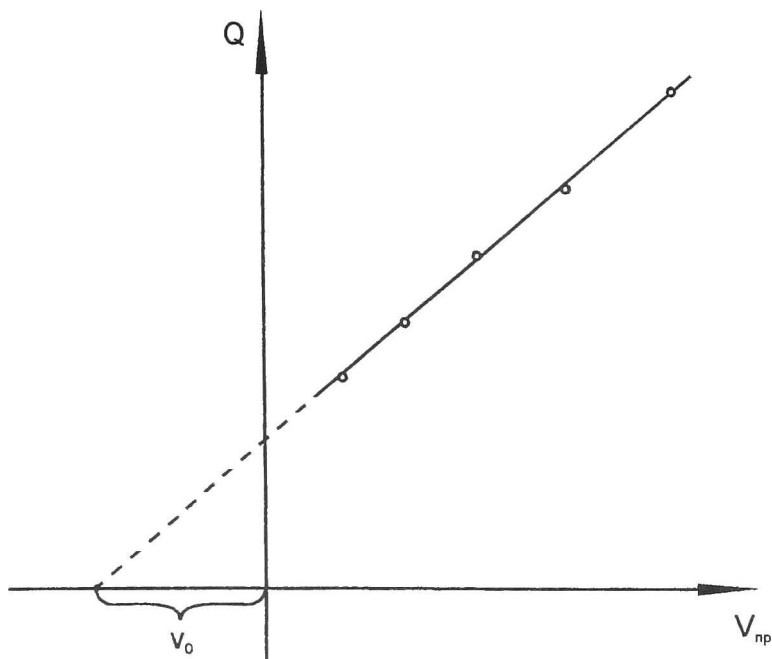


Рис. 3. Зависимость площади пика на хроматограмме от объема вводимой пробы газообразного адсорбата (v_0 - собственный (внутренний) объем дозатора)

Обработка результатов эксперимента

При отсутствии заметного влияния диффузионных и кинетических факторов форма хроматографического пика определяется изотермой адсорбции анализируемого соединения. Симметричному пику соответствует линейная изотерма, пику с отвесным фронтом и растянутым тылом - выпуклая изотерма, пику с растянутым фронтом и отвесным тылом - вогнутая изотерма, в случае s-образной изотермы пик имеет сложную форму с растянутыми и отвесными участками на обеих границах.

Для точного установления степени влияния на форму пиков диффузионных и кинетических факторов и для определения положения отвесных и растянутых границ контура хроматографической зоны совмещают на одном рисунке хроматографические пики, соответствующие различным по величине пробам анализируемого вещества. Для получения правильных результатов нужно, чтобы отвесные участки пиков как можно меньше отклонялись от вертикали, при этом растянутые участки пиков должны совпадать (рис. 4).

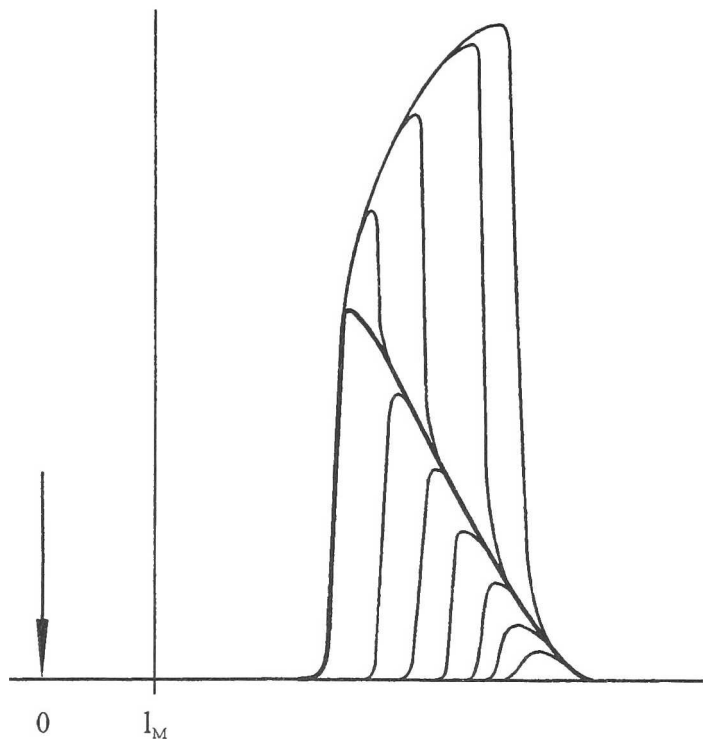


Рис. 4. Совмещение пиков, соответствующих различным по величине пробам адсорбата (s-образная изотерма адсорбции, влияние диффузионных и кинетических факторов пренебрежимо мало, жирной линией отмечен пик с минимальным временем удерживания)

Рассматривая равновесный хроматографический процесс при отсутствии диффузионного размывания хроматографической полосы, можно получить следующие выражения для количества адсорбированного вещества a (моль/г) и концентрации адсорбата в газовой фазе C_G (г/см³) или его парциального давления p (мм рт. ст.):

$$a = \frac{WQ_a}{MW_aQ}, \quad (6)$$

$$C_G = \frac{W \cdot V_B \cdot h}{Q \cdot F_{p, T_c}}, \quad (7)$$

$$p = \frac{W \cdot V_B \cdot h}{Q \cdot M \cdot F_{p,T_c}} \cdot RT_c, \quad (8)$$

где M — молярная масса адсорбата (г/моль); $R=62,363 \cdot 10^3$ мм рт. ст. см³/моль·К — газовая постоянная; T_c — температура колонки (К); V_B — скорость движения диаграммной ленты (см/мин); h — высота пика (см); F_{p,T_c} —

объемная скорость газа-носителя в колонке (см³/мин); $Q_a = \int_{l_2}^{l_1} h dl$ — пло-

щадь пика на хроматограмме (см²), пределы интегрирования соответствуют началу и концу вымывания пробы из колонки;

$Q_a = \int_0^h (l_h - l_M) dh = \int_0^h l_h dh - l_M h$ — т.н. площадь адсорбции (площадь на

хроматограмме между осью h при $l=l_M$ и растянутым участком (участками) контура пика адсорбата) (см²).

Для нахождения Q и Q_a проще всего воспользоваться процедурой графического интегрирования. Для этого необходимо разделить пик на несколько горизонтальных полос. Пусть $n \geq 5$ — число полос, Δh_k — высота k -ой полосы; W_{h_k} — расстояние между фронтом и тылом k -ой полосы на половине ее высоты (ширина полосы на половине ее высоты), l_k — расстояние от вертикали при $l=l_M$ до растянутого участка пика на половине высоты k -ой полосы (рис. 5), тогда

$$Q = \sum_{k=1}^n \Delta h_k \cdot W_{h_k}, \quad (9)$$

$$Q_a = \sum_{k=1}^n \Delta h_k \cdot l_k, \quad (10)$$

кроме того, очевидно, что $h = \sum_{k=1}^n \Delta h_k$.

При вычислении площади пика и площади адсорбции в случае сложного пика (с отвесными и растянутыми участками фронта и тыла) требуется найти положение разделяющей линии. Для этого необходимо при определенном объеме дозы получить пик с минимально возможным временем удерживания (рис. 4). Если получить такой пик, варьируя объем дозы, не удастся, то можно либо найти минимум зависимости времени удерживания пика от его высоты (проанализировав всю совокупность экспериментальных данных), при этом координаты минимума позволяют найти опор-

6. По формулам (6)-(8) вычисляют количества адсорбированного вещества, концентрации вещества в газовой фазе и парциальное давление. Данные по каждому пику используют для получения координат одной точки изотермы адсорбции. Результаты заносят в таблицу.

Таблица

Номер пика	Номер полосы	Δh_k , см	W_{h_k} , см	l_k , см	Q , см ²	Q_a , см ²	h , см	a , моль/г	c , г/см ³	p , мм рт. ст.

7. По полученным данным строят две изотермы в координатах $a-C_G$ и $a-p$.

8. Строят изотермы в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра. S-образные изотермы строят также в координатах линейной формы уравнения БЭТ. Изотерма Лэнгмюра линейна в координатах p/a — p (или C_G/a — C_G), изотерма БЭТ — в координатах $\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)}$ — p/p_0 .

9. По результатам работы делают выводы о границах применимости каждой из теории адсорбции при описании адсорбции исследуемого соединения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАМИ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: методом газо-жидкостной хроматографии определить константу распределения н-пентанола и изопентанола между газовой и жидкой фазами в условиях бесконечного разбавления на колонке с неподвижной фазой ПМС-100.

Краткое теоретическое введение

Одним из достоинств применения метода газовой хроматографии для изучения фазового равновесий газ-жидкость является возможность проведения эксперимента в условиях, близких к бесконечному разбавлению. В этих условиях ($C_G \rightarrow 0$) константа распределения анализируемого вещества

$$K_c = \frac{C_L}{C_G} \quad (1)$$

не зависит от C_G и соответствует области линейной изотермы сорбции.

В идеальной газо-жидкостной хроматографии удерживание вещества связано с растворением в неподвижной жидкой фазе и чистый объем удерживания

$$V_N = K_c \cdot V_L, \quad (2)$$

где V_L - объем неподвижной жидкой фазы в колонке.

При известных значениях массы неподвижной жидкой фазы в колонке, ее плотности при температуре исследования константа распределения может быть рассчитана из удельного объема удерживания вещества

$$K_c = V_g^T \cdot \rho_L, \quad (3)$$

где ρ_L - плотность неподвижной фазы при температуре колонки T_c .

Вычисленное из единичного хроматографического эксперимента значение K_c характеризует распределение сорбата в реальной хроматографической системе со средним давлением $\bar{P}$.

Для того, чтобы определяемая в газохроматографическом эксперименте константа распределения K_c была близка к статической, определенной с помощью других независимых методов, необходимо, чтобы она вычислялась из скорректированных характеристик удерживания, полученных экстраполяцией к нулевому давлению в колонке ($\bar{P} \rightarrow 0$) и бесконечно

большому проценту пропитки ($1/P \rightarrow 0$). Необходимо также использовать малые пробы анализируемого вещества. Для уменьшения вклада адсорбции и капиллярных эффектов в величину суммарного хроматографического удерживания рекомендуется использовать широкопористые твердые носители с малой адсорбционной активностью.

Газо-жидкостная хроматография позволяет изучать фазовые равновесия при конечных концентрациях сорбата, например, путем построения изотермы сорбции (растворения) или с использованием метода ваканто-хроматографии*.

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненную сорбентом - 20 % масс. ПМС-100 на силанизированном хромосорбе W (AW HMDS). Масса неподвижной жидкой фазы в колонке должна быть известна. В качестве исследуемых веществ используют н-пентанол и изопентанол. Температура колонки 120°C. Температура испарителя 170°C. Объем пробы $V_{пр}$ варьируется от 0,1 до 1,0 мкл. Газ-носитель - азот. Скорость газа-носителя на выходе колонки F_c не более 15-20 см³/мин.

2. В работе определяют значение K_c сорбатов, соответствующее среднему давлению в колонке $\bar{P}$ (газ-носитель - азот) и 20%-ной пропитке ПМС-100 силанизированного широкопористого твердого носителя.

Значения $V_{g,\bar{P}}^T$ при разных объемах (массах) пробы определяют по методике, изложенной в работе № 1-4 (пп. 2-8).

3. Для исследуемых сорбатов рассчитывают константу распределения K_c по формуле (3) с использованием значений $V_{g,\bar{P}}^T$, полученных при малых пробах сорбата, при которых время удерживания вещества t_R не зависит от объема пробы и получаются практически симметричные пики. Значение плотности ρ_L ПМС-100 при температуре колонки находят из таблицы Приложения.

4. Сравнивают значения K_c для н-пентанола и изопентанола и делают вывод о способности неподвижной фазы ПМС-100 разделять спирты нормального и изостроения.

* Вигдергауз М.С., Марьяхин Р.Х. // Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим. 1971. № 15. С. 14-18; Щеглова В.А., Вигдергауз М.С., Манзуров В.Д. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1454-1456.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОРБЦИИ

Цель работы: на основании температурных зависимостей удерживания н-бутанола и н-нонана на колонке с неподвижной жидкой фазой трикрезилфосфат рассчитать стандартные значения энергии Гиббса $\Delta_{sp}\overline{G}_i^0$, энтальпии $\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$ и энтропии $\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$ газохроматографической сорбции.

Краткое теоретическое введение

Процесс перехода сорбата из газообразной фазы в сорбированное состояние (жидкий раствор) при температуре колонки T_c характеризуется стандартными термодинамическими функциями сорбции, связанными между собой известными соотношениями:

$$\Delta_{sp}\overline{G}_i^0 = -RT_c \ln K_i, \quad (1)$$

$$\Delta_{sp}\overline{G}_i^0 = \Delta_{sp}\overline{H}_i^0 - T\Delta_{sp}\overline{S}_i^0, \quad (2)$$

$$\ln K_i = -\frac{\Delta_{sp}\overline{H}_i^0}{RT_c} + \frac{\Delta_{sp}\overline{S}_i^0}{R}, \quad (3)$$

где K_i - константа распределения i -го сорбата (в общем случае), $\Delta_{sp}\overline{G}_i^0$, $\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$, $\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$ дифференциальные молярные изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при переходе моля сорбата из газообразного в сорбированное состояние.

Анализ представленных формул показывает, что численные значения и физический смысл $\Delta_{sp}\overline{G}_i^0$, $\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$ и $\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$ зависят от того, как выражена константа распределения и какие выбраны стандартные состояния анализируемого вещества в обеих фазах хроматографической системы.

Очевидно, что для однозначного определения стандартных термодинамических функций сорбции необходимо определить* :

- 1) способ выражения концентраций в обеих фазах;
- 2) стандартное состояние (в т.ч. стандартные концентрации) вещества в обеих фазах;
- 3) нормировку коэффициента активности в конденсированной фазе.

Сорбционное равновесие в системе газ-жидкость можно характеризовать различными константами (K_c , K_n и др.).

В работе [James M.R., Giddings J.C., Keller R.A. // J. Gas Chromatogr. 1965. V. 3. № 1. P. 57] для определения стандартных термодинамических функций сорбции рекомендовано использовать константу Генри сорбционного (точнее, десорбционного) равновесия:

$$K_H = \left(\frac{p_i}{x_i} \right)_{x_i \rightarrow 0} = \gamma_{i,p}^{\infty} p_i^0. \quad (4)$$

При этом в качестве стандартного для сорбата в газовой фазе выбрано состояние идеального газа при $p_i = p_{st} = 1$ атм., в жидкой фазе - чистого жидкого сорбата, то есть $x_i = 1$. При таком выборе стандартных состояний в случае идеального жидкого раствора положительная величина $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$ равна энтальпии испарения чистого сорбата. Аналогичная константа (десорбционного) равновесия применялась в работах М.С. Вигдергауза**, выраженная через величину мольного удерживания V_{MM} : $(\Delta G_i^0 = RT \ln V_{MM}, V_{MM} = p_{st}/K_H)$, где p_{st} - стандартное давление.

В работах [Desty D.N., Swanton W.T. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 766; Golovnja R.V.; Arsenyev Yu.N. // Chromatographia. 1971. V. 4. № 2. P. 250] расчет стандартных термодинамических функций производился на основании константы распределения K_c , и требовал иного выбора стандартного состояния.

Если выбрать направление перехода сорбата из газообразного (идеальный газ при $p_{st} = 1$ атм) в растворенное состояние (т.е. сорбцию) и выразить K_n в атм., то

* Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колонной хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 172-180.

** Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 283; Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1993. С. 46, 108-113; Вигдергауз М.С. Хроматография как метод изучения химии растворов. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1994. С. 12.

$$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT_c \ln \left(\frac{1}{K_n} \right), \quad (5)$$

причем в случае образования идеального жидкого раствора отрицательная величина $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$ равна энтальпии конденсации сорбата. Следует отметить, что если размерность K_n не равна [атм], то

$$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT_c \ln (p_{st} / K_n)$$

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе типа «Цвет» или ЛХМ-80-6 с детектором по теплопроводности. Используют колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную сорбентом - 20 % масс. трикрезилфосфата на хромосорбе W (AW HMDS). Масса неподвижной фазы в колонке W_L должна быть известна. Температура колонки варьируется от 90 до 130°C (через 5-7°). Температура испарителя 140-180°C, температура детектора 150°C, ток детектора 100 мА. Газ-носитель азот. Объемная скорость газа-носителя на выходе колонки не более 15-20 см³/мин. Объем пробы 0,1÷1,0 мкл.

2. Выводят хроматограф на постоянный режим работы (изотермический), объемную скорость в колонке $\bar{V}_{R,T_c}$ определяют по методике, изложенной в работе № 1-4, по формулам (1) и (6).

3. Хроматографируют исследуемые вещества (н-бутанол и н-нонан) и определяют их времена удерживания при различных объемах пробы $V_{пр}$. Время удерживания несорбирующегося вещества t_M определяют, хроматографируя пробу воздуха объемом не более 0,2 см³. Воздух дозируют медицинским шприцем с тонкой иглой.

4. Удельный объем удерживания $V_{g,\bar{P}}^T$ соединений рассчитывают по формуле (7) работы № 1-4, используя данные, полученные при малых пробах сорбата, при которых время удерживания не зависит от объема (массы) пробы.

5. Константу Генри K_n рассчитывают по формуле

$$K_n = \frac{RT_c}{V_g^T \cdot M_L}, \quad (6)$$

где M_L - молекулярная масса трикрезилфосфата (см. табл. Приложения),
 $R=82,057 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{К} \cdot \text{моль}$.

Рассчитанные по формуле (6) значения K_n сорбатов соответствуют условиям линейной изотермы сорбции и среднему давлению в колонке $\bar{P}$.

Операции по пп. 2-5 проводят при различных температурах (не менее 8).

7. Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу.

Таблица

Сорбат	$T_c, \text{ К}$	$t_R, \text{ с}$	$t_M, \text{ с}$	$t'_R, \text{ с}$	$V_{N_2}, \text{ см}^3$	$V_g^T, \text{ см}^3/\text{г}$	$K_n, \text{ атм.}$	$1/K_n, \text{ атм}^{-1}$
н-бутанол								
н-нонан								

8. Вычисляют значение $\ln\left(\frac{1}{K_n}\right)$ и строят график зависимости $\ln\left(\frac{1}{K_n}\right)$ от $1/T_c$. Методом наименьших квадратов для исследуемого сорбата вычисляют коэффициенты a и b линейной зависимости:

$$\ln\left(\frac{1}{K_n}\right) = a + b\left(\frac{1}{T_c}\right). \quad (7)$$

Значения, $\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$ и $\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$ вычисляют по формулам:

$$\Delta_{sp}\bar{H}_i^0 = -bR, \quad (8)$$

$$\Delta_{sp}\bar{S}_i^0 = aR. \quad (9)$$

Значения $\Delta_{sp}\bar{G}_i^0$ при всех температурах колонки рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{sp} \overline{G}_i^0 = -RT_c \ln \left(\frac{1}{K_n} \right). \quad (10)$$

10. Сравнивают стандартные термодинамические функции сорбции ($\Delta_{sp} \overline{G}_i^0$, $\Delta_{sp} \overline{H}_i^0$, $\Delta_{sp} \overline{S}_i^0$) н-бутанола и н-нонана на колонке с трикрезил-фосфатом в исследованном интервале температур и делают вывод о вкладах энтальпийной и энтропийной составляющих в величину свободной энергии сорбции.

Примечание

1. Для высокомолекулярных неподвижных жидких фаз расчет константы Генри по формуле (6) дает формальную величину (более подробно об этом см. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть 1. М.: Мир, 1991. С. 79).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: методом газо-жидкостной хроматографии определить коэффициент активности н-гептана и толуола в трикрезилфосфате в условиях бесконечного разбавления.

Краткое теоретическое введение

Метод газо-жидкостной хроматографии широко применяется для определения коэффициентов активности γ_i для исследуемой комбинации сорбат-неподвижная жидкая фаза. Эти определения основаны на точном измерении объемов удерживания. Благодаря высокой чувствительности детектирования можно применять малые пробы сорбата; в этом случае рассчитанные величины соответствуют значению коэффициента активности для бесконечно разбавленного раствора (γ_i^∞).

Селективность разделения смеси двух веществ на колонке с неподвижной жидкой фазой зависит от отношения их коэффициентов активности, так как оно входит в коэффициент селективности неподвижной фазы Херингтона:

$$\alpha = \frac{t'_{R,A}}{t'_{R,B}} = \left(\frac{\gamma_B^\infty}{\gamma_A^\infty} \right) \left(\frac{f_B^0}{f_A^0} \right), \quad (1)$$

где $t'_{R,A}$, $t'_{R,B}$ - приведенные времена удерживания, f_A^0 , f_B^0 - фугитивности чистых сорбатов при температуре колонки.

Так как отношение f_A^0/f_B^0 для структурных изомеров органических соединений близко к 1, то их разделение является проблематичным на насадочных колонках с обычными изотропными неподвижными фазами ($\gamma_B^\infty/\gamma_A^\infty \approx 1$) и становится возможным (с фактором разделения $\alpha \approx 1,05 \div 1,17$) на жидкокристаллических неподвижных фазах*. Упорядоченная структура жидкого кристалла весьма чувствительна к простран-

* Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 943-972; Онучак Л.А., Суржикова Г.В., Маслова Н.Е. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 127-132.

венному строению изомеров, и отношение $(\gamma_B^\infty/\gamma_A^\infty)$ изомеров тем больше, чем выше параметр порядка жидкокристаллической неподвижной фазы. Изучение температурных зависимостей $\gamma_i^\infty(T)$ немезогенных сорбатов в мезогенных (жидкокристаллических) растворителях является основой для термодинамических и структурных исследований анизотропных растворов, свойства которых до настоящего времени изучены недостаточно.

Удельный объем удерживания хроматографируемого соединения при умеренных давлениях в колонке связан с его физико-химическими характеристиками и условиями хроматографирования (через $\bar{P}_t$ и T_c) уравнением Эверетта*:

$$V_{g(\bar{p})}^T = \frac{RT_c}{\gamma_i^\infty(T_c, 0) p_i^0 M_L} \exp\left[\frac{\bar{V}_{i,L}^0 - B_{ii}}{RT_c} p_i^0\right] \exp\left[\frac{2B_{iM} - \bar{V}_i^\infty}{RT_c} \bar{P}_t\right], \quad (2)$$

(обозначения величин см. уравнение 3.22).

Логарифмируя уравнение (2), получим для скорректированного к нулевому давлению в колонке значения коэффициента активности:

$$\ln \gamma_i^\infty(T_c, 0) = \ln\left(\frac{RT_c}{V_{g(\bar{p})}^T M_L \cdot p_i^0}\right) - \frac{(B_{ii} - \bar{V}_{i,L}^0) p_i^0}{RT_c} + \frac{(2B_{iM} - \bar{V}_i^\infty) \bar{P}_t}{RT_c}, \quad (3)$$

где $V_{g(\bar{p})}^T$ - удельный объем удерживания сорбата, определенный при среднем давлении в колонке $\bar{p}$.

Для проведения расчетов по формуле (3) рекомендуется использовать следующие размерности величин: V_g^T [см³/г], p_i^0 [кПа], $\bar{P}_t$ [кПа], R [8314 кПа·см³/К·моль], $V_{i,L}^0$ [см³/моль], $\bar{V}_i^\infty$ [см³/моль], B_{ii} , B_{iM} , B_{MM} [см³/моль]. При расчетах принимают, что $\bar{V}_i^\infty = \bar{V}_{i,L}^0$.

Коэффициент активности в хроматографической системе с идеальной газовой подвижной фазой и средним давлением в колонке $\bar{P}$ может быть вычислен по уравнению

$$\gamma_i^\infty(T_c, \bar{P}) = \left(\frac{RT_c}{V_{g,\bar{p}}^T M_L p_i^0} \right), \quad (4)$$

Давление насыщенного пара сорбата p_i^0 рассчитывают по уравнению Антуана:

* Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С.173.

$$\ln p_i^0 = A - \frac{B}{C + T} \quad (5)$$

где A, B, C - константы этого уравнения, численные значения которых даны в справочнике* (давление p_i^0 выражено в мм рт. ст.).

Вторые вириальные коэффициенты B_{ii} рассчитывают по уравнениям, также приведенным в справочнике*.

Для неполярных веществ

$$B_{ii} = \frac{f^{(0)} + \omega \cdot f^{(1)}}{P_{cr}} R T_{cr} \quad (6)$$

$$f^{(0)} = 0,1445 - 0,330/T_r - 0,1385/T_r^2 - 0,0121/T_r^3 - 0,000607/T_r^8 \quad (7)$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + 0,331/T_r^2 - 0,423/T_r^3 - 0,008/T_r^8,$$

(8)

где ω - фактор ацентричности, T_{cr} , P_{cr} - критические температура и давление, $T_r = T/T_{cr}$ - приведенная температура.

Для полярных веществ расчет B_{ii} проводят с использованием других эмпирических формул, также приведенных в справочнике*.

Порядок выполнения работы

1. Работу выполняют на хроматографе типа «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Используют колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную сорбентом - 20 % масс. трикрезолфосфата на силанизированном хромосорбе W (AW HMDS). Масса неподвижной жидкой фазы в колонке должна быть известна. В качестве исследуемых веществ используют н-гептан и толуол. Температура колонки 100°C; температура испарителя 150°C. Объем пробы $V_{пр} = 0,2 \div 0,3$ мкл сохраняется постоянным. Газ-носитель - азот. Объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки F_c варьируется от 10 до 50 см³/мин. Время удерживания несорбирующегося вещества t_M определяют расчетным методом по временам удерживания н-алканов (C₆-C₁₀). Допускается измерять t_M по времени выхода метана.

2. Значения удельного объема удерживания $V_{g,\bar{P}}^T$ при разных средних давлениях в колонке $\bar{P}$ и, соответственно, скорости газа-носителя определяют по методике, изложенной в работе №1-4 (п.п. 2-8). Следует работать

* Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 60-62.

в таких диапазонах скоростей и ΔP , чтобы величина V_g^T уменьшалась с ростом $\bar{P}$.

3. Полученные данные для сорбатов заносят в таблицу 1:

$P_i, \text{кПа}$	$P_0, \text{кПа}$	$F_{P_o, T_o}, \text{см}^3 / \text{с}$	$F_{\bar{P}, T_c}, \text{см}^3 / \text{с}$	j_3^2	$V_{g(\bar{P})}^T, \text{см}^3 / \text{с}$	j_4^3	$\bar{P}_i, \text{кПа}$

4. По уравнению (4) рассчитывают значения коэффициента активности $\gamma_i^\infty(T_c, \bar{P})$ при разных значениях $\bar{P}$ в колонке.

5. Скорректированное к нулевому давлению в колонке значение $\gamma_i^\infty(T_c, 0)$ вычисляют по формуле (3), где M_L - молекулярная масса трикрезилфосфата (см. табл. Приложения), p_i^0 - рассчитывают по формуле (5) с использованием коэффициентов А, В, С, представленных в таблице 1, и переводят из мм рт. ст. в кПа (1 мм рт. ст. = 0,133322 кПа), $R = 8314 \text{ кПа}\cdot\text{см}^3/(\text{К}\cdot\text{моль})$ - газовая постоянная. Второй вириальный коэффициент сорбата B_{ii} вычисляют по формуле (6) с учетом (7) и (8). Параметры, необходимые для расчета p_i^0 и B_{ii} даны в таблице 2. Следует отметить, что значения $\gamma_i^\infty(T_c, 0)$, вычисленные с использованием $V_{g(\bar{P})}^T$, определенных при разных средних давлениях в колонке, должны совпадать в пределах статистического разброса.

Таблица 2

Параметры	н-гептан	толуол
А	15,8737	16,0137
В	2911,32	3096,52
С	-56,51	-5367
T_{cr}	540,2 К	591,7 К
P_{cr}	27 атм	40,6 атм
ω	0,351	0,257

6. Сравнивают значения γ_i^∞ н-гептана и толуола и делают вывод о характере отклонений от закона Рауля в системе сорбат - неподвижная жидкая фаза.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: на основании экспериментальной температурной зависимости удельного объема удерживания рассчитать избыточные термодинамические функции бесконечно разбавленных растворов *n*-гептана и *n*-толуола в трикрезилфосфате.

Краткое теоретическое введение

Метод газо-жидкостной хроматографии широко применяется для изучения термодинамики растворов. Это связано с простотой аппаратного оформления процесса, точным контролем температуры, экспрессностью и малым расходом веществ. Важное значение также имеет возможность проведения опыта в условиях бесконечного разбавления раствора. Указанные преимущества приобретают особую ценность при изучении жидкокристаллических растворов.

Отклонения от законов идеальных растворов могут характеризовать избыточные термодинамические функции. Именно они представляют значительный интерес для изучения природы межмолекулярных взаимодействий в растворах. Избыточные термодинамические функции определяют как избыток какого-либо термодинамического свойства (G , H , S и т.д.) реального раствора над соответствующим свойством идеального раствора такого же состава при одних и тех же температуре и давлении. Избыточные функции обозначаются верхним индексом E (от англ. Excess - избыток), например, избыточная энергия Гиббса:

$$G^E = G - G_{ид}. \quad (1)$$

Избыточное термодинамическое свойство бинарного раствора, состоящего из n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества:

$$G^E = n_1 \bar{G}_1^E + n_2 \bar{G}_2^E, \quad (2)$$

где $\bar{G}_1^E$, $\bar{G}_2^E$ - избыточные парциальные молярные энергии Гиббса компонентов раствора.

Из уравнений (4) и (5) работы № 3-4 следует:

$$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT_c \ln \left(\frac{p_{st}}{\gamma_i^\infty p_i^0} \right) = RT_c \ln \left(\frac{p_i^0}{p_{st}} \right) + RT_c \ln \gamma_i^\infty, \quad (3)$$

где изменение энергии Гиббса процесса конденсации сорбата при температуре колонки T_c :

$$\Delta_c \bar{G}_i^0 = RT_c \ln(p_i^0 / p_{st}), \quad (4)$$

а избыточная парциальная молярная энергия Гиббса i -го сорбата

$$\bar{G}_i^{E,\infty} = RT_c \ln \gamma_i^\infty. \quad (5)$$

Таким образом,

$$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = \Delta_c \bar{G}_i^0 + \bar{G}_i^{E,\infty}. \quad (6)$$

Аналогично для других термодинамических функций:

$$\Delta_{sp} \bar{H}_i^0 = \Delta_c \bar{H}_i^0 + \bar{H}_i^{E,\infty}, \quad (7)$$

$$\Delta_{sp} \bar{S}_i^0 = \Delta_{sp} \bar{S}_i^0 + \bar{S}_i^{E,\infty}, \quad (8)$$

где избыточные парциальные молярные энтальпия $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропия $\bar{S}_i^{E,\infty}$ характеризуют отклонение поведения бесконечно разбавленного раствора сорбата в неподвижной фазе от идеального, подчиняющегося закону Рауля, $\Delta_c \bar{H}_i^0$ и $\Delta_c \bar{S}_i^0$ - стандартные значения энтальпии и энтропии конденсации сорбата при температуре колонки T_c и стандартном давлении 1 атм.

Так как

$$\bar{G}_i^{E,\infty} = \bar{H}_i^{E,\infty} - T_c \bar{S}_i^{E,\infty}, \quad (9)$$

то из уравнения (5) следует, что

$$\ln \gamma_i^\infty = \frac{\bar{H}_i^{E,\infty}}{RT_c} - \frac{\bar{S}_i^{E,\infty}}{R}, \quad (10)$$

где избыточные парциальные молярные энтальпия $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропия $\bar{S}_i^{E,\infty}$ по определению равны:

$$\bar{H}_i^{E,\infty} = \bar{H}_i - \bar{H}_{i,ид}, \quad (11)$$

$$\overline{S}_i^{E,\infty} = \overline{S}_i - \overline{S}_{i,\text{ид}} , \quad (12)$$

$\overline{H}_i$ и $\overline{S}_i$ - парциальная молярная энтальпия и энтропия i -го компонента в реальном растворе ($\overline{H}_{i,\text{ид}} = \overline{H}_i^0$, где $\overline{H}_i^0$ - молярная энтальпия чистого i -го компонента).

Уравнение (10) показывает, что отклонение от идеальности связано в общем случае с действием энтальпийных и энтропийных факторов в растворе.

Так как $\overline{H}_{i,\text{ид}} = \overline{H}_i^0$, то величина $\overline{H}_i^{E,\infty}$ представляет собой парциальную молярную теплоту растворения жидкого сорбата в бесконечно разбавленном реальном растворе при температуре T_c . Фактически эта теплота (теплота смешения) совпадает с первой интегральной теплотой растворения 1 моль жидкого сорбата в бесконечно большом количестве чистого растворителя*.

Порядок выполнения работы

1. По методике, изложенной в работе № 3-5 (пп. 1-5), определяют γ_i^∞ для n -гептана и толуола в трикрезилфосфате при температурах 80, 90, 100, 110 и 120°C.

2. Строят график зависимости $\ln \gamma_i^\infty$ от $1/T_c$ (см. уравнение (10)). Методом наименьших квадратов определяют коэффициенты a и b линейной зависимости

$$\ln \gamma_i^\infty = a + b \left(\frac{1}{T_c} \right). \quad (13)$$

3. Значения $\overline{H}_i^{E,\infty}$ и $\overline{S}_i^{E,\infty}$ вычисляют по формулам:

$$\overline{H}_i^{E,\infty} = bR , \quad (14)$$

$$\overline{S}_i^{E,\infty} = -aR . \quad (15)$$

4. На основании полученных значений $\overline{G}_i^{E,\infty}$, $\overline{H}_i^{E,\infty}$, $\overline{S}_i^{E,\infty}$ для каждого из сорбатов делают вывод о причинах отклонений их бесконечно разбавленных растворов в неподвижной фазе от закона Рауля.

* Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1995. Т. 1. С. 383, 413.

Приложение

Таблица 1

Основные физико-химические свойства газов, используемых
в качестве газов-носителей или добавок к ним

Газ	Молекуляр- ная масса	Плотность, г/см ³ (0°С, 760 мм рт.ст.)	Теплопроводность, Кал·10 ⁵ см.с.град.	Динамическая вязкость, η·10 ⁵ , Па·с			
				250 К	300 К	400 К	500 К
Азот	28,016	1,251	5,80	1,55	1,79	2,21	2,59
Аргон	39,944	1,784	4,00	1,95	2,27	2,85	3,36
Водород	2,016	0,090	41,60	0,79	0,89	1,09	1,27
Воздух	-	-	5,83	1,60	1,85	2,30	2,70
Гелий	4,003	0,178	34,80	1,75	1,99	2,43	2,83
Диоксид углерода	44,011	1,977	3,50	1,26	1,50	1,95	2,36
Кислород	32,000	1,429	5,90	1,78	2,07	2,59	3,05
Метан	16,043	0,717	7,20	0,95	1,12	1,42	1,70

Таблица 2

Давление водяного пара при различных температурах

Температура, °С	Давление, Па/133,3 (мм рт.ст.)	Температура, °С	Давление, Па/133,3 (мм рт.ст.)	Температура, °С	Давление, Па/133,3 (мм рт.ст.)
16	13,63	25	23,76	34	39,90
17	14,53	26	25,21	35	42,18
18	15,48	27	26,74	36	44,56
19	16,48	28	28,35	37	47,07
20	17,54	29	30,04	38	49,69
21	18,65	30	31,82	39	52,44
22	19,83	31	33,70	40	55,32
23	21,07	32	35,66		
24	22,38	33	37,73		

Таблица 3

Пересчет различных единиц давления

Наименование	Единицы давления			
	атмосфера (физич.)	кг·с/см ²	мм рт.ст.	Па
Атмосфера (физич.), атм.	1,0	1,033	760,0	$1,0132 \cdot 10^5$
Атмосфера (техническая), кг·с/см ²	0,968	1,0	735,7	$0,98066 \cdot 10^5$
Мм рт.ст. (0°С)	$1,316 \cdot 10^{-3}$	$1,359 \cdot 10^{-3}$	1,0	133,322
Паскаль, н/м ²	$0,9869 \cdot 10^{-5}$	$1,0197 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	1,0

Основные свойства веществ, используемых в качестве растворителей и стандартов

Вещества	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность ρ , г/см ³ (20°С)	Назначение, тип детектора
Пропан	44,09	- 42,06	0,5	Стандарт (ПИД)
н-Бутан	58,12	- 0,5	0,58	Стандарт (ПИД и ДТП)
н-Пентан	72,15	36,07	0,626	Стандарт (ПИД, ДТП)
н-Гексан	86,18	68,74	0,660	Растворитель
н-Гептан	100,21	98,43	0,684	-
н-Нонан	128,26	150,79	0,718	-
Бензол	78,12	80,1	0,879	Стандарт (ПИД и ДТП)
Толуол	92,14	110,63	0,866	Растворитель
Хлористый метилен	84,93	41,6	1,336	Стандарт (ЭЗД)
Хлороформ	119,39	61,2	1,33	Растворитель
Четыреххлористый углерод	153,84	76,7	1,595	-
Циклогексан	84,16	80,74	0,779	-
Метиловый спирт	32,06	64,7	0,791	-
Ацетон	58,08	56,2	0,792	-

Основные характеристики неподвижных фаз

№ п/п	Наименование	Молеку- лярная масса	Макси- мальная темпера- тура, °С	Плотность ρ , г/см ³	Темпера- турный коэффици- циент	Рекомен- дуемые растворители
1	2	3	4	5	6	7
1.	Метилсиликоновый эластомер SE-30	1·10 ⁶	300	0,996 (20°С)	1,0·10 ⁻³	хлороформ
2.	Высоковакуумная смазка, Апиезон L	1300	300	0,885 (20°С)	1,0·10 ⁻³	бензол, гексан
3.	Полидиметилсилоксановая жидкость ПМС 100	5000	220	0,968 (20°С)	0,98·10 ⁻³	толуол, хлороформ, диэтиловый эфир
4.	Трикрезилфосфат	368,35	150	1,180 (20°С)	1,0·10 ⁻³	бензол, хлороформ
5.	Трифторпропил (50%) метилсиликоновое масло QF-1	1000÷ 3000	250	1,181 (20°С)	0,99·10 ⁻³	ацетон, хлороформ
6.	Полиэтиленгликоль ПЭГ 400	380-420	125	1,125 (25°С) 1,0729 (100°С)		хлороформ
7.	Полиэтиленгликоль ПЭГ 1500	1500	130	1,320 (20°С)	7,0·10 ⁻⁴	хлороформ
8.	Полиэтиленгликоль ПЭГ 20 М	20000	220	1,140 (20°С)	8,0·10 ⁻⁴	хлороформ
9.	Полиэтиленгликольсукцинат	1500	130	1,320 (20°С)	7,0·10 ⁻⁴	хлороформ
10.	Пентафениловый эфир 5Ф4Э	538,6	210			хлороформ

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
11.	1,2,3-трис(β-цианэтокси)пропан	251,21	180	1,102÷1,111 (20°C)	1,0·10 ⁻³	ацетон, хлороформ
12.	п,п'-азоксифенетол T _{пл} =136,5, T _{осв} =166,5°C	286,35	180	1,065 (138°C) 1,093 (146°C) 1,084 (156°C)		ацетон, хлороформ
13.	4-мстокси-4'-этоксиязоксибензол (МЭАБ) T _{пл} =90,5°C, T _{осв} = 150°C	272	180	1,2906 (100-140°C) 1,2369 (150-170°C)	1,15·10 ⁻³ 7,75·10 ⁻³	ацетон

Факторы полярности неподвижных фаз по Мак-Рейнольдсу

№№ п/п	Неподвижная фаза	X	Y	Z	U	S
1.	Метилсиликоновый эластомер SE-30	15	53	44	64	41
2.	Высоковакуумная смазка Апиезон L	32	22	15	32	42
3.	Полидиметилсилоксановая жидкость ПМС 100	17	54	45	67	42
4.	Трифторпропил(50%)метилсиликоновое масло QF-1	144	233	355	463	305
5.	Трикрезилфосфат	176	321	250	374	299
6.	Пентафениловый эфир 5Ф4Э	182	233	228	313	293
7.	Полиэтиленгликоль ПЭГ 400	350	631	428	632	605
8.	Полиэтиленгликоль ПЭГ 1500	347	607	418	626	589
9.	Полиэтиленгликоль ПЭГ 20 М	322	536	368	572	510
10.	Полиэтиленгликольсукцинат	496	746	590	837	835
11.	1,2,3-трис(β-цианэтокси)пропан	593	857	752	1028	915
12.	n,n'-Азоксифенетол	190	287	257	437	309

**Индексы удерживания логарифмические Ковача и универсальные для некоторых органических соединений
на различных неподвижных фазах при температуре 120°C**

Соединения	Число угле- родных атомов, n _c	Моле- куляр- ная масса	Темпе- ратура кипения	Индекс Ковача, I						Универсальный индекс, I _u			
				апи- езон L	ПЭГ- 20М	SE- 30	ТКФ	QF-1	5Ф4Э	апи- езон L	ПЭ Г- 20М	SE-30	5Ф4 Э
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1. Н-алканы												T=80°C	
Пентан	5	72,15	36,07	500	500	500	500	500	500			470	
Гексан	6	86,18	68,74	600	600	600	600	600	600			582	
Гептан	7	100,21	98,43	700	700	700	700	700	700			691	
Октан	8	114,24	125,66	800	800	800	800	800	800			792	
Нонан	9	128,26	150,79	900	900	900	900	900	900			913	
Декан	10	142,29	174,12	1000	1000	1000	1000	1000	1000			1023	
Ундекан	11	156,31	195,98	1100	1100	1100	1100	1100	1100				
Додекан	12	170,34	220,40	1200	1200	1200	1200	1200	1200				
2. Циклоалканы													
Циклопентан	5	70,14	49,26	588	660	571	611	602	625				
Циклогексан	6	84,16	80,74	691	759	670	712	701	729				
Метилциклопентан	6	84,16	71,81	652	707	628	667	657	688				
Метилциклогексан	7	98,19	100,93	754	822	730	760	759	785				
3. Алкилбензолы													
Бензол	6	78,11	80,10	683	961	675	824	780	821	571	564	506	572
Толуол	7	92,14	110,63	796	1061	776	933	910	928	683	642	596	672
М-ксилол	8	106,17	139,10	901	1170	879	1034	1016	1044	785	728	686	778
П-ксилол	8	106,17	138,35	899	1166	879	1029	1014	1037	782	723	686	771
О-ксилол	8	106,17	144,41	926	1212	906	1072	1063	1975	810	759	709	806
Этилбензол	8	106,17	136,19	884	1153	969	1023	1007	1026	767	712	678	763

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4. Н-алканолы													
Этанол	2	46,07	78,30	403	893	450	689	589	570	281	508	304	343
Пропанол	3	60,10	97,20	513	1000	566	795	703	708	396	595	409	461
Бутанол	4	74,13	117,70	620	1111	679	908	821	816	508	681	509	566
Пентанол	5	88,15	138,00	728	1223	782	1017	939	925	616	764	602	669
Гексанол	6	102,18	157,20	831	1331	888	1126	1042	1028	717	847	694	764
Гептанол	7	116,21	176,00	932	1435	995	1232	1149	1131	815	925	786	858
Октанол	8	130,24	194,00	1031	1545	1101	1335	1254	1237	911	1006	875	950
5. Изоалканолы													
Изопропанол	3	60,10	82,20	450	883	505	713	635	615	329	500	351	379
Изобутанол	4	74,13	108,00	584	1055	640	861	778	766	472	638	474	519
Изопентанол	5	88,15	132,00	697	1178	753	981	899	885	584	732	576	632
6. Кетоны-2													
Пропанон	3	58,08	56,20	441	815	484	686	801	648	320	445	332	409
Бутанон	4	72,10	79,60	552	904	590	785	895	758	438	517	429	512
Пентанон	5	86,14	101,70	646	983	684	876	989	847	534	582	515	595
Гексанон	6	100,17	127,20	751	1087	789	979	1099	949	638	662	608	692
7. Простые эфиры													
Диэтиловый	4	74,12	34,48	473	623	480	582	530	566				
Дипропиловый	6	102,18	91,00	656	773	674	744	708	738				
Дибутиловый	8	130,26	142,00	861	966	868	942	891	936				
Диизопропиловый	6	102,18		563	663	585	644	617	621				
8. Сложные эфиры													
Этилацетат	4	88,11	77,10	551	879	597	754	824	741	437			
Пропилацетат	5	102,14	101,60	653	967	698	852	919	842	541			
Бутилацетат	6	116,16	125,00	756	1066	800	954	1044	945	643			
Пентилацетат	7	130,19	148,00	856	1177	900	1065	1154	1051	741			

**Мольные K_M и массовые K_B поправочные коэффициенты чувствительности
для легких газов и углеводородов C_1-C_5
при использовании детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного (ПИД)**

Соединения	Молекулярная масса	ДТП, газ-носитель								ПИД, газ-носитель азот			
		Гелий, стандарт бутан		Водород, стандарт бутан		Азот				стандарт бутан		стандарт бензол	
						стандарт бутан		стандарт бензол					
		K _М	K _В	K _М	K _В	K _М	K _В	K _М	K _В	K _М	K _В	K _М	K _В
Водород	2,016	58,6	2,03										
Гелий	4,003			2,22	1,53								
Азот	28,016	2,02	0,97	1,76	0,85								
Кислород	32,000	2,12	1,17	1,95	1,07								
Аргон	39,944	1,93	1,33										
Оксид углерода	28,011	1,77	0,85	1,87	0,90								
Диоксид углерода	44,011	2,02	1,53	1,55	1,17								
Метан	16,043	2,36	0,65	2,15	0,59					4,02	1,11	5,99	1,23
Этан	30,07	1,66	0,86	1,44	0,74	5,30	2,74	14,63	5,63	2,01	1,04	2,99	1,15
Пропан	44,097	1,30	0,99	1,20	0,91	1,50	1,14	4,14	2,34	1,34	1,02	2,00	1,13
Бутан	58,124	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,76	2,05	1,00	1,00	1,49	1,11
Изобутан	58,124	1,03	1,03	1,07	1,07	1,03	1,03	2,84	2,11	1,00	1,00	1,49	1,11
Пентан	72,15	0,81	1,00	0,89	1,1	0,76	0,94	2,1	1,94	0,805	1,00	1,15	1,11
Изопентан	72,15	0,83	1,03	0,91	1,13	0,78	0,97	2,15	1,99	0,805	1,00	1,2	1,11
Циклопентан	70,14	0,88	1,06					1,56	1,40	0,805	0,97	1,2	1,08

Мольные K_M и массовые K_B поправочные коэффициенты чувствительности для некоторых органических соединений при использовании детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного (ПИД) относительно бензола (газ-носитель азот)

Соединения	Число углеродных атомов в молекуле, n_c	Молекулярная масса	Температура кипения, °C	ДТП		ПИД	
				K_M	K_B	K_M	K_B
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Н-алканы							
Пентан	5	72,15	36,07	2,10	1,94	1,15	1,11
Гексан	6	86,18	68,74	1,04	1,15	1,01	1,11
Гептан	7	100,21	98,43	0,81	1,04	0,86	1,10
Октан	8	114,24	125,66	0,65	0,95	0,75	1,10
Нонан	9	128,26	150,79	0,55	0,90	0,66	1,09
Декан	10	142,29	174,12	0,47	0,86	0,60	1,09
Ундекан	11	156,31	195,98	0,41	0,82	0,53	1,06
Додекан	12	170,34	220,40	0,37	0,80	0,48	1,04
2. Циклоалканы							
Циклопентан	5	70,14	49,26	1,56	1,40	1,20	1,08
Циклогексан	6	84,16	80,74	0,98	1,06	1,00	1,08
Метилциклопентан	6	84,16	71,81	1,32	1,42	1,00	1,08
Метилциклогексан	7	98,19	100,93	0,92	1,16	0,86	1,08
3. Алкилбензолы							
Бензол	6	78,11	80,10	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	7	92,14	110,63	0,83	0,98	0,86	1,01
М-ксилол	8	106,17	139,10	0,70	0,95	0,75	1,02
П-ксилол	8	106,17	138,35	0,69	0,94	0,75	1,02
О-ксилол	8	106,17	144,41	0,78	1,06	0,75	1,02
Этилбензол	8	106,17	136,19	0,69	0,94	0,75	1,02
Изопропилбензол	9	120,20	152,39	0,68	1,05	0,67	1,03

1	2	3	4	5	6	7	8
4. Н-алканолы							
Этанол	2	46,07	78,30	2,94	1,73	4,35	2,57
Пропанол	3	60,10	97,20	1,75	1,35	2,50	1,93
Бутанол	4	74,13	117,70	1,15	1,09	1,72	1,63
Пентанол	5	88,15	138,00	0,88	0,99	1,37	1,54
Гексанол	6	102,18	157,20	0,73	0,95	1,11	1,46
Гептанол	7	116,21	176,00	0,60	0,89	0,93	1,39
Октанол	8	130,24	194,00	0,46	0,77	0,81	1,35
5. Изоалканолы							
Изопропанол	3	60,10	82,20	2,04	1,57	2,63	2,03
Изобутанол	4	74,13	108,00	1,39	1,32	1,85	1,75
Изопентанол	5	88,15	132,00	0,88	0,99	1,41	1,59
6. Кетоны							
Пропанон	3	58,08	56,20	1,54	1,14	3,03	2,25
Бутанон	4	72,10	79,60	1,25	1,15	2,00	1,84
Пентанон	5	86,14	101,70	1,03	1,14	1,49	1,64
Гексанон	6	100,17	127,20	0,85	1,09	1,20	1,54
7. Простые эфиры							
Диэтиловый эфир	4	74,12	34,48	1,22	1,16	2,00	1,89
Дипропиловый эфир	6	102,18	91,00	0,78	1,02	1,20	1,57
Дибутиловый эфир	8	130,26	142,00	0,59	0,98	0,86	1,43
Диизопропиловый эфир	6	102,18		0,86	1,12	1,20	1,57
8. Сложные эфиры							
Этилацетат	4	88,11	77,10	0,84	0,95	2,6	2,93
Пропилацетат	5	102,14	101,60	0,75	0,98	1,82	2,38
Бутилацетат	6	116,16	125,00	0,63	0,94	1,40	2,09
Пентилацетат	7	130,19	148,00	0,56	0,93	1,13	1,88

Предисловие	3
 Раздел 1. Характеристики удерживания в газовой хроматографии и идентификация веществ на их основе	 9
<i>Работа № 1-1. Изготовление насадочной колонки для газохроматографического анализа</i>	<i>24</i>
<i>Работа № 1-2. Определение объемной скорости газа-носителя и эффективности насадочной колонки</i>	<i>28</i>
<i>Работа № 1-3. Определение времени удерживания несорбирующегося вещества и газового объема колонки</i>	<i>40</i>
<i>Работа № 1-4. Определение величин удерживания при использовании насадочных колонок</i>	<i>45</i>
<i>Работа № 1-5. Определение критериев разделения и селективности в газовой хроматографии</i>	<i>49</i>
<i>Работа № 1-6. Идентификация компонентов сложной смеси методом газо-жидкостной хроматографии с использованием индексов удерживания</i>	<i>53</i>
<i>Работа № 1-7. Оценка повторяемости абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания</i>	<i>56</i>
 Раздел 2. Количественный газохроматографический анализ	 60
<i>Работа № 2-1. Количественный анализ методом абсолютной градуировки</i>	<i>67</i>
<i>Работа № 2-2. Количественный хроматографический анализ методами внутреннего и двойного внутреннего стандарта</i>	<i>73</i>
<i>Работа № 2-3. Количественный хроматографический анализ методами асинхронного и последовательного ввода пробы и стандартов с использованием системы метка-стандарт</i>	<i>82</i>
<i>Работа № 2-4. Количественный хроматографический анализ методом внутренней нормализации</i>	<i>88</i>
<i>Работа № 2-5. Разработка методики выполнения хроматографических измерений в количественном анализе</i>	<i>93</i>
<i>Работа № 2-6. Определение концентрации неидентифицированных компонентов смеси</i>	<i>105</i>

Раздел 3. Некоторые физико-химические применения газовой хроматографии	112
<i>Работа № 3-1. Определение константы Генри адсорбционного равновесия и теплоты адсорбции при малых заполнениях поверхности</i>	120
<i>Работа № 3-2. Определение изотермы адсорбции методом газо-адсорбционной хроматографии</i>	124
<i>Работа № 3-3. Определение константы распределения вещества между жидкой и газовой фазами методом газо-жидкостной хроматографии</i>	133
<i>Работа № 3-4. Определение стандартных термодинамических функций сорбции</i>	135
<i>Работа № 3-5. Определение коэффициентов активности методом газо-жидкостной хроматографии</i>	140
<i>Работа № 3-6. Определение избыточных термодинамических функций методом газо-жидкостной хроматографии</i>	144
Приложение	147