

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. НОВИКОВ

ОСНОВЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Конспект лекций

Казань 2013

УДК 543.544 (075.8)

ББК 24.4

Н73

*Рецензенты:*

доктор химических наук, профессор Казанского государственного  
архитектурно-строительного университета *Л.И. Лаптева*;

доктор химических наук, профессор Казанского государственного  
энергетического университета *А.А. Чичиров*

**Новиков В.Ф.**

Н73      Основы газовой хроматографии: конспект лекций /  
В.Ф. Новиков. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2013. – 76 с.

В пособии рассматриваются основные положения теории газовой хроматографии, методы идентификации хроматографических пиков, дан подбор неподвижных фаз и сорбентов для анализа неорганических и органических смесей, способы отбора пробы, детектирование и т.д. Большое внимание уделено вопросу размывания хроматографических пиков, способам их устранения, а также детектирующим системам.

Работа соответствует целевой программе «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и предназначена для студентов, обучающихся по направлениям подготовки: 200100 «Приборостроение», 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника», 150100 «Материаловедение и технология материалов», 280700 «Техносферная безопасность», 141100 «Энергетическое машиностроение», 110400 «Водные биоресурсы и аквакультура» по дисциплинам, в которых рассматриваются методы анализа веществ, материалов, изделий и химических соединений.

УДК 543.544 (075.8)

ББК 24.4

© Новиков В.Ф., 2013

© Казанский государственный энергетический университет, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

В современном промышленном производстве используются эффективные методы анализа, позволяющие контролировать состав сырья и готовой продукции на различных стадиях технологического процесса, а также обнаруживать вредные примеси с целью предотвращения попадания их в окружающую природную среду.

Одним из наиболее перспективных, универсальных и широко используемых методов является газовая хроматография, которая позволяет в процессе одного анализа определить качественный и количественный составы сложных смесей органических и неорганических веществ, а также контролировать содержание токсичных примесей, имеющих концентрацию до  $10^{-10}$  % и меньше.

Метод хроматографии был открыт в 1903 г. русским ученым-ботаником М.С. Цветом в Казанском университете. После многочисленных экспериментов он разделил сложную смесь растительных пигментов из листьев растений пропусканием ее эфирного раствора через стеклянную колонку, заполненную мелом. При этом разделяемые вещества распределялись по длине колонки в виде окрашенных зон, что позволило судить о сложности состава анализируемой смеси.

В 1952 г. английские ученые Джеймс и Мартин открыли метод газожидкостной распределительной хроматографии, создали свою теорию процесса разделения и разработали первую хроматографическую методику анализа жирных кислот. С этого времени начинается бурное развитие газовой хроматографии, которое тесно связано с успехами приборостроительной и компьютерной техники.

Большое распространение этого метода обусловлено возможностью в чрезвычайно широких пределах изменять природу неподвижной жидкой фазы с целью селективного разделения близких по свойствам веществ. Создание различных вариантов газовой хроматографии привело к существенному улучшению аналитического контроля производственных процессов и их автоматизации.

По современным представлениям, хроматографию в целом можно определить как область науки, изучающей движение вещества (или группы веществ) в потоке одной (нескольких) фазы, движущейся относительно другой (нескольких) фазы.

Понятие газовой хроматографии объединяет все методические варианты хроматографии, в которых подвижная фаза находится в газообразном или парообразном состоянии. В этом случае, если неподвижной фазой является

химически и геометрически достаточно однородный адсорбент с широко развитой системой макро- и микропор, вариант называется газoadсорбционной хроматографией.

В газожидкостной хроматографии разделение на компоненты или отдельные группы компонентов осуществляется за счет различий в растворимости индивидуальных веществ анализируемой смеси в пленке жидкой фазы, нанесенной на поверхность макропористого твердого носителя или на стенки полый капиллярной трубки малого диаметра (0,1–0,5 мм) и большой длины (10–1000000 м). В данном случае разделение основано на различном распределении молекул компонентов между неподвижной жидкой фазой и инертным газом-носителем. При этом в хроматографической колонке устанавливается динамическое равновесие. Анализируемая смесь захватывается потоком газа-носителя и проходит по хроматографической колонке с различной скоростью, которая определяется для каждого компонента константой его распределения между газовой и неподвижной жидкой фазами. Хорошо растворимые неподвижной жидкой фазой компоненты продвигаются по хроматографической колонке медленнее и находятся в ней большее время, чем плохо растворимые. В результате различия в энергиях растворения компонентов и происходит их разделение.

Для успешного освоения метода газовой хроматографии необходимо знать основы хроматографического разделения, способы проведения процесса, методику подбора неподвижных жидких фаз и сорбентов, а также условия проведения эксперимента, которые позволяют исследователю в конкретных случаях успешно решать поставленные задачи.

## ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ

Процесс хроматографического разделения состоит из стадий разделения веществ, зависящей от свойств неподвижной жидкой фазы или адсорбента, и стадии размывания полос разделяемых компонентов, которая приводит к ухудшению разделения. Разделение определяется физико-химическими характеристиками разделяемых веществ (сорбатов) и зависит от энергии их межмолекулярного взаимодействия с неподвижной жидкой фазой. Специфичность процесса хроматографического разделения заключается в многократности актов растворения в неподвижной жидкой фазе и вымывания компонентов газом-носителем. Это позволяет достичь эффективного разделения при малых различиях в сорбируемости компонентов. Теоретические основы газожидкостной хроматографии базируются на изучении процессов размывания в хроматографической колонке.

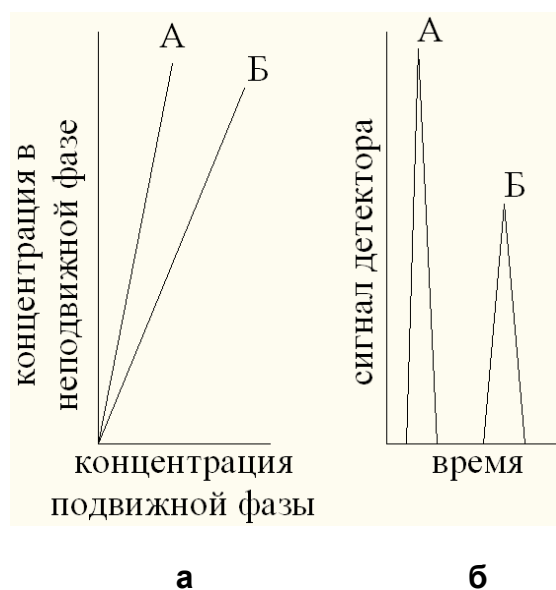
Как следует из определения хроматографии, анализируемое вещество (сорбат) распределяется между подвижной и неподвижной фазами. Отношение концентраций в первой и второй фазах называется коэффициентом распределения  $K$ . Для газожидкостной хроматографии  $K$  является безразмерной величиной и соответствует константе Генри.

Таким образом, вещество в газообразном состоянии поступает в хроматографическую колонку, в которой происходят процессы его растворения в пленке неподвижной жидкой фазы, нанесенной на поверхность инертного твердого носителя, и адсорбции на твердой поверхности. Эти процессы описывает адсорбционная изотерма Ленгмюра. Предполагается, что на поверхности сорбента имеются активные центры, на которых под действием поверхностных сил происходит адсорбция газообразных молекул. Если сорбент обладает сильной сорбционной активностью, то его поверхность быстрее покрывается мономолекулярным слоем анализируемого вещества. В данном случае между молекулами на поверхности и молекулами в газовой фазе устанавливается сорбционное равновесие. Это равновесие зависит от температуры разделения, давления газа-носителя, концентрации анализируемого вещества, физико-химической характеристики сорбента и природы анализируемых сорбатов. Энергия сорбции возрастает при увеличении поверхности сорбента и уменьшении температуры разделения.

Процесс сорбции состоит из диффузии молекул к зерну (внешняя диффузия), диффузии внутрь зерна (внутренняя диффузия) и акта сорбции. Скорость сорбции обычно бывает пропорциональна разности концентраций в

растворе и у поверхности сорбента. В состоянии равновесия скорость сорбции равняется скорости десорбции.

Зависимость концентрации вещества в подвижной фазе от концентрации в неподвижной фазе графически выражается изотермой распределения Ленгмюра. Если коэффициент распределения  $K$  не зависит от концентрации и изотерма имеет линейный вид, пики на хроматограмме получаются симметричными, а размывание хроматографической зоны вещества в колонке подчиняется нормальному (гауссовому) распределению независимых величин (рис. 1).

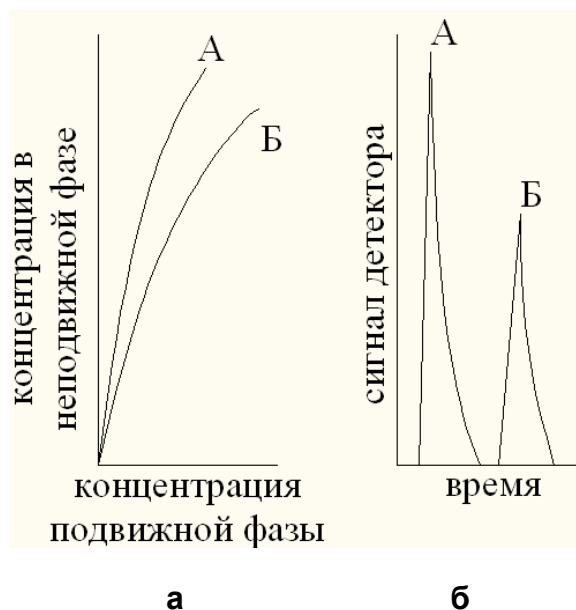


**Рис. 1. Линейная изотерма Ленгмюра (а) и вид хроматограмм (б)**

В большинстве случаев для газожидкостной хроматографии изотермы растворения имеют линейный вид, вследствие чего хроматографические пики получаются симметричными. Поэтому коэффициент Генри, равный отношению концентрации вещества в неподвижной фазе к концентрации в газовой фазе, является величиной постоянной.

Если изотерма растворения имеет нелинейный вид (что является характерным для неоптимальной концентрации неподвижной жидкой фазы на поверхности твердого носителя), то коэффициент Генри при изменении концентрации меняется.

В случае выпуклой формы изотермы Ленгмюра с повышением концентрации анализируемого вещества коэффициент Генри уменьшается. Это приводит к возрастанию скорости продвижения зон с большими концентрациями. На выходе из хроматографической колонки полоса регистрируется в форме пика с резким отвесным фронтом и растянутой задней границей, т.е. форма пика искажается, появляются так называемые «хвосты» (рис. 2).



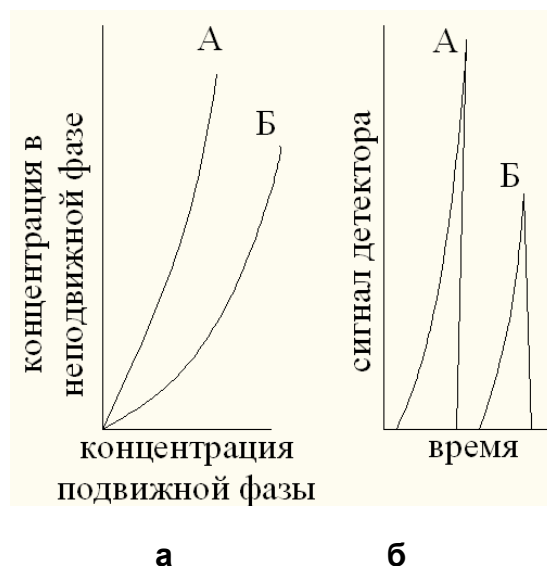
**Рис. 2. Выпуклая изотерма Ленгмюра (а) и вид хроматограмм (б)**

Такой случай является характерным при малой степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой, когда определяющее влияние начинают оказывать адсорбционные центры твердого носителя различной активности. При сорбции молекулы анализируемого вещества в первую очередь растворяются в неподвижной жидкой фазе и занимают самые активные участки поверхности твердого носителя, не покрытые жидкой фазой.

Если активных центров растворения и адсорбции не хватает для других молекул, то они сорбируются менее активными центрами, т.е. на этих центрах в сорбируемом состоянии молекулы будут находиться меньшее время, а скорость их продвижения по хроматографической колонке будет выше. На хроматограмме это отобразится в виде размытия задней границы пика. Таким образом, при больших концентрациях анализируемых веществ достигается насыщение сорбента.

Для вогнутой изотермы Ленгмюра, наоборот, с повышением концентрации коэффициент Генри увеличивается, а скорость продвижения зон с большими концентрациями уменьшается, что также приводит к искажению формы хроматографического пика (рис. 3).

Такое поведение является характерным при растворении сильнополярных веществ в неполярной неподвижной жидкой фазе или при взаимодействии сорбата с неполярной поверхностью твердого носителя, когда на ней образуется полимолекулярный слой разделяемого вещества. Форма хроматографического пика искажается также, если при растворении малых количеств веществ в неподвижной жидкой фазе происходит взаимодействие их между собой.



**Рис. 3. Вогнутая изотерма Ленгмюра (а) и вид хроматограмм (б)**

Для высоких концентраций растворенных в неподвижной жидкой фазе компонентов плотность адсорбированных молекул может стать больше емкости монослоя, что приведет к взаимодействию анализируемых веществ между собой и ухудшению формы хроматографических пиков. Особенно сильно такое взаимодействие проявляется для органических веществ, склонных к ассоциации. Зоны с высокой концентрацией ассоциированных веществ двигаются по хроматографической колонке с большей скоростью, что отражается на хроматограмме в виде растянутого переднего края (фронта).

Такие искажающие факторы существенно ухудшают условия хроматографического разделения, поскольку получаются асимметричные пики, площади которых трудно замерить с необходимой точностью. Анализ формы хроматографического пика позволяет определить вид изотермы Ленгмюра и подобрать условия хроматографического разделения, которые в той или иной мере компенсируют размывание хроматографической полосы.

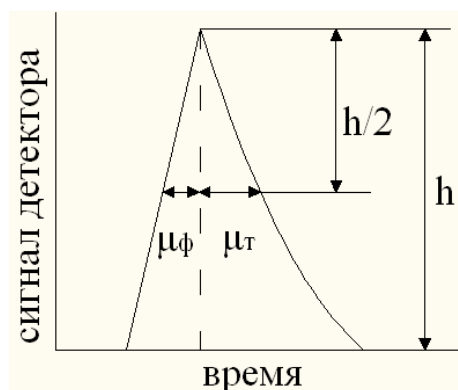
Для сравнения различных сорбентов, твердых носителей, газовой схемы хроматографа и методики проведения анализа пользуются коэффициентом асимметрии по Янаку, который вычисляется непосредственно из хроматограммы путем измерения отношения полуширины пика на половине его высоты:

$$K_s = \mu_m / \mu_{cp} \cdot \quad (1)$$

Таким образом, в случае линейной изотермы растворения скорость движения хроматографической полосы не зависит от концентрации компонента, поэтому она не размывается. Для выпуклой изотермы малые концентрации сорбата продвигаются по хроматографической колонке медленнее



больших, а при вогнутой наоборот, что вызывает размывание хроматографической полосы.



**Рис. 4. График для расчета коэффициента асимметрии по Янаку:**  
 $h$  – высота пика,  $h/2$  – полувысота пика,  $\mu_f$  – полуширина пика фронта на половине его высоты,  $\mu_t$  – полуширина пика тыла на половине его высоты

Коэффициент асимметрии по Янаку можно считать количественной мерой размывания. Если хроматографическая кривая симметрична и соответствует гауссовскому распределению, то обычно коэффициент асимметрии равен 1,0–1,5, при умеренной асимметрии  $K_s = 1,5 - 3,0$ , а при средней  $K_s = 3$  и более.

## ГЛАВА 2. ПОНЯТИЕ О ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ТАРЕЛКЕ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕЕМТЕРА

Одна из первых теорий размывания хроматографической полосы была разработана Мартином и Синжем. Эта теория базируется на концепции теоретических тарелок, хроматографическая колонка рассматривается в виде большого количества участков или секций. Теория теоретических тарелок рассматривает слой сорбента как последовательность элементарных слоев, в каждом из которых устанавливается равновесие между подвижной и неподвижной фазами.

Представление о теоретической тарелке в газовой хроматографии заимствовано из теории дистилляции, так как первые дистилляционные колонки состояли из приспособлений, называемых тарелками. Теоретическая тарелка соответствует такому участку хроматографической колонки, в котором происходит элементарный акт распределения компонента между газовой и неподвижной жидкой фазами. Это распределение происходит в соответствии с изотермой сорбции, а размер тарелки определяется ее высотой. Высота тарелки зависит от коэффициента распределения, т.е. меняется в зависимости

от физико-химических свойств анализируемых веществ. Если число теоретических тарелок достаточно велико, то кривая становится похожей на кривую распределения Гаусса, т.е. компонент из первой тарелки будет вымываться только при бесконечно большем числе промываний.

Специфичность процесса хроматографического разделения заключается в том, что равновесие устанавливается не постепенно в отдельных тарелках, а происходит одновременно во всех тарелках. Если смесь двух веществ ввести в нулевую тарелку, что соответствует началу хроматографической колонки, то первая же порция подвижной фазы вызовет смещение обоих веществ в первую тарелку. Согласно коэффициентам распределения, в этой тарелке установится динамическое равновесие. В дальнейшем избыток компонентов в газовой фазе будет перенесен во вторую тарелку и в ней также установится равновесие. В результате такого процесса равновесие в первой тарелке нарушается, часть вещества из неподвижной фазы испаряется в газовую до достижения нового равновесия. Процесс повторяется до тех пор, пока компоненты не выйдут из хроматографической колонки. Если число тарелок достаточно велико, то выходная кривая примет вид кривой распределения Гаусса. Обычно в хроматографическую колонку дозируют больший объем пробы, чем может вместить теоретическая тарелка. Некоторое количество вещества, не поместившееся в первой тарелке, переходит на следующие, т.е. процесс хроматографического разделения сразу начинается на нескольких тарелках. Теория теоретических тарелок позволяет описывать движение области максимальной концентрации вещества, экспериментально оценивать ширину полосы и эффективность хроматографической колонки. Согласно теории тарелок, вся колонка состоит из ряда равновесных зон, а время удерживания пропорционально числу теоретических тарелок  $N$ :

$$t_e = k \cdot N, \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Ширина полосы  $\mu$  связана с  $N$  следующим соотношением:

$$\mu = k4\sqrt{N}. \quad (3)$$

Хроматографический пик является результатом сложения хроматографических кривых, которые взаимно перекрываются и соответствуют «начальным» тарелкам. Мартин и Синж предложили представлять хроматографическую колонку как некоторое число теоретических (воображаемых) тарелок, которое можно определить экспериментально на основе хроматографического пика по формуле:

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{\mu} \right)^2, \text{ или } N = 5,54 \left( \frac{l_x}{\mu_{0/5}} \right)^2, \quad (4)$$

где  $N$  – число теоретических тарелок;  $l_x$  – расстояние на хроматограмме от места ввода пробы до максимума удерживания хроматографического пика;  $\mu_{0,5}$  – ширина пика на половине его высоты;  $\mu$  – ширина пика у основания;  $t_R$  – время удерживания.

Таким образом, число теоретических тарелок можно рассчитать, зная форму хроматографического пика.

Поскольку число теоретических тарелок не зависит от размеров и формы хроматографической колонки, оно не может являться достаточной характеристикой хроматографического разделения. Поэтому в теорию газовой хроматографии было введено понятие высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ), которое в научной литературе обозначается символом  $H$  и является количественной мерой размывания.

ВЭТТ – это длина элементарного участка колонки, на котором достигается мгновенное равновесие между концентрациями вещества в подвижной и неподвижной фазах. Она определяется отношением длины хроматографической колонки  $l$  к ее эффективности  $N$ :

$$H = l / N. \quad (5)$$

Каждая тарелка содержит подвижную газовую и неподвижную жидкую фазы. Предполагается, что анализируемое вещество проходит каждую тарелку периодическими толчками, в результате чего между газовой и неподвижной жидкой фазами устанавливается динамическое равновесие. С каждой новой порцией газа-носителя концентрация вещества уменьшается на первых тарелках и возрастает на следующих, затем снова уменьшается и т.д. Такой процесс способствует «размыванию» компонента по нескольким тарелкам, на средних тарелках его максимальная концентрация будет ниже исходной.

Размывание хроматографической полосы Ван-Деемтер объяснил диффузией в газе и порах сорбента и массообменом между газом и неподвижной жидкой фазой. В хроматографической колонке происходит вихревая диффузия, которая вызывается завихрением газа вокруг зерен сорбента, и молекулярная диффузия в газовой фазе, обусловленная тепловым движением молекул. Размыванию хроматографической полосы способствует также недостаточная скорость массопередачи от газа к поверхности неподвижной жидкой фазы, т.е. внешняя диффузия. Определенную роль играет внутренняя диффузия, которая проявляется при недостаточной скорости миграции молекул сорбированного вещества с поверхности неподвижной жидкой фазы внутрь газа-носителя. Внешне- и внутридиффузионная массопередачи направлены поперек потока газа-носителя, и при их замедлении размывание хроматографической полосы увеличивается.

Таким образом, общий коэффициент диффузии  $D_{\text{эфф}}$  будет складываться из суммы эффективных коэффициентов диффузии отдельных стадий:

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{мол}} + D_{\text{вихр}} + D_{\text{кин}}. \quad (6)$$

Для учета факторов, способствующих размыванию хроматографической полосы, Ван-Деемтер вывел уравнение, связывающее эффективность разделения с условиями хроматографического анализа:

$$H = A + B/\nu_{\alpha} + C\nu_{\alpha}, \quad (7)$$

где  $A = 2\lambda d$  – константа, определяющая вклад вихревой диффузии, т.е. изменение скорости потока по сечению колонки;  $\lambda$  – неравномерность распределения зерна сорбента по размерам и их конфигурация;  $d$  – поперечный размер зерен сорбента;  $B = 2/D$  – константа, определяющая вклад молекулярной диффузии;  $\nu$  – коэффициент извилистости;  $D$  – коэффициент диффузии в газовой фазе;  $C$  – константа, определяющая вклад внутри- и внешнедиффузионной массопередачи:

$$C = 2Kd_{\text{ж}}^2 / 3(1 + K)^2 D_{\text{ж}}, \quad (8)$$

где  $d_{\text{ж}}^2$  – эффективная толщина пленки неподвижной жидкой фазы;  $D_{\text{ж}}$  – коэффициент диффузии в жидкой фазе;  $K$  – приведенный коэффициент распределения;  $\pi$  – коэффициент, учитывающий шарообразную конфигурацию зерен насадки:

$$K' = K \cdot \chi / \chi', \quad (9)$$

где  $K$  – истинный коэффициент распределения;  $\chi$  – доля поперечного сечения колонки, занятая газом-носителем;  $\chi'$  – доля поперечного сечения колонки, занятая неподвижной фазой.

Константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  в уравнении Ван-Деемтера являются постоянными величинами для данной хроматографической системы.

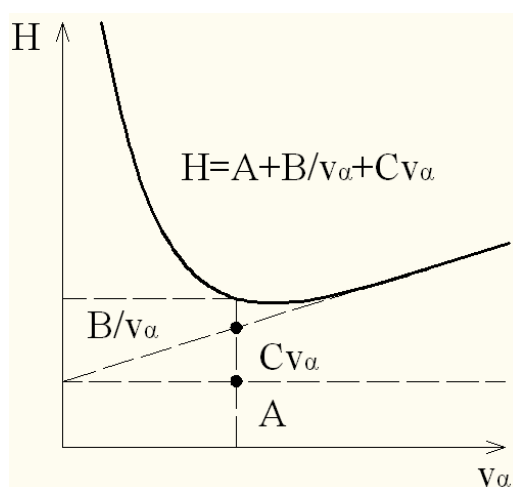
Константа  $A$  зависит от равномерности заполнения колонки, размеров зерен твердого носителя и не зависит от скорости газового потока. Константа  $B$ , определяющая молекулярную диффузию, имеет значение при малых скоростях газового потока. Молекулы анализируемого вещества и газа-носителя обладают большими степенями свободы, чем молекулы неподвижной жидкой фазы, поэтому они могут двигаться против тока газа-носителя и запаздывать, что способствует размыванию хроматографической полосы.

Константа  $C$ , определяющая диффузионную массопередачу, наиболее сильно сказывается при больших степенях пропитки твердого носителя неподвижной фазой. Последняя образует на поверхности макропор твердого носителя тонкую пленку, а микропоры заполняются неподвижной фазой

полностью. Молекулы анализируемых веществ диффундируют с газом-носителем к жидкой пленке, растворяются в ней и распространяются в продольном и поперечном направлениях. Время удерживания молекул в жидкой пленке зависит от ее толщины, т.е. от диффузионной массопередачи.

Уравнение Ван-Деемтера решить математически чрезвычайно трудно, так как необходимо учитывать действие многих факторов. На практике его решают графически путем построения зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки  $H$  от скорости газа-носителя. По графику, представленному на рис. 5, практически определяют область оптимальной скорости газа-носителя, которая соответствует высокой эффективности хроматографической колонки, а также оценивают вклад членов уравнения Ван-Деемтера в размывание хроматографической полосы.

Из рисунка видно, что вихревая диффузия (коэффициент  $A$  в уравнении Ван-Деемтера) не зависит от скорости газа-носителя. Сопротивление колонки прохождению массы (коэффициент  $C$ ) при увеличении скорости газа-носителя резко возрастает, а молекулярная диффузия в газовой фазе (коэффициент  $B$ ) увеличивается при уменьшении скорости ( $v_\alpha$ ).



**Рис. 5. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки  $H$  от линейной скорости газа-носителя  $v_\alpha$**

Таким образом, уравнение Ван-Деемтера в его графическом изображении позволяет найти оптимальные значения условий хроматографирования, размер зерен твердого носителя, количество неподвижной жидкой фазы и скорость газа-носителя. Для уменьшения вихревой диффузии нужно использовать сорбент с минимально малыми размерами, для уменьшения молекулярной диффузии в газовой фазе следует применять мелкодисперсные частицы твердого носителя и заполнять колонку как можно более однородно; что-

бы уменьшить диффузионную массопередачу, необходимо использовать тонкий слой неподвижной жидкой фазы.

Эффективность работы хроматографической колонки можно изменять путем регулирования скорости газа-носителя. При низких скоростях газа-носителя преимущественный вклад в величину ( $H$ ) вносит вихревая диффузия, а при высоких скоростях преобладает влияние массопереноса.

Уравнение Ван-Деемтера противоречиво, поскольку для уменьшения размывания хроматографического пика величину диффузии необходимо уменьшить, а для поддержания равновесия – увеличить. Применение малых частиц твердого носителя повышает эффективность разделения, но в то же время уменьшает скорость газа-носителя и увеличивает перепад давлений на входе и выходе из хроматографической колонки. Для уменьшения продольной диффузии следует поддерживать высокую скорость газа-носителя, что ухудшает условия протекания процессов массообмена.

### ГЛАВА 3. ЭЛЮЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для определения параметров процесса разделения используется хроматографический пик – концентрационный профиль, фиксируемый детектором в виде функции времени. Ширина концентрационного профиля характеризуется средним отклонением от осевой линии. Если разделяемый компонент не сорбируется, то в хроматографической колонке он не будет удерживаться и выйдет из нее со скоростью, равной скорости газа-носителя. Способность хроматографической колонки к сорбции оценивается с помощью абсолютных или относительных характеристик удерживания, которые вычисляются непосредственно из значений времени удерживания компонента ( $t_R$ ). Время удерживания измеряется от момента ввода пробы до появления максимума хроматографического пика:

$$t_R = t_0 + t'_R, \quad (10)$$

где  $t_R$  – время удерживания компонента;  $t_0$  – время нахождения молекул в газовой фазе;  $t'_R$  – время нахождения молекул в сорбированном состоянии, т.е. исправленное время удерживания.

Если время удерживания компонента умножить на скорость газа-носителя, то можно получить удерживаемый объем  $V_r$ . Удерживаемый объем – это объем газа-носителя, который необходимо пропустить через хроматографическую колонку для того, чтобы элюировать (извлечь) данный компонент;  $V_r$  является основой всех хроматографических расчетов и определяется по формуле  $V_r = t_R \cdot v$ .

Для определения истинной скорости газа-носителя вводится поправка на его сжимаемость:

$$V_{\alpha} = V_{\alpha}(P) = \frac{P_P - P_{\omega}}{P_0} \cdot \frac{T}{T_P}. \quad (11)$$

«Мертвый» объем колонки  $V_0 = t_0 V_{\alpha}$ . Для определения «мертвого» объема хроматографической колонки необходимо зафиксировать время выхода  $t_0$  несорбирующего компонента. Приведенный удерживаемый объем:

$$V'_R = (t_R - t_0) V_{\alpha} = t'_R \cdot V_{\alpha}. \quad (12)$$

Для расчетов аналитических составляющих и термодинамических свойств различных систем широко применяются абсолютные характеристики удерживания с учетом «мертвого» объема колонки. Оценку селективных характеристик неподвижных жидких фаз и сорбентов, а также определение термодинамических параметров растворения производят на основе абсолютного удельного удерживаемого объема:

$$V_g = \frac{(t_x - t_0) V_{\alpha} \cdot 273,16}{g T_P} \cdot \frac{P - P_{H_2O}}{P_0} \cdot \frac{3 \left( \frac{P}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left( \frac{P}{P_0} \right)^3 - 1}, \quad (13)$$

где  $V_{\alpha}$  – расход газа-носителя на выходе из колонки, мл/с;  $T_P$  – температура расходомера, К;  $g$  – масса неподвижной жидкой фазы, г;  $P$  и  $P_0$  – давление на входе и выходе из хроматографической колонки соответственно, мм рт. ст.;  $P_{H_2O}$  – упругость паров воды при  $T_P$ , мм рт. ст.;  $t_x$  – время удерживания анализируемого компонента;  $t_0$  – время удерживания несорбирующего вещества.

Наиболее естественным параметром при взаимодействии молекул можно считать удерживание анализируемого вещества молекулами неподвижной фазы, так как величина мольного удерживания прямо связана с термодинамическими функциями растворения. Поэтому часто определяется абсолютный вольный удерживаемый объем:

$$V_M = V_g \cdot M, \text{ мл/моль или л/моль}, \quad (14)$$

где  $M$  – молекулярная масса неподвижной жидкой фазы, г.

Удерживаемый объем анализируемого вещества представляет собой функцию коэффициента распределения. Для линейной изотермы сорбции момент регистрации максимума пика на хроматограмме соответствует тако-

му состоянию, когда одна половина от общего количества анализируемого вещества находится в сорбенте, а другая распределена в газе, покинувшем ее. Объем газовой фазы, необходимый для достижения равенства количества анализируемого вещества в обеих фазах, будет соответствовать приведенному удерживаемому объему:

$$V' = \omega_c \cdot \Gamma, \quad (15)$$

где  $V'$  – объем газовой фазы;  $\omega_c$  – объем, занимаемый «неподвижной» жидкой фазой;  $\Gamma$  – коэффициент Генри, равный коэффициенту распределения.

Коэффициент Генри равен удерживаемому объему, отнесенному к 1 мл неподвижной жидкой фазы. Коэффициент распределения  $K$  можно рассчитать из мольного удерживания:

$$V_{\text{мм}} = 1/K. \quad (16)$$

Кроме абсолютных параметров удерживания, в газожидкостной хроматографии широко применяются относительные характеристики, на основе которых чаще всего осуществляется идентификация хроматографических пиков.

Относительный удерживаемый объем равен отношению любых абсолютных параметров удерживания исследуемых веществ к характеристикам вещества-стандарта с учетом времени удерживания несорбируемого компонента. Его можно определить непосредственно из хроматограммы по формуле:

$$V_{\text{отн}} = \frac{t_x - t_0}{t_{\text{ст}} - t_0}, \quad (17)$$

где  $t_{\text{ст}}$  – время удерживания стандартного вещества;  $t_x$  – время удерживания анализируемого вещества.

Значения относительных удерживаемых объемов (относительное удерживание) приведены в справочной литературе для многих неподвижных жидких фаз и анализируемых веществ. На основе относительного удерживания проводят идентификацию хроматографических пиков путем сравнения их значений с литературными данными.

Если относительное удерживание определяется на основе одного стандартного вещества (чаще всего гексана), то при расчете индексов удерживания в качестве стандартов используются нормальные парафиновые углеводороды с числом атомов углерода в молекуле  $Z$  и  $(Z + 1)$ :

$$I = 100 \frac{\lg(t_x - t_0) - \lg(t_z - t_0)}{\lg(t_{z+1} - t_0) - \lg(t_z - t_0)} + 100z, \quad (18)$$

где  $t_x$  – время удерживания определяемого компонента;  $t_z$  – время удерживания стандартного парафинового углеводорода с числом атомов углеводорода



рода в молекуле  $z$ ;  $t_z$  – время удерживания стандартного парафинового углеводорода с числом атомов углерода в молекуле ( $z + 1$ ).

Таким образом, для метана логарифмический индекс удерживания будет 100, для этана – 200, для пропана – 300, для бутана – 400, для пентана – 500 и т.д. Если время удерживания анализируемого вещества будет зафиксировано между временем удерживания, например, бутана и пентана, то логарифмический индекс удерживания этого компонента будет иметь промежуточное значение между 400 и 500.

Аналогично логарифмически рассчитываются и линейные индексы удерживания, введенные впервые в практику хроматографического анализа профессором М.С. Вигдергаузом:

$$j = \frac{(t_x - t_0) - (t_z - t_0)}{(t_{z+1} - t_0) - (t_z - t_0)} + z. \quad (19)$$

Для расчета линейных индексов удерживания в качестве стандартных веществ также принимаются нормальные парафиновые углеводороды. Для метана индекс удерживания будет равен 1, для этана – 2, для пропана – 3, бутана – 4 и т.д.

При расчете логарифмических и линейных индексов удерживания нормальные парафиновые углеводороды подбирают таким образом, чтобы анализируемое вещество давало пик на хроматограмме между пиками соседних гомологов. Величины индексов удерживания так же, как и удерживаемые объемы, являются табличными данными. Они опубликованы в научно-технической литературе для многих неподвижных жидких фаз и анализируемых веществ. Измерения на основе индексов удерживания более точные, чем с помощью удерживаемых объемов. В настоящее время они нашли широкое применение для идентификации хроматографических пиков.

#### **ГЛАВА 4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ**

В хроматографической колонке происходит процесс разделения анализируемой пробы на компоненты. Это разделение зависит от физико-химических свойств неподвижной жидкой фазы, природа которой может в определенной степени влиять также на характер размывания хроматографических зон. Неподвижная жидкая фаза должна обладать следующими свойствами: хорошей селективностью разделения, низким давлением пара при рабочих температурах, химической стабильностью, низкой вязкостью, устойчивостью к температуре, гидролизу и химическому взаимодействию с

разделяемыми веществами, газом-носителем и металлическими частями хроматографической аппаратуры.

Одним из наиболее важных свойств неподвижной жидкой фазы является ее селективность, которая определяется способностью анализируемых веществ к смещению максимумов зон относительно друг друга. Преимуществом метода газожидкостной хроматографии перед другими методами разделения можно считать управление в широких пределах селективностью хроматографической колонки путем изменения природы неподвижной жидкой фазы и условий проведения эксперимента.

В зависимости от задачи анализа селективность необходимо рассматривать как способность к разделению: каких-либо двух компонентов, компонентов одного гомологического ряда, компонентов двух или нескольких гомологических рядов.

Для выяснения селективных свойств неподвижных жидких фаз необходимо рассмотреть некоторые закономерности растворения в них анализируемых веществ. Если проба поступает в хроматографическую колонку при достаточно большом разбавлении, то будет выполняться закон Рауля, который гласит, что для идеальных растворов парциальное давление растворенного вещества пропорционально его мольной доле:

$$P_I = X_I P_I^0, \quad (20)$$

где  $P_I$  – парциальное давление вещества над раствором;  $X_I$  – мольная доля вещества в растворе;  $P_I^0$  – давление пара растворенного вещества в чистом виде при данной температуре.

Для учета отклонений растворов от идеального состояния был введен коэффициент активности  $\gamma^0$ . Это величина безразмерная, она служит характеристикой отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных:

$$P_I = \gamma^0 X_I P_I^0. \quad (21)$$

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении определить в газожидкостной хроматографии можно по абсолютному удельному удерживаемому объему:

$$\gamma^0 = R_1 273,16 / M \cdot P_I^0 \cdot V_g, \quad (22)$$

где  $V_g$  – абсолютный удерживаемый объем;  $R_1$  – универсальная газовая постоянная;  $M$  – молекулярная масса неподвижной жидкой фазы;  $P_I^0$  – давление пара анализируемого вещества.

Положительное отклонение от закона Рауля означает, что парциальное давление компонента над раствором больше, чем при идеальном соотношении. Это может быть следствием плохой растворимости компонентов. Тогда энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя будет меньше энергии взаимодействия молекул растворителя между собой.

Отрицательное отклонение от закона Рауля свидетельствует о том, что энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя больше энергии взаимодействия растворителя друг с другом, а коэффициент активности меньше единицы.

Относительное удерживание согласно уравнению Херингтона ( $\lg V_{\text{отн}} = \lg \frac{P_2^0}{P_1^0} + \lg \frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0}$ ) определяется отношениями давлений насыщенных

паров разделяемых компонентов ( $\frac{P_2^0}{P_1^0}$ ) и их коэффициентов активности в не-

подвижной жидкой фазе ( $\frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0}$ ). Величину  $\lg \frac{P_2^0}{P_1^0}$  можно рассматривать как ха-

рактеристику относительной летучести, а величину  $\lg \frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0}$  – как характери-

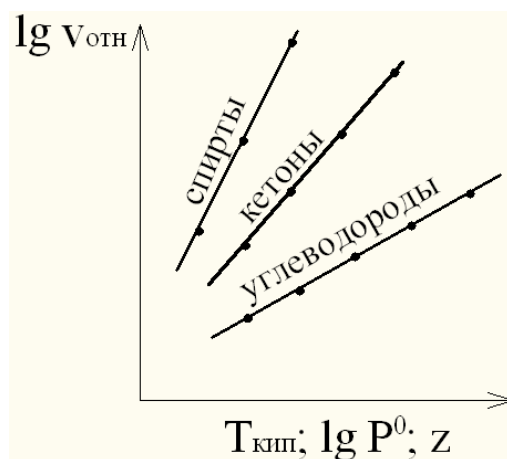
стику относительной активности двух компонентов. Относительная летучесть определяется давлением паров разделяемых веществ и изменяется только при изменении температуры.

Селективность разделения зависит от природы неподвижной жидкой фазы и ее взаимодействия с анализируемыми веществами. Для неполярных неподвижных жидких фаз коэффициенты активности компонентов одного гомологического ряда близки между собой, поэтому второе слагаемое в формуле Херингтона равно нулю. В этом случае разделение будет осуществляться, если у анализируемых веществ будет сильное различие в давлении пара.

Если коэффициенты активности равны или близки единице, то селективность разделения будет определяться различием давлений насыщенных паров, что является характерным при разделении членов гомологического ряда. Поэтому критерием выбора неподвижной жидкой фазы для разделения членов гомологического ряда может служить отношение удерживаемых объемов двух соседних гомологов.

При разделении компонентов различных гомологических рядов с близким величинами давлений насыщенных паров селективность разделения определяется различием в значениях коэффициентов активности. При этом не-

обходимо применять такие неподвижные жидкие фазы, которые вызывают сдвиг кривых на графиках линейной зависимости относительного удерживания от числа атомов углерода в молекуле, температуры кипения компонентов или логарифма давления паров (рис. 6). Этот сдвиг можно считать основным показателем селективности неподвижной жидкой фазы при разделении веществ различных гомологических рядов.



**Рис. 6. Зависимость относительного удерживаемого объема  $v_{отн}$  от  $T_{кип}$ ;  $\lg P^0$ ;  $z$**

Для количественной оценки селективности неподвижных жидких фаз Байер предложил параметр ( $\delta$ ), равный отношению приведенных удерживаемых объемов двух веществ различных гомологических рядов с одинаковым давлением насыщенного пара при рабочей температуре хроматографической колонки (одинаковые или близкие температуры кипения):

$$\delta = \frac{P_2^0}{P_1^0} \cdot \frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0}. \quad (23)$$

Селективность неподвижных жидких фаз при разделении двух компонентов можно охарактеризовать коэффициентом селективности  $K_c$ :

$$K_c = 2 \frac{(t_2 - t_0) - (t_1 - t_0)}{(t_2 - t_0) + (t_1 - t_0)}, \quad (24)$$

где  $t_1$ ,  $t_2$  – времена удерживания первого и второго компонентов;  $t_0$  – время удерживания несорбирующегося компонента.

Коэффициент селективности зависит от температуры разделения и физико-химических свойств неподвижной жидкой фазы.

Селективность хроматографической колонки характеризуется коэффициентом селективности  $k_c$ , который зависит от соотношения объемов, занимаемых газовой и жидкой фазами, а также от степени пропитки сорбента:

$$k_c = 2 \frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1}. \quad (25)$$

Коэффициенты селективности колонки  $k_c$  и неподвижной жидкой фазы  $K_c$  связаны между собой соотношением:

$$K_c = k_c \left( 1 - \frac{t_0}{t} \right), \quad (26)$$

где  $t$  – время удерживания компонента.

Для количественной оценки полноты разделения бинарных смесей компонентов применяют критерий разделения  $K$ , который учитывает действие на полноту разделения как эффективности колонки, так и её селективности:

$$K = \Delta l / (\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}), \quad (27)$$

где  $\Delta l$  – отношение расстояний между максимумами удерживания хроматографических пиков двух компонентов;  $\mu_{0,5(1)}$  и  $\mu_{0,5(2)}$  – ширина пика на половине его высоты для первого и второго компонентов соответственно.

Если  $K = 0,8-1,0$ , то разделение считается вполне удовлетворительным, если  $K > 1$ , то это значит, что между пиками 1 и 2 могут быть помещены пики других компонентов. Критерий разделения  $K$  связан с эффективностью хроматографического разделения соотношением:

$$K = 0,424 \frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1} \sqrt{n} = 0,424 \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_2 + \Gamma_1} \sqrt{l/H}, \quad (28)$$

где  $n$  – эффективность разделения;  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – коэффициенты Генри 1-го и 2-го компонентов;  $l$  – длина хроматографической колонки;  $H$  – высота эквивалентная теоретической тарелки.

В результате влияния объема хроматографической колонки, который занят газовой фазой, коэффициент селективностей колонки ( $k_c$ ) меньше коэффициента селективности неподвижной жидкой фазы ( $K_c$ ). Однако с ростом сорбируемости анализируемых веществ эта разница уменьшается.

## ГЛАВА 5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ СОРБАТ-СОРБЕНТ

В газожидкостной хроматографии селективность разделения компонентов определяется различием энергий их растворения в неподвижной жидкой фазе.

Между молекулами неподвижной жидкой фазы и анализируемого вещества действуют определенные силы притяжения, природа которых может

быть различной. Основными видами межмолекулярных взаимодействий являются: дисперсионное, индукционное и ориентационное. Важную роль играют также донорно-акцепторное взаимодействие, водородная связь, а также силы комплексообразования.

Дисперсионное взаимодействие объясняется миграцией электронной плотности молекулы в малые промежутки времени. В результате непрерывного движения электронов молекула и атом в каждый момент времени электрически несимметричны и обладают дипольными моментами, которые компенсируют друг друга. Поэтому даже неполярный атом в любое время может обладать дипольным моментом. Но поскольку вероятность ориентации в любом направлении одинакова, средний дипольный момент принимает нулевое значение. Этот вид межмолекулярного взаимодействия характерен для любой молекулы. Во многих случаях вклад в удерживание дисперсионного взаимодействия в процессе разделения составляет более 50 %. Дисперсионное взаимодействие проявляется сильнее для компонентов, имеющих высокие температуры кипения. Оно ослабляется при уменьшении молекулярного веса и увеличении разветвленности молекулы анализируемого вещества, зависит от положения двойной связи в молекуле и конфигурации последней.

Индукционное взаимодействие составляет сравнительно малую долю межмолекулярных сил. Оно основано на том, что электрическое поле дипольной молекулы индуцирует в другой поляризуемой молекуле электрический момент, в результате чего молекулы притягиваются. Это притяжение не зависит от температуры и чаще всего наблюдается между полярной молекулой и молекулой с нулевым дипольным моментом. Обычно под действием этих сил происходит поляризация двойных связей молекул анализируемого вещества или неподвижной жидкой фазы. Такая поляризация обычно бывает достаточной для увеличения селективности разделения сорбатов на неподвижной жидкой фазе, так как при поляризации двойных связей возрастают объемы удерживания компонентов. Доля индукционных сил в межмолекулярном взаимодействии невелика (5–10 %).

Ориентационное взаимодействие происходит между молекулами, имеющими постоянные дипольные моменты. Каждый диполь подвергается действию момента вращения в поле другого диполя. Диполи ориентируются таким образом, чтобы отрицательный заряд был ближе к положительному. С повышением температуры ориентационное взаимодействие уменьшается, так как кинетическая энергия молекул возрастает, и ориентация их нарушается. Селективность разделения компонентов, способных к ориентационному взаимодействию, с повышением температуры также будет уменьшаться.

Донорно-акцепторное взаимодействие возникает тогда, когда один из партнеров имеет высокое средство к электрону, а другой содержит систему  $\pi$ -электронов с низкой энергией ионизации. Электрон переходит с высшей занятой орбитали донора на низшую незанятую орбиталь акцептора. В результате такого перехода образуется связь между донором и акцептором.

Водородная связь осуществляется при взаимодействии ковалентно связанного атома водорода с электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную электронную пару. Этот тип межмолекулярного взаимодействия проявляется только при определенной ориентации взаимодействующих атомов. Доля водородной связи в общей энергии межмолекулярного взаимодействия веществ уменьшается по мере роста их молекулярной массы.

Силы комплексообразования можно использовать для селективного разделения компонентов, которые способны образовывать комплексы с молекулами неподвижной жидкой фазы. Эти комплексы должны быть нестабильны при рабочей температуре колонки, чтобы анализируемые вещества снова могли быть выделены. Комплексообразующие неподвижные жидкие фазы являются высокоселективными. Действие их основано на реакции комплексообразования разделяемых веществ с нелетучим активным компонентом неподвижной жидкой фазы, а селективность может быть такой высокой, что позволяет разделить даже позиционные изомеры органических соединений, включая ядерные.

В газовой хроматографии нашли применение комплексы металлов, которые являются акцепторами электронов. При взаимодействии их с органическими донорами электронов возникают нестабильные комплексы, скорость образования которых достаточно велика.

Использование комплексообразующих неподвижных фаз в газовой хроматографии позволяет добиться высокой селективности разделения близких по свойствам веществ.

В этом случае при вводе вещества  $A$  в хроматографическую колонку оно распределяется между газовой и жидкой фазами и реагирует с лигандом  $B$  комплексообразователя:  $A(1) = A(2)$ . Это равновесие можно охарактеризовать константой:

$$K_R^0 = V_H^0 / V_{\text{ж}}^0, \quad (29)$$

где  $V_H^0$  – чистый удерживаемый объем вещества  $A$  на неподвижной жидкой фазе, не содержащей лиганда  $B$ ;  $V_{\text{ж}}^0$  – общий объем жидкой фазы в хроматографической колонке.

Вещество (A), растворенное в неподвижной жидкой фазе, реагирует с лигандом и образуется комплекс  $AB$ :  $A(1) + B(1) = AB(1)$ . Константа образования его выражается уравнением

$$K_1 = \frac{a_{ab}}{a_a \cdot a_b} = c_{ab} / c_a \cdot c_b \cdot \gamma_{ab} / \gamma_a \cdot \gamma_b. \quad (30)$$

Коэффициент распределения в системе «неподвижная жидкая фаза – лиганд» определяется как  $K_R = V_H / V_{ж}$ .

Из вышеприведенных уравнений следует, что для реального раствора:

$$K_R = K_R^0 (1 + K_1 a_b). \quad (31)$$

В случае идеального раствора формула приобретает вид:

$$K_R = K_R^0 (1 + K_1 c_b). \quad (32)$$

Из комплексообразователей в газожидкостной хроматографии наиболее часто применяют неподвижные фазы, содержащие соли серебра в органических растворителях, например, для разделения непредельных соединений.

Селективность разделения непредельных веществ на неподвижных фазах, содержащих ионы серебра, подчиняется следующим закономерностям: введение заместителей при двойной связи способствует уменьшению удерживания непредельных соединений; олефиновые углеводороды с заместителем в третьем положении характеризуются более высокими величинами удерживания, чем в четвертом положении; производные циклопентенов удерживаются сильнее изомерных циклогексенов; диеновые углеводороды с несопряженными двойными связями образуют более прочные комплексы с этиленгликольными растворами серебряных солей, чем с водными растворами тех же солей; для циклобутенов характерны меньшие значения времени удерживания, чем для пяти- и шестичленных циклоолефинов с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Наряду с высокой селективностью, органические неподвижные жидкие фазы, содержащие серебро, имеют и недостатки: невысокий температурный предел и плохую воспроизводимость характеристик удерживания.

Селективные характеристики комплексообразующих неподвижных жидких фаз можно проиллюстрировать табл. 1.

При температуре выше 65 °С ион серебра восстанавливается, в результате чего селективность разделения падает. Соли талия являются более устойчивыми к температуре. Так, колонка с нитратом талия может работать при 140 °С в течение 180 часов без потери селективных характеристик. Применяются неподвижные жидкие фазы и с производными палладия, платины,



родия и таллия. Для них также характерен сравнительно небольшой температурный интервал работы.

Таким образом, комплексообразующие неподвижные жидкие фазы являются высокоселективными при разделении изомеров, например, таких, как орто-, мета- и пара-ксилолы, а применение их ограничено.

Таблица 1

**Относительное удерживание ароматических и непредельных углеводородов на комплексообразующих неподвижных жидких фазах**

№ п/п	Углеводород	Неподвижная жидкая фаза			
		раствор нитрата талия в ПЭГ-400		раствор нитрата серебра в диэтиленгликоле	
1	о-Ксилол	3,27	100 °С	3,45	60 °С
2	м-Ксилол	2,55		2,41	
3	п-Ксилол	2,45		2,40	
4	Толуол	2,37		2,36	
5	Бензол	1,00		1,00	
6	Бутен-1	2,40	21 °С	2,38	21 °С
7	транс-Бутен-2	2,01		0,62	
8	цис-Бутен-2	2,11		2,00	
9	транс-Пентен-2	1,00		1,00	

Для расширения области применения комплексообразующих неподвижных жидких фаз нитрат серебра пробовали растворить в высококипящих растворителях, а также наносить на стенки капиллярной колонки. Более стабильные по времени комплексы получаются при использовании неорганических растворителей (в частности воды), а также сочетания органических неподвижных жидких фаз и комплексов металлов (например, серебра в растворе пиридина).

## Глава 6. ПОЛЯРНОСТЬ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ

Структура неподвижной жидкой фазы является основным фактором, определяющим последовательность выхода компонентов из хроматографической колонки. Селективность неподвижной жидкой фазы зависит от межмолекулярного взаимодействия молекул этой среды с анализируемыми соединениями, т.е. полярностью. Различие в значениях удерживаемых объемов компонентов на неподвижных фазах разной полярности можно объяснить вкладом межмолекулярных сил в характеристики удерживания.

Для оценки полярных свойств неподвижных жидких фаз было предложено учитывать соотношение числа полярных и неполярных групп в молеку-

ле неподвижной фазы или сравнивать объемы удерживания с диэлектрической проницаемостью. Наибольшее распространение получила методика оценки неподвижных фаз при помощи условной хроматографической полярности, т.е. путем сопоставления найденного для этой неподвижной фазы логарифма отношения объемов удерживания бензола и циклогексана к объемам удерживания их, полученным на неполярной и полярной неподвижных жидких фазах. За неподвижную фазу, имеющую нулевую полярность, принимается сквалан, в котором отсутствуют полярные функциональные группы и разделение сорбатов осуществляется за счет дисперсионных сил.

В качестве стандартной неподвижной жидкой фазы, имеющей 100 %-ную полярность, принимается  $\beta, \beta'$ -оксидипропионитрил. Разделение полярных сорбатов на нем осуществляется под действием полярных взаимодействий.

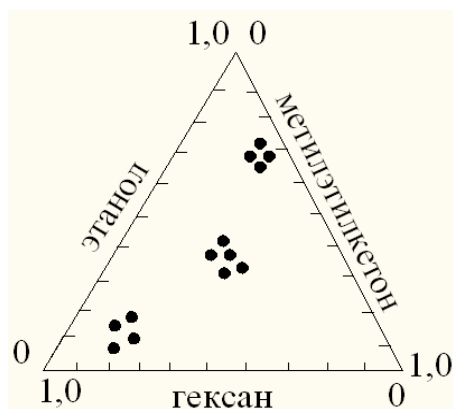
Впервые термин «условная хроматографическая полярность» в практику хроматографического анализа ввел Роршнайдер. По его классификации, полярность всех неподвижных жидких фаз располагается в шкале с размерностью от 0 до 100. Условную хроматографическую полярность можно определить по формуле:

$$P = 100 \frac{J_x - J_n}{J_n - J_H}, \quad (33)$$

где  $J_x$  – логарифмический индекс удерживания сорбата на неподвижной жидкой фазе, для которой определяется полярность;  $J_H$  – индекс удерживания сорбата на неполярной неподвижной жидкой фазе;  $J_n$  – индекс удерживания сорбата на стандартной полярной неподвижной жидкой фазе.

Для оценки неподвижных жидких фаз применяется также метод Брауна, основанный на измерении характеристик удерживания трех стандартных сорбатов (рис. 7).

В этом случае строится треугольный график, на шкалах которого откладываются доли удерживания стандартных сорбатов. Все неподвижные жидкие фазы характеризуются положением точек на графике, что позволяет оценить вклад в удерживание того или иного типа межмолекулярного взаимодействия. В качестве стандартных сорбатов наиболее часто применяют гексан (как эталон неполярного взаимодействия), метилэтилкетон (ориентационное взаимодействие), этанол (протоноакцепторное взаимодействие), а также нитрометан (акцептор электронов) и пиридин (донор электронов).



**Рис. 7. График Брауна для оценки неподвижных жидких фаз**

Роршнайдером была предложена классификация полярности неподвижных жидких фаз на основе разности индексов удерживания Ковача  $\Delta J$  на неполярных и полярных неподвижных жидких фазах. Для определения факторов полярности в хроматографическую колонку вводят органические вещества, способные к различным межмолекулярным взаимодействиям с неподвижной жидкой фазой. Факторы полярности Роршнайдера позволяют учесть кроме электронной донорно-акцепторной способности и ориентационного взаимодействия, также протонную донорно-акцепторную способность неподвижных жидких фаз и анализируемых сорбатов. В качестве стандартных сорбатов используются следующие органические вещества: бензол — донор  $\pi$ -электронов (фактор  $x$ ), этанол — донор протонов (фактор  $y$ ), метилэтилкетон — характеризует ориентационное взаимодействие (фактор  $z$ ), нитрометан — акцептор электронов (фактор  $u$ ), пиридин — донор электронов (фактор  $s$ ).

Эти пять факторов полярности Роршнайдера описывают способность неподвижной жидкой фазы быть донором или акцептором, а также проявлять ориентационное взаимодействие. Уравнение Роршнайдера имеет вид:

$$J_x - J_H = ax + cz + du + es, \quad (34)$$

где  $J_x$  — индекс удерживания сорбата на колонке с исследуемой фазой;  $J_H$  — индекс удерживания сорбата на колонке со скваланом;  $a, b, c, d, e$  — характеристики полярности анализируемых сорбатов;  $x, y, u, z, s$  — характеристики полярности неподвижной фазы.

Фактор ( $x$ ) на основе логарифмических индексов удерживания определяется следующим образом:

$$x = \frac{J_x - J_H}{100}, \quad (35)$$

где  $x$  рассчитывается как разность индексов удерживания бензола на колонке с исследуемой неподвижной жидкой фазой и скваланом.

Используя факторы полярности Роршнайдера (табл. 2), можно проводить оценку групповой селективности неподвижных жидких фаз. Например, если нужно провести хроматографическое разделение углеводов и алифатических спиртов, то необходимо использовать неподвижную жидкую фазу с большим значением величины фактора полярности  $u$ . Если необходимо разделить ароматические углеводороды и гидроксильные соединения, то нужно выбрать неподвижную жидкую фазу с большой разницей факторов полярности  $x$  и  $u$ .

Таблица 2

**Хроматографические факторы полярности неподвижных жидких фаз  
по Роршнайдеру**

№ п/п	Неподвижная жидкая фаза	Факторы полярности (100° С)				
		$x$	$y$	$z$	$u$	$s$
1	1,2,3-трис-(цианэтокси)пропан	6,00	8,71	7,94	11,53	9,40
2	$\beta,\beta'$ -оксидипропионитрил	5,88	8,48	8,14	12,58	9,19
3	Цианэтилсахароза	5,40	8,71	7,34	10,78	8,69
4	Тетрацианэтилпентаэритрит	5,11	7,65	6,79	9,93	8,17
5	Диэтиленгликольсукцинат	4,93	7,58	6,14	9,50	8,37
6	Окись диэтил (2-цианэтил) фосфина	3,84	8,95	5,18	5,09	6,91
7	Этиленгликольадипинат	3,43	5,46	4,52	7,11	6,00
8	Полиэтиленгликоль-4000	3,22	5,46	3,86	7,15	5,17
9	Неопентилгликольсукцинат	2,68	4,88	3,87	6,13	5,21
10	Силикон OV-225	2,17	3,20	3,33	5,16	3,69
11	Твин-80	2,14	4,20	2,78	5,20	3,65
12	Силоксановый каучук	2,08	3,85	3,62	5,33	3,45
13	Силикон OV-25	1,76	3,79	2,48	4,74	3,20
14	Силикон OV-22	1,58	1,80	2,04	3,27	2,59
15	Силикон OV-210	1,41	2,13	3,55	4,73	3,04
16	Силикон ХЕ-61	0,98	1,30	1,57	2,38	1,85
17	Динонилфталат	0,84	1,76	1,48	2,70	1,53
18	Апиезон $\alpha$	0,32	0,39	0,25	0,48	0,55
19	Силикон ДС 560	0,31	0,49	0,82	1,08	0,83
20	Силикон OV-101	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
21	Силикон SE-30	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48

В последнее время для оценки неподвижных фаз широкое применение нашли линейные аналоги факторов полярности, впервые введенные в практику газовой хроматографии М.С. Вигдергаузом. Линейные аналоги факторов полярности рассчитываются на основе линейных индексов удерживания

стандартных сорбатов. Например, фактор  $x$  из линейных индексов удерживания определяется следующим образом:

$$x = j_x - j_h. \quad (36)$$

На полярные и селективные свойства неподвижных жидких фаз сильное влияние оказывает температура. Как следует из теории хроматографии, коэффициент Генри, показывающий характер распределения анализируемого сорбата между подвижной и неподвижной фазами, с повышением температуры, как правило, уменьшается, вследствие чего доля вещества, находящегося в газовой фазе, повышается. В результате этого процесса скорость движения хроматографической полосы увеличивается, а удерживаемые объемы анализируемых сорбатов уменьшаются.

Удерживаемые объемы сорбатов связаны с упругостью их пара при температуре разделения следующим соотношением:

$$\lg V' = -a \cdot \lg P + b, \quad (37)$$

где  $P$  – упругость пара сорбатов при температуре колонки;  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты.

Если подставить в это уравнение известное соотношение  $\lg P = \Delta H / R$  (где  $\Delta H$  – теплота растворения вещества в неподвижной жидкой фазе;  $R$  – универсальная газовая постоянная), то получим  $\lg V_R = \frac{\Delta H}{2,3RT} + b$ . Из последнего уравнения следует, что в координатах  $\lg V_R - 1/T$  график зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной абсолютной температуры является линейным.

Можно полагать, что для многих сорбатов в интервале температур от 50 до 150 °С при повышении температуры на 20 °С удерживаемый объем уменьшается в два раза.

Таким образом, с повышением температуры селективность разделения сорбатов ухудшается, а время удерживания уменьшается. Поэтому для разработки конкретной методики хроматографического разделения необходимо выбирать оптимальную температуру, при которой осуществляется эффективное разделение за приемлемо короткое время.

Обычно на графиках зависимости удерживаемых объемов от обратной абсолютной температуры угол наклона прямых членов одного гомологического ряда меньше угла наклона прямых представителей разных рядов. Вследствие этого прямые, соответствующие двум компонентам различного химического строения, но имевшие близкие характеристики удерживания, могут при повышении температуры менять угол наклона и даже направление. Поэтому изменение температуры хроматографического разделения яв-

ляется фактором, способствующим регулированию селективности неподвижной жидкой фазы.

Температура хроматографической колонки оказывает также существенное влияние на эффективность разделения. Для каждой неподвижной жидкой фазы существует оптимальное значение температуры, при которой наблюдается наиболее высокая эффективность разделения. Эта температура, в свою очередь, зависит от природы неподвижной жидкой фазы и разделяемых сорбатов. Как правило, повышение температуры колонки от 30 до 90 °С приводит к уменьшению в 2 раза эффективности разделения, а также изменению параметров удерживания в результате уменьшения части полного объема колонки, занятой газом-носителем (из-за теплового расширения неподвижной жидкой фазы).

## **Глава 7. ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНАЛИЗИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Качественная интерпретация полученных результатов является важной проблемой аналитической газовой хроматографии. Качественный анализ компонентов сложной органической смеси зависит от разделительной способности хроматографической колонки и от того, насколько хорошо известна химическая природа анализируемых веществ. При проведении идентификации применяют следующие приемы:

- прямое препаративное выделение из хроматографической колонки анализируемого сорбата и последующая идентификация его инструментальными методами анализа;
- сравнение параметров удерживания компонентов анализируемой смеси с табличными данными или характеристиками удерживания эталонных веществ;
- использование графических или аналитических зависимостей между параметрами удерживания компонентов и их строением, физико-химическими свойствами и условиями эксперимента;
- применение нескольких селективных детекторов;
- использование химических реакций до и после хроматографической колонки;
- селективное удаление компонентов анализируемой смеси.

Групповую идентификацию проводят следующими способами:

- переводение ряда компонентов в другие производные или удаление их из анализируемой смеси;
- использование неподвижных жидких фаз с различной или постепенно изменяющейся селективностью;

– применение селективных детекторов с повышенной чувствительностью к определенным классам веществ.

Для качественной интерпретации хроматографических данных применяются абсолютные или относительные характеристики удерживания. Идентификацию осуществляют на основе анализа стандартных сорбатов. К анализируемой пробе исследуемого органического вещества добавляют известное стандартное соединение и регистрируют время удерживания. Затем это время сопоставляют с первичным. Данный метод применяется в том случае, когда предполагается наличие в пробе определенных веществ. Для подтверждения идентификации разделение необходимо провести на нескольких неподвижных фазах различной полярности. Достоверность идентификации повышается как при использовании хроматографических колонок с хорошей эффективностью, так и при увеличении количества используемых сорбентов.

Применяется также идентификация на основе графических зависимостей. Для газожидкостной хроматографии характерной является линейная корреляция между характеристиками удерживания и числом атомов углерода в молекуле, температурой кипения, или логарифмом давления насыщенного пара сорбата и т.д. Если известен гомологический ряд веществ, из которых состоит анализируемая смесь, то по таким графикам можно определить число атомов углерода в молекуле, температуру кипения или давление насыщенного пара компонентов гомологического ряда. Если гомологический ряд неизвестен, то сначала проводят разделение на двух неподвижных фазах с разной селективностью, а затем определяют температуры кипения анализируемых веществ. Совпадение температур кипения свидетельствует о принадлежности анализируемого сорбата к данному гомологическому ряду. Для идентификации компонентов различных гомологических рядов в одном графике сопоставляют характеристики удерживания сорбатов на неподвижных фазах различной природы (рис. 8).

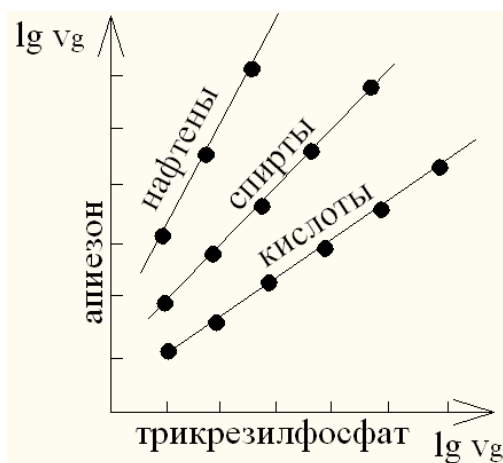


Рис. 8. Графическая идентификация компонентов

Индексы удерживания характеризуют хроматографическое поведение вещества в единой шкале, которая определяется на основе стандартных соединений – нормальных парафиновых углеводородов. Последним задается значение индексов удерживания, равное числу атомов углерода в молекуле, умноженному на 100. Эти числа образуют в шкале индексов удерживания серию фиксированных точек.

Индекс удерживания является аддитивным свойством вещества. Его численное значение может быть априорно рассчитано для предполагаемой структуры путем сложения так называемых инкрементов индексов, учитывающих вклад в общую величину ( $J_t^{H.P}$ ) функциональных групп, межатомных связей и прочих структурных элементов молекулы анализируемых соединений.

Удерживание неполярных веществ определяется дисперсионными силами. При замене неполярной неподвижной жидкой фазы на полярную удерживание полярных веществ возрастает из-за проявления ориентационных индукционных и донорно-акцепторных взаимодействий между молекулами анализируемых сорбатов и неподвижной жидкой фазы. Величина  $\Delta J$  (разность индексов удерживания вещества на полярной и неполярной фазах) является мерой количественной оценки этих специфических взаимодействий. Для идентификации компонента величину ( $\Delta J$ ) сравнивают с известными значениями, установленными по стандартным соединениям, или со значениями ( $\Delta J$ ), рассчитанными на основе литературных данных.

В последнее время для идентификации компонентов анализируемой смеси широко применяются химические методы. Они заключаются в использовании химических реакций, которые можно проводить или в хроматографической системе, или вне ее с целью превращения нелетучих соединений в летучие, а также неустойчивых соединений в стабильные.

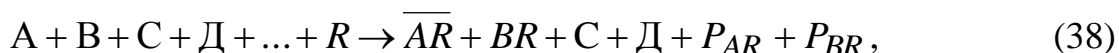
Для качественного анализа сложных смесей широко применяется метод вычисления (удаления). Вычитание – это избирательное образование нелетучих соединений с реагентом, помещенным в хроматографическую колонку или в короткую трубку до и после хроматографической колонки. Вычитание проводят при помощи необратимой сорбции разделяемых компонентов неподвижной жидкой фазой, или в результате необратимо протекающих химических реакций. В табл. 3 приведены некоторые наиболее распространенные реактивы, применяемые в методе вычитания.



Реагенты в методе вычитания

№	Удаляемые соединения	Реагенты
1	Н-Парафины	Молекулярные сита, карбамид
2	Олеиновые углеводороды	Перхлорат ртути
3	Ароматические углеводороды	Смесь перхлората ртути и хлорной кислоты, оксид алюминия
4	Эфиры карбоновых кислот	Карбамид, гидроксиды натрия и калия, алюмо- и борогидрид лития
5	Сопряженные диены	Малеиновый ангидрид, хлормалеиновый ангидрид, полиэтиленгликольмалеат
6	Галогенпроизводные	Нитрат серебра (бромалкилы), версамид-900 (хлоралкилы)
7	Олефины	Бром на угле, серная кислота, перхлорат ртути
8	Альдегиды	Гидросульфит натрия, бензидин, алюмо- и борогидрид лития, гидроксиламин, триэтанолламин
9	Кетоны	Гидросульфит натрия, бензидин, алюмо-и борогидрид лития, трикитрофталевоый ангидрид, солянокислый гидроксиламин, семикарбазид
10	Серосодержащие вещества	Хлорид ртути
11	Вода	Карбид кальция
12	Спирты	Борная кислота, тригексилциклоборат, гидрид кальция, алюмо- и борогидрид лития
13	Амины	Фосфорная кислота
14	Кислоты	Гидроксиды калия и натрия, оксид цинка
15	Органические основания	Фосфорная кислота

В результате вычитания образуется новая фаза:



где A, B, C, D – компоненты анализируемой смеси; R – специфический химический или физический реагент;  $P_{AR}$ ,  $P_{BR}$  – летучие продукты, образующиеся при реакции реагента с веществом A и веществом B соответственно;  $\overline{AR}$  и  $BR$  – нелетучие продукты.

Например, для селективного вычитания непредельных углеводородов из смеси с парафиновыми применяется химический абсорбер. Для селективного поглощения олефинов  $C_3$ – $C_6$  используется короткий реактор, заполненный силикагелем, пропитанным концентрированной серной кислотой. Последняя при температуре 20–50 °С полностью поглощает моно-, ди-, циклоолефины и ацетиленовые углеводороды (кроме этилена и ацетилена).

## ГЛАВА 8. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В последнее время хроматографический метод анализа органических и неорганических веществ заменяет в аналитической практике традиционные методы контроля. Это связано, в первую очередь, с большой экспрессностью хроматографического анализа, простотой аппаратного оформления, визуальностью контроля получаемых результатов, высокой селективностью разделения близких по физико-химическим свойствам веществ и универсальностью, которая определяется широким выбором газохроматографической аппаратуры и ее высоким уровнем изготовления.

Разработка методик анализа сложных смесей заключается в изучении качественного состава анализируемой пробы, подборе неподвижной жидкой фазы, сорбента и условий проведения анализа.

Для получения достоверных количественных результатов необходимо, чтобы параметры пика измерялись достаточно точно, а количество введенной пробы соответствовало количеству пробы, вышедшей из хроматографической колонки. Задачей количественной газовой хроматографии является оценка и устранение ошибок, возникающих при проведении анализа и интерпретации хроматографических пиков.

По определению И. Новака, «количественный газохроматографический анализ может быть определен как метод, заключающийся в разделении на газохроматографической колонке  $n$ -компонентов смеси с образованием  $n$ -бинарных смесей анализируемых веществ с газом-носителем и в определении анализируемых веществ в этих смесях при помощи специального анализатора – газохроматографического детектора». Концентрация анализируемого компонента при прохождении его через хроматографическую колонку изменяется во времени. Это изменение фиксируется детектором, величина сигнала которого пропорциональна концентрации компонента и обусловлена природой анализируемого вещества. Количественные измерения зависят от способа отбора пробы ее дозирования в хроматографическую колонку, методов расчета хроматограмм и качества аппаратуры. Точность хроматографического анализа определяется поставленной задачей, условиями проведения процесса и выбором метода обработки хроматограмм.

Основным фактором, влияющим на точность хроматографического анализа, является погрешность измерения площади пика. Для оценки погрешности определения результатов необходимо учитывать экспериментально определяемые величины: полноту разделения соседних пиков, их симметрию, высоту и ширину.

При расчете плохо разделенных пиков неизбежно появление систематических ошибок и усложнение измерения хроматограмм, что увеличивает

случайную ошибку анализа. Достаточно полное разделение пиков является главным условием количественного хроматографического разделения.

При оценке конкретной методики хроматографического разделения необходимо учитывать асимметрию пиков. Размер вводимой в хроматограф пробы оказывает существенное влияние на образование «хвостов» и искажает форму и размеры хроматографического пика. Для веществ с большим временем удерживания это искажение более характерно. Иногда при увеличении размера пробы наблюдается смещение максимума пика по оси времени. При анализе полярных соединений асимметрия проявляется чаще, в этом случае к качеству твердого носителя и условиям пропитки его неподвижной жидкой фазой должны предъявляться жесткие требования. Основными причинами повышенной асимметрии хроматографических пиков являются: малая упругость пара веществ, некачественный твердый носитель или плохая его обработка перед применением, использование слабополярных силиконовых неподвижных жидких фаз с примесями кремниевой кислоты, плохое заполнение хроматографической колонки.

Таким образом, на точность количественных расчетов в газовой хроматографии большое влияние оказывает форма хроматографического пика. Если в хроматографическую колонку ввести очень малую пробу вещества, то изотерма сорбции будет иметь линейный вид. В этом случае на выходе из хроматографической колонки происходит распределение концентраций анализируемых веществ, которое можно описать гауссовой кривой с амплитудой  $C_{\text{макс}}$ . Количество вещества:

$$g = s \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\text{макс}} \cdot dx, \quad (39)$$

где  $dx$  – элемент длины;  $s$  – сечение колонки.

В дальнейшем происходит десорбция определяемого вещества, в результате чего пик расширяется в  $(-\chi, +\chi)$  раз, а концентрация в максимуме уменьшается. Такое распределение концентраций также подчиняется уравнению гауссовой кривой, при этом амплитуда:

$$C_{\text{макс}}^0 = C_{\text{макс}} / \Gamma_0, \quad (40)$$

а количество вещества:

$$g = V_{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\text{макс}} \cdot dt, \quad (41)$$

где  $t$  – время.

Если регистратор и детектор не искажают форму хроматографической кривой, хроматограмму можно описать уравнением:

$$y = h \cdot e^{-\rho x^2}, \quad (42)$$

где  $\rho$  – константа;  $h$  – амплитуда.

При количественных расчетах основными параметрами хроматографического пика являются: высота пика  $h$ , ширина пика  $\mu$ , его площадь  $Q$ , которая ограничивается контуром пика и продолжением нулевой линии, а также время удерживания  $t_{\text{уд}}$ , удерживаемый объем  $V_{\text{уд}}$  или расстояние удерживания  $l$ .

Наиболее часто при количественных расчетах в газовой хроматографии используют площадь пика  $Q$ , которая зависит от количества анализируемого вещества в пробе:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} y \cdot dx = \int_{-\infty}^{+\infty} K_1 \cdot cd(K_2 \cdot t \cdot v_\alpha) = K_1 \cdot K_2 \cdot V_\alpha = K_1 \cdot K_2 \cdot q, \quad (43)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – коэффициенты пропорциональности.

Если хроматограмма идеальная, то  $K_1 = K_2$  для всех компонентов смеси, а отношение концентраций равно отношению площадей.

Для определения концентрации вещества в качестве определяющего параметра пика можно, кроме его площади, использовать также высоту пика или произведение высоты на отрезок нулевой линии, соответствующий времени удерживания. Площадь пика используют для расчетов в тех случаях, если стабилизирован поток газа-носителя и измерения производят в линейной области работы детектора. Используют три основных метода расчета: метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта.

1. Метод абсолютной калибровки заключается в использовании зависимости высоты или площади пика от количества анализируемого вещества в смеси, которую определяют на основе экспериментальных данных при разделении искусственных смесей. Затем эту зависимость выражают графически в координатах  $Q$ - $C_i$ , или при помощи коэффициента:

$$C_i = K_Q Q \cdot 100/g \text{ или } C_i = K_h \cdot h \cdot 100/g, \quad (44)$$

где  $C_i$  – концентрация, %;  $Q$  – площадь пика,  $\text{мм}^2$ ;  $h$  – высота пика, мм;  $g$  – количество вещества, введенного в колонку, г.

Расчет с помощью коэффициентов можно применять лишь в тех случаях, когда детектор работает в линейной области. Калибровку хроматографа осуществляют на основе исследования одинаковых количеств компонентов

смесей различного состава или различных концентраций смеси одного и того же состава. Точность этого метода зависит от тщательности приготовления и анализа стандартных смесей, а также от постоянства режима хроматографической аппаратуры.

Метод абсолютной калибровки нашел широкое применение при использовании хроматографов для регулирования технологических процессов по содержанию в продуктах целевого вещества или нескольких веществ, а также для определения микропримесей. Важным условием получения точных результатов является воспроизводимость дозировки пробы в хроматографическую колонку. Точность метода зависит от постоянства режима и тщательности приготовления и анализа стандартных смесей.

2. Метод внутренней нормализации основан на соотношения между количеством анализируемых компонентов смеси и одним из параметров хроматограммы. Необходимым условием этого метода является регистрация всех компонентов анализируемой смеси. Расчет количественного содержания основан на приведении к 100 % суммы приведенных площадей высот или произведений  $h \cdot l$  всех хроматографических пиков ( $l$  – расстояние от ввода пробы до максимума удерживания пика):

$$C_i = K_i Q_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^n (K_i Q_i), \quad (45)$$

где  $K_i$  – коэффициенты к площади пиков компонента внутреннего стандарта.

Таким же образом рассчитывается концентрация на основе высот хроматографических пиков. При расчете по произведению высоты пика  $h$  на расстояние удерживания  $l$  необходимо вводить поправку на эффективность хроматографической колонки, равную  $K_i \sqrt{H_i}$  ( $H_i$  – высота, эквивалентная теоретической тарелке). Содержание компонентов выражают в весовых или мольных процентах, в зависимости от применяемых поправочных коэффициентов чувствительности. Преимущество этого метода обусловлено тем, что искажения, имеющиеся в одинаковой мере у всех пиков, не влияют на точность полученных результатов, и во многих случаях не требуется предварительной калибровки детекторов, так как для многих органических веществ калибровочные коэффициенты приведены в литературе.

3. Метод внутреннего стандарта основан на введении в анализируемую смесь определенного количества стандартного вещества. Содержание компонентов в анализируемой смеси рассчитывают по формуле:

$$C_i = K_i Q_i \cdot 100 r / K_{\text{ст}} Q_{\text{ст}}, \quad (46)$$

где  $K_i$  и  $K_{ст}$  – поправочные коэффициенты к площадям пиков компонента и внутреннего стандарта, зависящие от чувствительности детектора;  $Q_i$  и  $Q_{ст}$  – площади соответствующего пика анализируемого компонента и стандартного вещества;  $r$  – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси.

Этот метод применим в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют пики некоторых компонентов анализируемой смеси. В состав исследуемой смеси не должно входить вещество, используемое в качестве стандарта, а на хроматограмме пик стандарта должен полностью разделяться с компонентами анализируемой пробы. Физико-химические свойства вещества-стандарта должны быть близки к свойствам компонентов анализируемой смеси.

При количественных расчетах большое значение отводится поправочным коэффициентам чувствительности, которые зависят от выбранного способа расчета хроматограмм. В литературе приводятся абсолютные коэффициенты, которые выражают соотношение между параметрами пика и концентрацией компонента в смеси определенного объема, и относительные, умножение которых на определяющий параметр пика позволяет вычислить приведенное значение параметра.

При расчете хроматограмм методом абсолютной калибровки применяют абсолютные поправочные коэффициенты чувствительности. Их значения зависят от условий хроматографирования, поэтому калибровку следует производить в тех же условиях, что и разделение анализируемой смеси. Для точной калибровки необходимо не менее 10 определений.

При калибровке по площадям пиков можно использовать поправочные коэффициенты, не зависящие от скорости газа-носителя ( $v_a$ ), объема анализируемой смеси ( $v_{пр}$ ), скорости ленты регистратора ( $B_2$ ) и чувствительности регистратора  $B_1$ :

$$C_i = K \frac{v_a}{v_{пр} \cdot B_1 \cdot B_2} \cdot 100. \quad (47)$$

Эту формулу можно применять только для концентрационного детектора.

При расчете хроматограмм методом внутреннего стандарта и внутренней нормализации используются относительные поправочные коэффициенты чувствительности. Если расчет производится по площадям пиков, значения коэффициентов слабо зависят от условий разделения. При этом используются калибровочные смеси, для стандартного вещества поправочный коэффи-

циент равен единице. Расчет относительных поправочных коэффициентов производят по формуле:

$$K_Q = \frac{C_i}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{Q_{\text{ст}}}{Q_i} \text{ или } K_h = \frac{C_i}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{h_{\text{ст}}}{h_i}. \quad (48)$$

Поправочные коэффициенты бывают весовыми и мольными. При работе с катарометром мольные поправочные коэффициенты относительно бензола для членов одного гомологического ряда определяются по формуле:

$$100 / K_M = A + B \cdot M, \quad (49)$$

где  $A$  и  $B$  – константы;  $M$  – молярный вес.

Значения коэффициентов не зависят от типа катарометра и практически не изменяются при десятикратном изменении концентрации.

Мольные поправочные коэффициенты можно перевести в весовые по формуле:

$$\frac{M_i}{M_{\text{ст}}} = \frac{K_{\text{ei}} / K_{\text{вст}}}{K_{\text{mi}} / K_{\text{мст}}}, \quad (50)$$

где  $K_{\text{mi}}$  – мольные поправочные коэффициенты чувствительности;  $K_{\text{ei}}$  – весовые поправочные коэффициенты чувствительности.

Поскольку для стандартных веществ:

$$K_{\text{вст}} = K_{\text{мст}} = I, \quad \frac{M}{M_{\text{ст}}} = K_{\text{в}} / K_{\text{м}}. \quad (51)$$

Относительные поправочные коэффициенты чувствительности мало зависят от параметров процесса хроматографического разделения и закономерно изменяются в зависимости от строения анализируемых веществ. Для многих классов органических веществ поправочные коэффициенты чувствительности приведены в справочной литературе.

Для пламенно-ионизационного детектора поправочные коэффициенты чувствительности зависят от структуры молекулы компонента значительно в большей степени, чем для катарометра, что вносит определенную погрешность в результаты анализа. В этом случае поправочный коэффициент вычисляется на основе физико-химических свойств веществ. В пределах гомологического ряда наблюдается линейная зависимость величины  $I / K_{\text{м}}$  от числа атомов углерода в молекуле. В то же время атом углерода, который в молекуле связан с атомами азота или кислорода, не вносит вклада в сигнал пламенно-ионизационного детектора, так как он не участвует в процессе горения.

Для углеводородов соотношение  $Q = t_{yд}(An_c + B)$ . При использовании бензола в качестве стандартного вещества приближенное значение поправочного коэффициента можно определить по формуле:

$$K_g = 0,0769 \cdot M_i / n_i. \quad (52)$$

## ГЛАВА 9. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ И ПОДГОТОВКА ПРОБ

Обнаружение разделенных после хроматографической колонки компонентов осуществляется с помощью детектора. Хроматографический анализ сложных смесей сводится к анализу отдельных компонентов, которые проходят через детектор в определенной последовательности. При изменении какой-либо характеристики газа-носителя, выходящего из колонки, можно определить концентрацию компонента в нем. Изменение свойств потока газа-носителя создает входной сигнал, который преобразуется детектором в выходной в виде какой-либо электрической величины, преобразуемой в дальнейшем в цифровые значения параметров пика или легко измеряемое отклонение пера самописца.

В большинстве случаев сигнал детектора пропорционален мгновенной концентрации компонентов пробы в газе-носителе и на хроматограмме записывается в виде пиков. Такие детекторы называются дифференциальными. Интегральные детекторы определяют суммарное количество анализируемого вещества, выходящего из колонки за время от начала измерения до максимума удерживания хроматографических пиков. В этом случае хроматограмма получается в виде ступеней.

Наибольшее распространение получили дифференциальные детекторы, которые измеряют изменение мгновенного значения свойств газового потока во времени, а площадь пика на хроматограмме соответствует количеству определяемого компонента пробы. Имеются два вида детекторов: потоковый и концентрационный. В потоковом детекторе вещество разрушается, и сигнал определяется массовой скоростью потока вещества. В концентрационном детекторе вещество не разрушается, и сигнал определяется текущей концентрацией вещества в объеме детектора.

При использовании концентрационного детектора площадь пика зависит от скорости газа-носителя, а высота остается постоянной. В случае потокового детектора высота пика увеличивается с повышением скорости газа-носителя, а площадь остается неизменной.

Чувствительность концентрационного детектора определяется по формуле:

$$S_c = Qv_a / B_1 \cdot B_2 q \cdot 60, \quad (53)$$



где  $Q$  – площадь пика,  $\text{см}^2$ ;  $v_\alpha$  – расход газа-носителя,  $\text{мл/мин}$ ;  $B_1$  – чувствительность регистратора,  $\text{см/мВ}$ ;  $B_2$  – скорость движения диаграммной ленты,  $\text{см/с}$ ;  $q$  – масса анализируемой пробы,  $\text{мг}$ .

Величина  $S_c$  соответствует сигналу (в мВ) при концентрации  $I$   $\text{мг/мл}$ . Если допустить, что минимальной определяемой концентрации  $C_{\text{мин}}$  должен соответствовать сигнал, который превышает сигнал  $m$  в два раза, то:

$$C_{\text{мин}} = 2m / S_c. \quad (54)$$

Аналогично для потокового детектора чувствительность (в  $\text{мВ} \cdot \text{с/мг}$ ) и минимально определяемый поток (в  $\text{мг/с}$ ) определяются по формулам:

$$S_j = Q / B_1 \cdot B_2 q, \quad J_{\text{мин}} = 2m / S_j. \quad (55)$$

Из детекторов концентрационного типа наибольшее распространение нашел катарометр. Принцип его работы основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающего газа. Сопротивления, расположенные в камерах катарометра, являются активными плечами измерительного моста, на который подается постоянное напряжение. В качестве активных элементов применяют платиновые, вольфрамовые или никелевые нити, а также полупроводниковые материалы.

В детекторе по теплопроводности имеются две камеры: рабочая и сравнительная. Через сравнительную камеру детектора проходит чистый газ-носитель, а через рабочую – газ-носитель в смеси с анализируемой пробой (элюат). В случае прохождения через обе камеры газа одинакового состава выходной сигнал детектора равен нулю. Если в рабочую камеру детектора попадает анализируемый компонент, то характер теплоотдачи меняется, в результате чего изменяется температура плеча и его сопротивление. Электрическое равновесие нарушается, возникает разность потенциалов, которая регистрируется в виде сигнала детектора.

Если применяется газ-носитель с высокой теплопроводностью, например гелий или водород, то температура сопротивления уменьшается. Поэтому подаваемый на детектор ток накала, можно увеличить, в результате чего повысится чувствительность анализа. Чувствительность повышается также при использовании инертных газов-носителей, имеющих высокую теплопроводность. В этом случае чувствительность анализа пропорциональна разнице теплопроводностей между газом-носителем и анализируемыми веществами.

Широкое применение в газовой хроматографии нашел также пламенно-ионизационный детектор. Действие его основано на ионизации газа. Под влиянием пламени или радиоактивного излучения в газе образуются ионы,

свободные электроны или радикалы. В результате этого газ начинает проводить электрический ток.

Анализируемое вещество в потоке газа-носителя из хроматографической колонки поступает в пламенно-ионизационный детектор. В сопле горелки между двумя электродами вещество сгорает. На электроды подается напряжение, под действием которого движение ионов упорядочивается, возникает ионный ток. Этот ток подается на усилитель, а затем на регистратор.

Чувствительность пламенно-ионизационного детектора зависит от расстояний между электродами и соотношения подаваемого на горелку воздуха и водорода. Сигнал пламенно-ионизационного детектора прямо пропорционален скорости газа-носителя. Детектор можно использовать только для анализа горючих веществ.

Исходя из цели анализа и условий его проведения, следует выбирать такой детектор, характеристики которого соответствуют им в наибольшей степени. От характеристики детектора в первую очередь зависят состав и природа доступных для анализа смесей; точность и чувствительность всей установки; время, затрачиваемое на проведение анализа; оптимальный объем пробы; режим анализа и др.

К критериям оценки детекторов относятся:

- высокая чувствительность к анализируемым компонентам, так как иногда возникает необходимость обнаруживать очень небольшие концентрации веществ, входящих в анализируемую смесь;
- минимально определяемая концентрация анализируемого вещества (предел обнаружения);
- небольшой фоновый сигнал детектора;
- малый уровень шума;
- небольшая скорость дрейфа нулевой линии;
- широкий линейный диапазон детектора;
- наименьший рабочий объем системы детектирования;
- быстрое действие детектирующей системы;
- селективность детектора;
- максимальная простота и дешевизна изготовления.

Чувствительностью детектора обычно называется отношение его выходного сигнала к входному, который определяется количеством вещества, поступающего в детектор вместе с потоком подвижной фазы (газом носителем). Для дифференциальных детекторов выходной сигнал  $\sigma$  имеет форму пика и выражается через его высоту, площадь или произведение объема удерживания на высоту пика. Выходной сигнал детектора выражается в единицах, характерных для физического явления, происходящего в детекторе.

Например, если измеряется высота пика, то для детектора по теплопроводности выходной сигнал обычно определяется в милливольтгах, для ионизационных детекторов в амперах, а для рефрактометра в единицах показателя преломления или единицах рефракции.

Сигнал детектора, а следовательно, и его чувствительность можно увеличить с помощью электронной схемы. Поэтому чувствительность детектора не является достаточной характеристикой для оценки того минимального количества вещества, которое детектор может надежно и воспроизводимо регистрировать. При этом увеличение его чувствительности не всегда приводит к снижению определения этого минимального количества вещества.

В связи с этим вводится еще одна величина, характеризующая чувствительность детектора, которая называется пределом детектирования или минимально детектируемым количеством.

Пределом детектирования называется такое содержание вещества в подвижной фазе, которое вызывает сигнал, равный удвоенной амплитуде шумов.

Предел детектирования особенно важно знать при анализе микропримесей. Сравнение пределов детектирования различных детекторов – задача весьма сложная, что обусловлено использованием исследователями разных единиц выражения этих пределов для различных тестовых веществ и невозможностью в некоторых случаях перевода этих единиц друг в друга вследствие недостатка справочных данных. Для установления связи между единицами измерения предела детектирования иногда требуется знать молекулярную массу и плотность анализируемого соединения, плотность и расход подвижной фазы и время, за которое выходит пик (ширину пика в секундах).

Сигнал, который дает детектор хроматографа, работающий в каком-либо режиме, в отсутствие анализируемых веществ, называется фоновым. Графическим отражением фонового сигнала является нулевая линия, регистрируемая самописцем или на мониторе компьютера.

Фоновый сигнал – это реакция детектора на состав газового потока, поступающего в него. Фоновый сигнал наблюдается у любого типа детектора, однако, фоновый сигнал детектора по теплопроводности нельзя измерить, так как его измерительная схема построена на компенсационном принципе и на выходе детектора регистрируется результат сравнения сигналов двух линий.

Из-за естественной нестабильности параметров хроматографического режима и воздействия на сигнал детектора различных помех фоновый сигнал детектора проявляет нестабильность различной степени, что отражается на качестве нулевой линии.

Быстрое хаотическое изменение фонового сигнала детектора называется шумом. Шум наблюдается на самописце или на мониторе компьютера как разностороннее смещение нулевой линии. Величина шума, выраженная в единицах сигнала детектора, называется уровнем флуктуационного шума. Она определяется как расстояние между крайними положениями нулевой линии за определенное время при частоте флуктуации не менее 0,05 Гц.

Упорядоченные флуктуационные шумы (например, синусоидальной формы) обычно возникают в результате неисправностей электронных блоков (регуляторов температуры, выпрямителей, стабилизаторов и др.) или как следствие инерционности применяемых термостатов. Беспорядочные смещения нулевой линии могут быть связаны с плохим заземлением прибора, резкими изменениями условий окружающей среды, загрязнениями в колонке и детекторе.

Медленное одностороннее изменение фонового сигнала называется дрейфом нулевой линии. Подобно сигналам детектора, записанным в координатах «показания – время», дрейф нулевой линии может быть положительным и отрицательным. Величина дрейфа оценивается по скорости дрейфа и измеряется как изменение величины фонового сигнала, приведенное к единице времени (обычно к 1 ч).

Дрейф нулевой линии при работе в изотермическом режиме может быть вызван нестабильностью температуры питающего напряжения, дрейфом нуля электронных блоков (например, усилителя), а также утечкой газа-носителя в детекторе и газовых линиях хроматографа. Ориентировочная норма дрейфа должна составлять не более 10 % за 1 ч.

Уровень шума зависит как от детектора, так и от измерительной схемы хроматографа. Усилители и регистраторы имеют свои шумы.

Для сравнения и оценки ионизационных детекторов в газовой хроматографии обычно используют такие их важные характеристики, как ионизационная эффективность и фоновый ток детектора.

Обычно наблюдаемое в детекторе количество ионов меньше количества ионов, которое могло бы образоваться в идеальных условиях. Эффективностью ионизации, или ионизационной эффективностью ( $E$ ), называется отношение суммарного заряда ионов в кулонах (или количества электричества), получаемого при прохождении через детектор одного моля исследуемого вещества, к заряду (количеству электричества), который может быть получен при полной ионизации одного моля вещества.

В общем случае, чем ниже ионизационная эффективность для определенной группы анализируемых веществ, чем меньше чувствительность детектора к этим веществам.

Ионизационная эффективность является безразмерной величиной. Иногда эту величину называют «кажущейся ионизационной эффективностью», а под ионизационной эффективностью подразумевается количество электричества, полученное в результате прохождения через детектор одного моля вещества. В этом случае ионизационная эффективность выражается в кулонах на моль.

Ионизационная эффективность обычно неодинакова для детекторов разных типов и зависит от свойств применяемого газа-носителя и ионизируемого вещества.

Если детектор работает в области линейной зависимости сигнала от количества или концентрации введенного в него вещества, то его называют линейным.

В пределах диапазона линейности чувствительность детектора не зависит от концентрации. Для любого детектора чувствительность к анализируемому веществу определяется угловым коэффициентом.

Для любой точки линейного участка кривой тангенс угла наклона прямой является одинаковым. Однако с превышением определенной концентрации детектор теряет линейность, а его чувствительность становится зависимой от концентрации вещества, т.е. площадь пика будет изменяться непропорционально его количеству. Поэтому количественный анализ в условиях нелинейной работы детектора отличается большей погрешностью и требует более детальной калибровки в области рабочих концентраций анализируемого вещества.

Абсолютное значение концентрации, с превышением которой чувствительность отличается от ранее постоянного значения более чем на 3 %, называется верхним пределом линейности детектора  $\sigma_{\max}$ . Отношение  $\sigma_{\max}$  к пределу детектирования  $\sigma_{\min}$  называется диапазоном линейности детектора. Эта величина безразмерная.

В связи с большими значениями диапазона линейности детектора на практике более удобно построение зависимости сигнала детектора от концентрации в логарифмическом масштабе. В этом случае линейность детектора определяется как тангенс угла наклона логарифмической зависимости сигнала детектора от концентрации, который при идеальной линейности должен быть равен 1,00.

Инерционность также является одной из основных динамических характеристик детектора, так как влияет на форму хроматографической кривой. Инерционность — это способность детектора быстро реагировать на резкое изменение концентрации вещества в потоке газа-носителя, проходящего через детектор. Инерционность детектора зависит от его объема, конструкции

измерительной камеры, свойств чувствительного элемента детектора и от инерционности системы измерения сигнала. Инерционность детектора определяется постоянной времени  $\tau$  и выражается в секундах.

При малых расходах подвижной фазы постоянная времени детектора может иметь большие значения, что может привести к искажению формы пика, однако его площадь не изменяется. Поэтому при использовании для количественного анализа инерционных детекторов обычно измеряют площадь пика, а не его высоту.

Так как инерционность детектора влияет на время удерживания и высоту пика, вводятся поправки на его инерционность. Если инерционность детектирующей системы трудно оценить на основании анализа его конструкции, то пользуются экспериментальными зависимостями сигнала детектора от времени при мгновенном изменении концентрации на входе в детектор. В систему хроматографического детектирования кроме детектора входят его измерительная схема и регистратор. Суммарная инерционность всей системы определяется инерционностью перечисленных выше элементов.

Постоянную времени системы хроматографического детектирования с достаточной степенью точности находят путем сложения постоянных времени отдельных элементов системы. Если эти постоянные времени различаются примерно на порядок, то их суммирование дает более точные результаты.

Таким образом, постоянная времени детектора зависит от многих факторов: коэффициента диффузии анализируемых веществ с учетом температуры и давления детектора; длины и объема измерительной камеры и расхода подвижной фазы, причем увеличение расходов подвижной фазы уменьшает физический объем детектора. Необходимо учитывать постоянные времени регистратора, усилителя и других электронных блоков.

Одной из важных характеристик является селективность детектора, которая определяет его сигнал по отношению к различным соединениям. Селективные детекторы имеют повышенную чувствительность (как правило, не меньше, чем на порядок) к некоторым классам или группам соединений. Например, детектор электронного захвата избирательно регистрирует галоген- и азотсодержащие соединения, пламенно-фотометрический детектор – фосфор- и серосодержащие вещества.

При этом детектор предлагается считать «селективным», если значения двух веществ различаются, по крайней мере, на порядок.

Во втором случае под селективностью понимают отношение чувствительностей двух детекторов к одному и тому же веществу.

Селективность детектора может быть найдена одним из следующих трех методов:

– снимают показания двух детекторов при проведении одного анализа, причем детекторы устанавливаются на выходе колонки параллельно или последовательно. Одновременно получают две хроматограммы, пики на которых сравниваются. Преимуществом метода является тот факт, что оба детектора работают при одинаковых экспериментальных условиях. Необходимо только знать количество анализируемого вещества, попадающее в селективный и в неселективный (сравнительный) детекторы;

– показания селективного и неселективного детекторов могут быть определены в двух последовательно проведенных анализах на одной хроматографической колонке, что можно сделать на большинстве современных хроматографов. Так как в этом случае может возникнуть большая погрешность вследствие невоспроизводимости ввода пробы, необходимо проводить калибровку детекторов по всем анализируемым веществам;

– независимые хроматографы используют для сравнения показаний детекторов в случае анализа стандартной смеси. В этом случае погрешность измерения может быть еще больше, чем в предыдущем случае. Если используется один селективный детектор, то для определения отношений показаний детектора к отдельным компонентам смеси должен быть проведен ее полный количественный анализ.

Под воспроизводимостью работы детектора подразумевают повторяемость его показаний во времени при постоянной чувствительности, фоновом токе и экспериментальных условиях. При этом необходимо учитывать воспроизводимость ввода пробы в хроматограф.

Большинство хроматографических детекторов не дают достаточно стабильных показаний сразу после их включения. Необходимо некоторое время для стабилизации показаний детектора, которое обычно называют временем выхода на режим. Для детекторов различных типов это время колеблется от нескольких минут до нескольких часов.

Время выхода детектора на режим почти не связано со временем выхода на режим всех остальных блоков хроматографа в связи с малым значением последнего. Время выхода на режим для ионизационных и оптических детекторов обычно меньше, чем время выхода на режим детекторов других типов.

Обычно время выхода на режим определяется от момента включения прибора до получения стабильных характеристик, нормированных в технической документации на детектор.

Под временем непрерывной работы подразумевается не время жизни детектора, а срок его работы без проведения дополнительной калибровки. Если это время зависит только от механической и реакционной стойкости детектора, то оно может быть довольно большим, по крайней мере, около года.

Для детекторов некоторых типов время непрерывной работы зависит от чистоты подвижной и неподвижной фазы, а также от самого детектора. Поэтому рекомендуется периодически проводить очистку детектора, если это возможно. Для детекторов, проведение калибровки которых зависит от истощения или отравления чувствительного элемента, время непрерывной работы не очень велико (от нескольких дней до нескольких месяцев).

Таким образом, для большинства хроматографических детекторов наблюдаются три периода работы: выход на режим, работа и истощение – период ухудшения чувствительности и стабильности показаний.

Практически все детекторы в газовой хроматографии могут быть условно разделены на неионизационные и ионизационные. Детекторы подразделяют на неdestructивные и destructивные; универсальные и селективные, причем большинство ионизационных детекторов являются селективными и destructивными, а большинство неионизационных – универсальными и неdestructивными.

Детекторы в газовой хроматографии подразделяют на:

- дифференциальные и интегральные;
- физические;
- физико-химические и биологические.

Физико-химические и биологические детекторы, как правило, селективные. Из них к универсальным можно отнести только пламенно-ионизационный детектор, и то с учетом, что он регистрирует главным образом органические соединения.

Сигнал дифференциальных детекторов пропорционален мгновенному изменению значения какого-либо свойства газового потока, а его аналоговая запись имеет вид пика. Хроматограмма, полученная с таким детектором, представляет ряд пиков, причем площадь пика пропорциональна количеству компонента, выходящего из колонки за определенный интервал времени.

Обычно в дифференциальном детекторе изменение какого-либо физико-химического свойства сравнивается с изменением того же свойства подвижной фазы при одинаковых условиях с целью компенсации флуктуации параметров эксперимента, таких как температура, давление, скорость потока и другие. В этом случае применяют метод детектирования, основанный на использовании двух измерительных ячеек, одна из которых является рабочей, а другая сравнительной. Через рабочую ячейку пропускают газ-носитель с разделенными в хроматографической колонке компонентами пробы, а через сравнительную – дополнительный поток чистого газа-носителя.

Интегральные детекторы непрерывно фиксируют общее количество разделяемых компонентов. При интегральных методах детектирования реги-



стрируется не мгновенная концентрация вещества, а его общее количество на выходе из хроматографической колонки. Хроматограмма смеси нескольких компонентов, полученная интегральным методом детектирования при условии их полного разделения, состоит из ряда ступеней, отделенных друг от друга участками, параллельными нулевой линии. При расчете состава смеси компонентов высоты ступеней, соответствующие отдельным компонентам складываются. В интегральном методе детектирования необходимо исключить влияние газа-носителя на показания детектора, что осуществляется путем его химического удаления или посредством извлечения анализируемых веществ из потока газа-носителя с помощью поглотителей с последующим сбором и определением количественного состава компонентов смеси.

При применении концентрационного детектора, площадь пика зависит от скорости газа-носителя, а его высота не изменяется.

При использовании потокового детектора при изменении скорости газа-носителя площадь пика остается постоянной, а с повышением его скорости потока высота пика увеличивается, поскольку при этом увеличивается поток данного компонента.

Одной из важных характеристик детектора является его инерционность, которая влияет на четкость разделения пиков на хроматограмме. Она зависит от степени дополнительного размывания зон компонентов в камере детектора и от инерционности чувствительного элемента. Например, при использовании катарометра его нить может оказаться настолько длинной, что один ее конец будет соприкасаться с молекулами первого компонента, а другой в тот же момент – с молекулами второго, вследствие чего разделение не будет зафиксировано, кроме того, для перехода некоторого количества тепла от чувствительного элемента к определяемому веществу необходимо время. Поэтому очень узкая зона, движущаяся с большой скоростью, может быстро пройти через детектор, и не зафиксировать пик.

Характеристикой инерционности детектора является постоянная времени, равная промежутку времени, прошедшему с момента поступления пробы на вход детектора до момента получения первого сигнала, соответствующего 60 % максимального его значения.

Наиболее распространенным детектором дифференциального типа является катарометр, принцип работы которого основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности элюата. Ячейки катарометра бывают проточными, полудиффузионными и диффузионными. В проточной ячейке весь газовый поток соприкасается с чувствительным элементом, в диффузионной – проходит мимо, а газовая смесь диффундирует к чувствительному элементу через специальный канал.

Полудиффузионная ячейка является промежуточной между проточной и диффузионной.

Термохимический детектор является промежуточным между концентрационным и потоковым. Как концентрационный он работает при высоких скоростях потока. Принцип действия термохимического детектора основан на изменении теплового эффекта каталитического сжигания элюата на поверхности платиновой нити. Поскольку тепловой эффект имеет большую величину, термохимический детектор чувствительнее катарометра.

Плотномер принадлежит к числу концентрационных детекторов. Его можно использовать для определения молекулярной массы вещества. Чувствительным элементом плотномера является термоанемометр, включающий термоэлемент, состоящий из двух медных и одной константановой проволоки с двумя спаями между ними. Если плотность потоков элюата и чистого газа-носителя различны, то нарушается температурное равновесие спаев и возникает электрический сигнал, пропорциональный разности плотностей потоков.

Пламенно-ионизационный детектор. Принцип его работы основан на ионизации, происходящей при сгорании вещества за счет энергии окисления углерода. Чувствительность детектора определяется соотношением между количествами подаваемых в горелку водорода и воздуха, а также расстоянием между электродами. Минимально определяемый поток составляет  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  мг/с, что позволяет определять до  $5 \cdot 10^{-8}$  % вещества. Это потоковый детектор, его сигнал прямо пропорционален скорости газа-носителя, а произведение сигнала на ширину зоны остается постоянным.

Термоионный детектор характеризуется повышенной чувствительностью к соединениям, содержащим фосфор, азот, мышьяк, галогены, олово, серу. Принцип действия этого детектора основан на повышении ионизации солей щелочных металлов в пламени при попадании в него элементоорганических соединений. Эффект получается при использовании солей и гидроксидов калия, натрия, рубидия и цезия.

Ионизационные детекторы отличаются от пламенно-ионизационных тем, что ионы в них образуются не в результате сжигания смеси, а под действием радиоактивного излучения, источниками которых обычно служат  $^3\text{H}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{147}\text{Pr}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  и др. В аргоновом ионизационном детекторе  $\beta$ -лучи возбуждают атомы газа-носителя аргона и переводят их в метастабильное состояние. Возбужденные атомы в свою очередь ионизируют молекулы веществ, энергия ионизации которых ниже энергии атома аргона в метастабильном состоянии (11,7 эВ). Наиболее распространенным из детекторов

рассматриваемого типа является электронозахватный, проявляющий селективность к соединениям, содержащим галогены, азот, некоторые металлы.

Пламенно-фотометрический детектор используют для селективного детектирования соединений фосфора и серы. Принцип его действия основан на измерении эмиссии водородного пламени. В фотоионизационном детекторе процесс ионизации молекул определяемых веществ обусловлен ультрафиолетовым излучением, необходимой энергией более 10 эВ. Источником излучения служит газоразрядная лампа, заполненная инертным газом. Лампа и камера детектора имеют окна из прозрачного в ультрафиолетовой области спектра материала.

Наиболее распространенным детектором дифференциального типа является детектор по теплопроводности (катарометр), принцип работы которого основан на изменении электрического сопротивления проводника (чувствительного элемента) в зависимости от теплопроводности газового потока (элюата).

В настоящее время детекторы по теплопроводности различных конструкций широко используются в аналитической, препаративной и промышленной газовой хроматографии. Преимущества детектора по теплопроводности заключаются в следующем:

- простота и низкая стоимость как самого детектора, так и электронных блоков к нему;
- универсальность (возможность анализа практически любых веществ);
- достаточная чувствительность для многих хроматографических анализов;
- высокая линейность до сравнительно больших концентраций;
- хорошая воспроизводимость и стабильность работы и показаний.

Особенностью детектора по теплопроводности, по сравнению с другими детекторами, является необходимость продувки его двумя потоками газ-носителя – по рабочей и сравнительной линии. Обе линии равноценны и могут быть как рабочей, так и сравнительной. В сравнительную линию подается, как правило, «чистый» газ-носитель из сравнительной колонки, в рабочую линию подается поток газа-носителя из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, производится сравнение теплопроводностей «чистого» газ-носителя и газа-носителя, содержащего разделенные в рабочей колонке анализируемые вещества.

Обычно детектор по теплопроводности состоит из камеры в металлическом корпусе, через которую продувается поток газа-носителя. Чувствительный элемент детектора (проволочный резистор или термистор) помещается в центре камеры (чаще всего коаксиально ее стенкам).

Когда температура и, следовательно, сопротивление чувствительных элементов одинаковы, мост сбалансирован и на регистрирующий прибор подается нулевой сигнал. При прохождении через измерительную ячейку определяемого компонента сопротивление чувствительного элемента изменяется, а значение сопротивления остается первичным. Схема моста при этом выходит из равновесия, и возникает разность потенциалов, которая преобразуется в сигнал, непрерывно регистрируемый потенциометром.

В отсутствии тока температура нити чувствительного элемента равна температуре корпуса детектора. При прохождении через чувствительный элемент электрического тока выделяется некоторое количество тепла. Часть этого тепла за счет различных процессов отводится от нити, а оставшаяся часть идет на ее разогрев. При постоянстве состава газового потока количество тепла, отводимое от нити, постоянно, и в детекторе устанавливается равновесие, при котором нить принимает какую-то постоянную температуру, а тепло от нити отводится только за счет теплопроводности газового потока. Молекулы газа получают от более горячей нити избыточное тепло, которое они передают за счет столкновений с другими молекулами, те в свою очередь третьим, и так до тех пор, когда все тепло, полученное от нити, перейдет к корпусу детектора. При этом все молекулы газового потока, участвующие в процессе теплопередачи, возвращаются в исходное состояние, т.е. газ выходит из камеры детектора с той же температурой, что и входит в нее, и скорость газового потока не влияет на температуру нити. При поступлении в детектор анализируемого вещества, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа-носителя, количество тепла, отводимое от нити, изменяется, что приводит к изменению температуры нити. Если теплопроводность анализируемого вещества больше теплопроводности газа-носителя, увеличивается отвод тепла и температура нити уменьшается, и наоборот, если теплопроводность анализируемого вещества меньше, то температура нити повышается.

При нагреве чувствительного элемента от любого источника стабилизированного постоянного напряжения возможны потери теплоты от нагретого элемента к более холодной стенке камеры за счет теплопроводности газа-носителя, а также за счет конвекции газового потока в камере детектора.

Свободная конвекция в камерах малого диаметра при относительно небольших расходах газа невелика, и ею можно пренебречь. В этом случае основным источником тепловых потерь является принудительная конвекция, в результате которой теплота уносится из ячейки с газом-носителем. В газе-носителе с высокой теплопроводностью теплота передается главным образом за счет теплопроводности. Для газа с низкой теплопроводностью потери теп-

лоты зависят от его теплоемкости. Поэтому вклад принудительной конвекции в теплопотери нагретого элемента детектора по теплопроводности иногда называют «эффектом теплоемкости». Экспериментально установлено, что влияние конвекции может быть значительно снижено путем уменьшения диаметра канала камеры, вертикальным расположением проводника в камере, уменьшением непосредственного обдува проводника газовым потоком, а также (что наиболее эффективно) применением в качестве газа-носителя, газа с большой теплопроводностью, например водорода или гелия.

Принцип действия термохимического (по теплоте сгорания) детектора основан на измерении теплового эффекта каталитического сжигания пробы на поверхности платиновой нити, диаметром 0,03–0,08 мм. По конструкции детектор по теплоте сгорания во многом аналогичен детектору по теплопроводности. В качестве газа-носителя могут применяться только воздух или кислород, обеспечивающие горение газов. Платиновые проволоки, иногда называемые филаментами, накаливаются до температуры 600–900 °С, выделяющаяся при сжигании теплота повышает температуру нити и, следовательно, ее сопротивление. Изменение сопротивления нити, пропорциональное концентрации анализируемого вещества, фиксируется с помощью обычной мостовой схемы Уитстона.

Наиболее распространенной является конструкция, в которой платиновая спираль с проволокой диаметром около 30 мкм запрессовывается в шарик из  $Al_2O_3$  диаметром около 1 мм. Сопротивление такого чувствительного элемента около 10 Ом. Поверхность шарика покрывается Pt–Pd-катализатором. Рабочая температура 400–500 °С.

В связи с тем, что платиновые нити имеют относительно высокую рабочую температуру, детектор не нуждается в термостатировании. Чтобы хроматограф, снабженный таким детектором, вышел на режим, не требуется так много времени, как при детекторе по теплопроводности. Чувствительность детектора, по крайней мере, в несколько раз, а в некоторых случаях в десятки раз выше, чем у рядовых детекторов по теплопроводности, что является существенным преимуществом детектора по теплоте сгорания: при этом используется самый доступный и дешевый газ-носитель – воздух. В случае применения в качестве газов-носителей гелия и водорода термохимический детектор может работать как обычный детектор по теплопроводности, правда, со значительно меньшей чувствительностью.

Чувствительность термохимического детектора зависит от теплового эффекта сгорания, полноты сгорания, потерь тепла в окружающую среду, ка-

талитической активности платины, из которой изготовлены филаменты, и от других факторов. Платина должна быть химически чистой; в противном случае, при высокой температуре она будет окисляться, меняя свою каталитическую активность. Конструкция камер детектора должна быть такой, чтобы потери тепла в окружающую среду при сгорании были бы минимальными, а повышение температуры платинового сопротивления в измерительной камере максимальным, что и обеспечивает наиболее высокую чувствительность детектора.

Изменения температуры платиновой нити, измерение которой осуществляется либо непосредственно по сопротивлению, либо с помощью дополнительного теплоприемника, служат мерой концентрации горючего компонента.

Термохимический детектор не нашел в настоящее время такого широкого применения, как, например, детектор по теплопроводности, в связи с серьезными недостатками. Например, по принципу действия он непригоден для обнаружения негорючих газов. Концентрации углеводородных компонентов можно определять в сравнительно узком диапазоне, ограниченном верхним пределом около 5 % объемных. Большие концентрации приводят к чрезмерному накаливанию нитей и быстрому их износу, так как диаметр платиновой проволоки филаментов обычно мал.

Даже при «осторожном» обращении с детектором, не допускающем быстрого пережога платины путем снижения напряжения на филаментах во время выхода компонентов высокой концентрации, сравнительно скоро наступает значительное изменение каталитических свойств платины, что приводит к необходимости частой калибровки прибора или к замене филаментов. Это основной недостаток термохимических детекторов.

В газовой хроматографии часто применяют детектор по плотности (плотномер), или весовой детектор.

В основу его работы положен принцип непрерывного взвешивания столба газа.

Характерной особенностью весовых дифференциальных анализаторов является осуществляемое в них сравнение гидростатических давлений двух столбов медленно протекающих газов, имеющих различную плотность и находящихся при одинаковых температурах и давлениях.

Ввиду малости величин плотности газов при измерении разности гидростатических давлений газовых столбов с помощью дифференциальных манометров приходится значительно увеличивать высоту столбов.

Для газовой хроматографии используется компактный и чувствительный плотномер, работающий на весовом дифференциальном методе.

Измерительная схема детектора представляет собой неравновесный пневматический мост, в измерительную диагональ которого включен калориметрический расходомер. Когда через трубу проходит чистый газ-носитель, дросселями устанавливается необходимое давление в ячейке и устанавливается равновесие пневматического моста. При работе моста поток дополнительного газа будет оставаться постоянным (дополнительный газ подается к мосту от регулятора давления), а через ветвь будет изменяться в зависимости от веса столба. Например, при увеличении плотности веществ расход газа уменьшается и через диагональ начнет протекать поток дополнительного газа. Величина расхода дополнительного газа преобразуется калориметрическим расходомером в электрический сигнал.

Калориметрический расходомер весов Мартина состоит из двух последовательно соединенных и встречно включенных медь-константановых термопар и нихромовой нити накала, расположенной над спаями термопар. Нить накала (длина 6 мм и диаметр 0,31 мм) нагревается до температуры 600–800 °С электрическим током 2–3 А.

Газовые весы Мартина позволяют регистрировать как газы, имеющие плотность меньшую, чем у газа-носителя, так и газы, имеющие плотность большую, чем у газа-носителя. При этом изменяется направление потока дополнительного газа, имеющего постоянный состав, через канал калориметрического расходомера.

Весы Мартина являются очень оригинальным и достаточно чувствительным прибором. Однако они сложны как в конструктивном отношении, так и при наладке. Поэтому в последнее время был предложен ряд весовых дифференциальных детекторов для газовой хроматографии, имеющих значительно более простую конструкцию, которая представляет собой три вертикальных канала. Через один канал (измерительная камера детектора) в процессе работы детектора поступает газ, выходящий из хроматографической колонки. Газ-носитель вводится в канал, расположенный на половине высоты вертикального канала (сравнительная камера детектора). В каналах располагаются чувствительные элементы термоанемометра, составляющие с резисторами неравновесный электрический мост. В качестве чувствительных элементов термоанемометра обычно используются металлические или полупроводниковые терморезисторы.

Как только в измерительную камеру вместо газа-носителя начнет поступать его смесь с компонентом пробы, плотность которой другая, вес столба газа в канале изменится, что вызовет изменение величины потока газа-носителя через канал, а это приведет к изменению сопротивления чувствительного элемента, расположенного в этом канале. В результате произойдет разбаланс измерительного моста. Сигнал такого детектора связан с разностью плотностей детектируемого газа и газа-носителя.

Результат анализа будет записан в виде таких же хроматограмм, как при детекторах по теплопроводности и по теплоте сгорания, однако расшифровка их будет иной.

В связи с тем, что чувствительные элементы всегда находятся в окружении газа-носителя и не соприкасаются с компонентами анализируемой пробы, они не загрязняются, и возможность изменения их свойств исключается.

Чтобы увеличить чувствительность детектора, тепло должно отводиться от его чувствительных элементов не за счет теплопроводности газа, а за счет его теплоемкости. Поэтому в качестве газов-носителей целесообразно использовать не гелий и водород (как это было в случае детектора по теплопроводности), а воздух, аргон, азот или другие газы, имеющие малое отношение теплопроводности к теплоемкости. Чувствительность детектора зависит от давления и температуры. Повышение давления приводит к возрастанию разности плотностей, и увеличивается чувствительность ячейки. Поэтому обычно избыточное давление в камере детектора поддерживается равным  $0,5\text{--}1 \text{ кгс/см}^2$ . При повышении температуры разность плотностей уменьшается, и чувствительность детектора падает пропорционально абсолютной температуре. Кроме того, при увеличении температуры чувствительность детектора падает за счет уменьшения перепада температур между стенкой канала и чувствительным элементом.

Детектор пламенно-фотометрический широко применяется в газовой хроматографии при детектировании серо- и фосфорсодержащих соединений, которые присутствуют в природной нефти, угле, нефтяных сланцах и топлива, загрязняющих воздух при сгорании.

Принцип действия детектора основан на возбуждении анализируемых соединений в обогащенном по водороду пламени. При возвращении возбужденных молекул в основное состояние возникает эмиссия света на определенной длине волны, характерной для данного соединения. Интенсивность характеристической длины волны является количественной мерой испус-



кающего ее соединения. Эмиссия света регистрируется фотоумножителем, который выдает сигнал в виде хроматографического пика. Основное применение пламенно-фотометрический детектор нашел для анализа серосодержащих органических и неорганических соединений. В связи с тем, что детектор электронного захвата и термоионный детектор обладают более высокой чувствительностью к фосфорсодержащим соединениям, они составляют конкуренцию пламенно-фотометрическому детектору при анализе этих соединений. Этот детектор достаточно чувствителен и селективен к галогенам, азоту, бору, таким металлам, как олово, хром, селен и германий. Он был использован для анализа алифатических вторичных аминов и их производных. Такие соединения, как  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , которые практически не определяются с помощью пламенно-ионизационного детектора, анализируются на этом детекторе с высокой чувствительностью.

Механизм образования сигнала в пламенно-фотометрическом детекторе является весьма сложным и не всегда отдельные стадии этого механизма имеют экспериментальное подтверждение. Наиболее общие стадии процессов, определяющие сигнал детектора, заключаются в следующем.

На первой стадии в горячей области водородного пламени происходит разложение исходных серосодержащих соединений с образованием атомов серы или сероводорода.

На второй стадии происходят различные обратимые реакции в верхней части пламени с образованием элементарной серы и на третьей стадии в более холодной зоне пламени образуются возбужденные молекулы серы.

На четвертой стадии в холодном внешнем конусе пламени возбужденная молекула серы возвращается в основное состояние и происходит излучение света в диапазоне длин волн от 300 до 450 нм.

Температура пламени уменьшается с относительным уменьшением массы горючих газов и увеличением теплопроводности газа-носителя ( $\text{H}_2$  или  $\text{He}$  по сравнению с  $\text{N}_2$ ). Если расход горючих газов уменьшается, фоновый ток и уровень шумов также уменьшаются, при этом отношение сигнала к шуму становится больше. Показания этого детектора примерно пропорциональны концентрации водорода в третьей степени. По этой причине обычно работают при высоких концентрациях водорода и точном контроле расхода. При использовании водорода в качестве газа-носителя для капиллярных колонок важно поддерживать его поток постоянным, с целью проведения количественных измерений с малой погрешностью. Предпочтителен в качестве газа-носителя гелий.

Температура пламенно-фотометрического детектора влияет на фоновый ток и уровень шумов, поэтому важно поддерживать ее постоянной. С целью повышения чувствительности детектора к серосодержащим соединениям иногда в водородное пламя добавляют  $\text{SO}_2$  или другие содержащие серу газы. Возможности снижения уровня шумов сильно ограничены значительно большим влиянием пламени на шум по сравнению с электрическими источниками помех.

Пламенно-ионизационный детектор является одним из наиболее распространенных и популярных детекторов.

Действие пламенно-ионизационного детектора основано на эффекте ионизации молекул органических соединений в пламени водорода. Это типичный потоковый детектор, поэтому его показания (площадь пика) не зависят от расхода газа-носителя и определяются количеством вещества, поступающего в детектор в единицу времени. Он обладает высокой чувствительностью и имеет предел детектирования примерно того же порядка, что и все остальные ионизационные детекторы. Пламенно-ионизационный детектор имеет чрезвычайно высокий линейный динамический диапазон, что дает ему ряд преимуществ при проведении количественных анализов. Детектор прост по конструкции, обладает малым рабочим объемом и малой инерционностью. Постоянная времени пламенно-ионизационного детектора составляет около  $10^{-3}$  с и определяется, главным образом, инерционностью применяемых усилителей и регистраторов. Он широко применяется с капиллярными и микронасадочными колонками. Пламенно-ионизационный детектор малочувствителен к колебаниям расхода газа-носителя, давления и температуры, поэтому его с успехом используют при анализах с программированием температуры в колонке.

Пламенно-ионизационный детектор чувствителен к большинству органических соединений и практически не чувствителен к воде в газе-носителе и пробе, в связи с чем его достаточно широко используют при анализе проб, содержащих воду, в том числе проб окружающей среды.

Молекулы органических соединений, выходящие с газом-носителем из колонки, попадая в водородное пламя, вызывают резкое увеличение числа ионов и уменьшение электрического сопротивления пламени. В результате этого во внешней цепи детектора регистрируется соответствующее возрастание ионного тока. Ионизационный ток измеряется по падению напряжения на высокоомном резисторе (около  $10^9$ – $10^{10}$  Ом) с помощью электрометрического усилителя. Выходной сигнал усилителя обычно подается на компенсационный самописец.

Механизм ионообразования при введении органических веществ в пламя водорода достаточно хорошо изучен. В нижней части пламени (у среза горелки) происходит термическая деструкция органических молекул. Окисление продуктов деструкции сопровождается хемионизацией, при которой вся энергия химической реакции окисления не распределяется в окружающей среде, нагревая ее, а направляется только на ионизацию.

Установлена зависимость характеристик пламенно-ионизационного детектора от структуры водородного пламени. В диффузионном пламени эффективность ионизации возрастает до насыщения с увеличением количества кислорода в пламени. В гомогенном пламени эта зависимость имеет максимум при содержании кислорода, близком к стехиометрическому. Эти зависимости были объяснены различием в процессах термодеструкции в восстановительной и окислительной средах. Было показано, что гомогенное пламя не подходит для хроматографических целей и что напряженность электрического поля в детекторе не влияет на процесс образования заряженных частиц, а определяет только полноту их сбора.

Все пламенно-ионизационные детекторы содержат следующие общие конструктивные элементы: корпус, горелку, электроды, изоляторы, вводы воздуха, водорода и газа-носителя, спираль для поджигания пламени. Корпус детектора обычно представляет собой металлический цилиндр, который должен разбираться таким образом, чтобы был удобный доступ к электродам и горелке детектора.

Существуют две различные конструкции пламенно-ионизационного детектора:

- с двумя электродами, причем потенциальным электродом является горелка. В этом случае горелка делается металлической, а коллекторный (собирающий) электрод цилиндрическим. Коллектор детектора выполняется либо в виде сетки, либо изготавливается из проволоки (платина, нихром), прямой или изогнутой в виде кольца;

- с двумя электродами и так называемой «плавающей» горелкой. Горелка может быть изготовлена из кварца. Металлическая горелка в этом случае обычно заземляется.

Кроме систем детектирования в газовой хроматографии большое значение имеет качество подготовки проб для анализа. Для разделения чаще всего используется легколетучие смеси, поэтому главной причиной искажения состава пробы может быть испарение, или сорбция некоторых компонентов. Газообразные пробы отбирают в пипетки, газометры или металлические пробоотборники с запорными вентилями. Если газообразная проба находится в стеклянной емкости, то ее состав может не изменяться в течение длитель-

ного времени. В металлических пробоотборниках состав газа может изменяться за счет поглощения окиси углерода, сероводорода и кислорода окисленными частями внутренней поверхности пробоотборника. При наличии в пробоотборном устройстве резиновых деталей возможна диффузия газа через резинку, а при длительном хранении пробы – поглощение тяжелых углеводородов.

При плохой растворимости компонентов смеси в воде, пробу можно собирать в газометр. Газообразные пробы, в которых имеются микропримеси тяжелых углеводородов, в стеклянных емкостях длительное время не сохраняются, за час хранения наблюдается уменьшение их концентрации до 20 %. В металлическом пробоотборнике также наблюдается снижение концентраций микропримесей, поэтому для точного количественного определения пробу необходимо транспортировать в хроматограф достаточно быстро.

Отбор жидких проб во всех случаях должен производиться в герметично закрываемые пробоотборные устройства, а при наличии легколетучих веществ проба должна храниться при низких температурах. При отборе из пробоотборника возможно испарение отдельных компонентов пробы. Оно может происходить через полиэтиленовые пробки, которыми часто закрывают пробоотборные устройства. Для предохранения пробы от соприкосновения с полиэтиленом или резиной с внутренней части пробоотборного устройства обычно помещают кусочек фольги или применяют ампулы с узким горлом. Пробоотборники с легко испаряющейся жидкой смесью должны заполняться больше чем наполовину. Это исключит искажение состава смеси. Особенно жесткие требования следует предъявлять к отбору проб при анализе микропримесей. В этом, случае возможны ошибки в определении полярных примесей веществ в неполярные (и наоборот) в результате концентрирования их на границах раздела фаз стенка сосуда – анализируемая жидкость, анализируемая жидкость – газ. Для уменьшения этого эффекта применяют пробоотборники из материалов с малой сорбционной емкостью, для уменьшения систематической ошибки их, как правило, термостатируют. Если проба находится в твердом состоянии, то ошибки, связанные с пробоотбором, возникают чаще.

Количественное определение газовых смесей производят по калибровочным графикам. Качество измерения зависит от растворимости газов в затворных жидкостях и точности отсчета объемов. При анализе твердой пробы ее чаще всего растворяют, при этом пик растворителя не должен накладыв-

ваться на пик растворенного вещества, а количество растворителя должно быть таким, чтобы исключить кристаллизацию пробы в микрошприце.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается хроматографический метод?
2. Изобразите схему классификации хроматографических методов.
3. Что понимают в хроматографии под подвижной и неподвижной фазами?
4. В чем особенность и преимущества газовой хроматографии перед другими физико-химическими методами анализа?
5. Что отличает фронтальный и проявительный варианты хроматографического анализа?
6. В чем заключается сущность хроматографического процесса? Укажите его характерные особенности.
7. Какой вид имеет полоса вещества, которая вымывается (элюирует) из хроматографической колонки в проявительном варианте?
8. Охарактеризуйте понятие «время (объем) удерживания».
9. Как в реальной хроматографии концентрация компонента влияет на время удерживания и форму пика?
10. Какое влияние оказывает тип изотермы адсорбции (распределения) на вид хроматографического пика и объем удерживания?
11. Как влияет выбор твердого носителя на тип изотермы адсорбции?
12. Какой вид имеет хроматограмма в газовой хроматографии?
13. Как проводится идентификация пиков на хроматограмме?
14. Как определить содержание компонента в смеси по хроматограмме?
15. Как происходит размывание полосы (пика) вещества в хроматографической колонке?
16. Какие виды размывания описывает уравнение Ван-Деемтера?
17. Как определить эффективность колонки по хроматограмме?
18. Опишите, что представляет собой капиллярная колонка.
19. Сравните эффективность капиллярной и насадочной колонок, учитывая соотношение газовой и жидкой фаз.
20. Какие критерии наиболее широко используются в хроматографии?
21. Как рассчитывают коэффициент селективности  $\alpha$ ?

22. Как рассчитывают критерий разделения  $R_s$  по хроматограмме?
23. Как связаны между собой коэффициент селективности  $\alpha$  и критерий разделения  $R_s$ ?
24. Что понимают под относительной полярностью в газожидкостной хроматографии?
25. Опишите схему современного газового хроматографа.
26. Как готовят сорбенты для газожидкостной хроматографии?
27. Приведите классификацию газохроматографических детекторов.
28. Какие детекторы применяются в газовой хроматографии?
29. Что такое селективность газохроматографического детектора?
30. Опишите конструкцию пламенно-ионизационного детектора и катарометра.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящее время почти любой химический анализ сложных смесей выполняется с использованием аналитических приборов, которые позволяют получать объективную картину состава и физико-химических свойств исследуемых объектов. К одним из основных методов исследования сложных химических веществ относится газовая хроматография, которая позволяет в процессе однократного ввода пробы получать информацию о качественном и количественном составе анализируемых объектов, и во многих случаях, в автоматизированном режиме.

Поэтому одной из актуальных проблем является ознакомление студентов и аспирантов технических вузов с общей методологией газохроматографического анализа, теорией размывания хроматографической полосы, детекторами, колонками, а также современной хроматографической аппаратурой, применяемой для решения производственных и учебных задач.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Яшин Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.А. Яшин, А.А. Яшин. – М.: ТрансЛит, 2009. – 528 с.
2. Инструментальные методы анализа. Концентрирование примесей и хроматография. Ч. I / О.Р. Каратаев, А.В. Танеева, А.А. Карташова и др.; под ред. В.Ф. Новикова. – Казань, 2009. – 300 с.
3. Основы газохроматографического анализа / О.Р. Каратаев, А.В. Танеева, А.А. Карташова и др.; под ред. В.Ф. Новикова. – Казань, 2007. – 244 с.
4. Практическая газовая и жидкостная хроматография: учеб. пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг и др. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002. – 616 с.
5. Другов Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: Теза, 1999. – 622 с.
6. Литвин Л.Д. Газовая хроматография в биологии и медицине / Л.Д. Литвин, Б.А. Руденко. – М.: Медицина, 1971. – 324 с.
7. Гольберт К.А. Курс газовой хроматографии / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1974. – 340 с.
8. Вяхирев Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. – М.: Высшая школа, 1975. – 318 с.
9. Коган Л.А. Количественная газовая хроматография / Л.А. Коган. – М.: Химия, 1975. – 181 с.
10. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я.И. Яшин. – М.: Химия, 1976. – 215 с.
11. Супина В. Физико-химические основы хроматографического разделения / В. Супина. – М.: Химия, 1976. – 256 с.
12. Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинова, А.Г. Витенберг. – Л.: Химия, 1978. – 287 с.
13. Вигдергауз М.С. Цветопись / М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1980. – 180 с.
14. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии / В.Г. Березкин. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
15. Другов Ю.С. Газохроматографический анализ загрязнений воздуха / Ю.С. Другов, В.Г. Березкин. – М.: Химия, 1981.
16. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии / М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1978.



17. Авдеева А.А. Хроматография в энергетике / А.А. Авдеева. – М.: Энергия, 1980. – 271 с.
18. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография / Б.А. Руденко. – М.: Наука, 1978. – 221 с.
19. Киселев А.В. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография / А.В. Киселев, Я.И. Яшин. – М.: Химия, 1979. – 286 с.
20. Хроматография. Практическое приложение метода / пер. с англ.; под ред. В.Г. Березкина. Ч. II. – М.: Мир, 1986. – 422 с.
21. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте / В. Лейте. – Л.: Химия, 1980. – 343 с.
22. Хроматографический анализ окружающей среды / пер. с англ.; под ред. В.Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 606 с.
23. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию: учеб. пособие / Б.В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1983. – 239 с.
24. Андерсон А.А. Газовая хроматография аминсоединений / А.А. Андерсон. – Рига: Зинатне, 1982. – 374 с.
25. Клещева М.С. Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс / М.С. Клещева, Ю.М. Завьялов, И.Т. Корисова. – Л.: Химия, 1978. – 222 с.
26. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник) / А.А. Лурье. – М.: Химия, 1978. – 439 с.
27. Березкин В.Г. Газохроматографические методы анализа примесей / В.Г. Березкин, В.С. Татаринский. – М.: Наука, 1970. – 207 с.
28. Березкин В.Г. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Пер. с англ. / В.Г. Березкин. – М.: Мир, 1982. – 296 с.
29. Сакодынский К.И. Приборы для хроматографии / К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, А.Н. Буров и др. – М.: Машиностроение, 1973. – 367 с.
30. Муравьева С.И. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе / С.И. Муравьева, Н.И. Казнина, Е.К. Прохорова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
31. Дмитриев М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина. – М.: Химия, 1989. – 386 с.
32. Прикладная хроматография / под ред. К.И. Сакодынского. – М.: Наука, 1984. – 306 с.
33. Коган Л.А. Количественная газовая хроматография / Л.А. Коган. – М.: Химия, 1975. – 180 с.

34. Белявская Г.А. Хроматография неорганических веществ. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / Г.А. Белявская, Т.А. Больнова, Г.Д. Брыгина. – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.

35. Фроловский П.А. Хроматография газов (метод и его применение) / П.А. Фроловский. – М.: Наука, 1969. – 212 с.

36. Аналитический контроль производства синтетических волокон: справ. пособие / под ред. А.С. Чеголи, Н.М. Кваша. – М.: Химия, 1982. – 256 с.

37. Анваер Б.И. Газовая хроматография неорганических веществ / Б.И. Анваер, Ю.С. Другов. – М.: Химия, 1976. – 240 с.

38. Король А.Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии / А.Н. Король. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

39. Зрелов В.Н. Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности / В.Н. Зрелов, И.И. Кичкин. – М.: Изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. – 288 с.

40. Гольберт К.А. Введение в газовую хроматографию / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1990. – 306 с.

41. Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография / В.Г. Березкин. – М.: Химия, 1986. – 112 с.

42. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник. Ч. I / Ю.М. Глубоков, В.А. Головачева, В.И. Дворкин и др.; под ред. А.А. Ищенко. – М.: Академия, 2010. – 352 с.

43. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Ч. II. Учебник для студ. вузов, обуч. по технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.

## **ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СООТВЕТСТВИИ С ГОСТ 17567–81**

### **Виды газовой хроматографии**

Газовая хроматография (ГХ) – хроматография, с которой подвижная фаза находится в состоянии газа или пара.

Газожидкостная хроматография – газовая хроматография, в которой неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на твердый носитель.

Газоадсорбционная хроматография – газовая хроматография, в которой неподвижной фазой служит твердый адсорбент.

Капиллярная газовая хроматография – газовая хроматография, в которой используется газохроматографическая капиллярная колонка.

Аналитическая газовая хроматография – газовая хроматография, используемая для количественного и качественного анализа смесей.

Препаративная газовая хроматография – газовая хроматография, используемая для выделения компонентов или фракций из смеси.

Проявительная газовая хроматография – газовая хроматография, при которой дискретно вводимое ограниченное количество разделяемой смеси вымывается из хроматографической колонки потоком непрерывно проходящего газа-носителя, сорбирующего слабее любого из компонентов смеси.

Изотермическая газовая хроматография – газовая хроматография, при которой температура колонки остается постоянной в течение всего процесса во времени и по длине колонки.

Газовая хроматография с программированием температуры (ГХПТ) – газовая хроматография, при которой температура колонки изменяется в течение процесса по заданному закону во времени.

Хроматермография – газовая хроматография, при которой температура колонки изменяется в течение процесса по заданному закону по длине колонки и во времени.

Газовая хроматография с программированием расхода газа-носителя – газовая хроматография, при которой расход газа-носителя изменяется в течение процесса по заданному закону.

## **Газовый хроматограф и его конструктивные элементы**

Газовый хроматограф – прибор для проведения процесса газовой хроматографии с целью качественного и количественного анализа смесей веществ, для выделения из смесей чистых компонентов или узких фракций, а также для физико-химических измерений.

Газохроматографическая колонка – часть газового хроматографа, в которой находится сорбент и происходит процесс газовой хроматографии.

Насадочная газохроматографическая колонка – газохроматографическая колонка, наполненная сорбентом.

Капиллярная газохроматографическая колонка – газохроматографическая колонка, стенки которой, а также жидкость или твердое тело, нанесенные на ее стенки, действуют как неподвижная фаза.

Система газохроматографического детектирования – измерительная цепь газового хроматографа, предназначенного для измерения и (или) регистрации состава и свойств газообразных смесей на выходе из газохроматографической колонки.

Газохроматографический детектор – преобразовательный элемент системы газохроматографического детектирования, в котором осуществляется преобразование изменения состава проходящей через него газообразной смеси в изменение выходного сигнала.

Потоковый газохроматографический детектор – газохроматографический детектор, значение выходного сигнала которого пропорционально мгновенному значению массовой скорости поступающего в него определяемого вещества.

Концентрационный газохроматографический детектор – газохроматографический детектор, значение выходного сигнала которого пропорционально мгновенному значению концентрации определенного вещества в объеме детектора.

Ионизационный газохроматографический детектор – газохроматографический детектор, действие которого основано на зависимости электропроводности ионизированной газовой смеси от ее состава.

Пламенно-ионизационный газохроматографический детектор – ионизационный газохроматографический детектор, в котором источником ионизации является пламя и измеряется ток насыщения.

Термоионный газохроматографический детектор – пламенно-ионизационный газохроматографический детектор с источником ионов щелочного металла, поступающих в пламя.

Электрозахватный газохроматографический детектор – ионизационный газохроматографический детектор, в котором источником ионизации является радиоизотопный излучатель, а выходной сигнал функционально связан с плотностью электроотрицательных молекул.

Газохроматографический детектор по плотности – газохроматографический детектор, выходной сигнал которого функционально зависит от разности плотностей анализируемого вещества и газа-носителя.

Газохроматографический детектор по теплопроводности – газохроматографический детектор, выходной сигнал которого функционально зависит от разности теплопроводностей анализируемого вещества и газа-носителя.

Пламенно-фотометрический газохроматографический детектор – газохроматографический детектор, выходной сигнал которого функционально связан с интенсивностью и длиной волны излучения вещества и пламени.

### **Основные параметры газохроматографического процесса**

Время газохроматографического удерживания – интервал времени от момента ввода пробы в газохроматографическую колонку до момента выхода из нее определяемого вещества максимальной концентрации.

Расстояние газохроматографического удерживания – длина отрезка диаграммной ленты, соответствующая времени газохроматографического удерживания.

Удерживаемый газохроматографический объем – объем газа-носителя, прошедшего через газохроматографическую колонку от момента ввода пробы до момента выхода определяемого вещества максимальной концентрации, измеренный при давлении и температуре на выходе из колонки.

**Примечание.** Удерживаемый газохроматографический объем равен произведению времени газохроматографического удерживания на объемный расход газа-носителя:

$$V_R = t_R \cdot V_\alpha,$$

где  $V_R$  – удерживаемый газохроматографический объем, см<sup>3</sup>;  $t_R$  – время газохроматографического удерживания, мин;  $V_\alpha$  – объемный расход газа-носителя при температуре и давлении на выходе колонки.

Приведенное время газохроматографического удерживания – интервал времени от момента выхода из газохроматографической колонки несорбирующегося вещества максимальной концентрации до момента выхода определяемого вещества максимальной концентрации.

**Примечание.** Приведенное время газохроматографического удерживания определяют по формуле:

$$t'_R = t_R - t_0,$$

где  $t_0$  – время удерживания несорбирующегося вещества.

Приведенный удерживаемый газохроматографический объем – объем газа-носителя, прошедшего через газохроматографическую колонку от момента выхода несорбирующегося вещества максимальной концентрации до момента выхода определяемого вещества.

**Примечание.** Приведенный удерживаемый газохроматографический объем определяют по формуле:

$$V'_R = V_R - V_0,$$

где  $V_0$  – удерживаемый газохроматографический объем несорбирующегося вещества.

Эффективный удерживаемый газохроматографический объем – приведенный удерживаемый газохроматографический объем, исправленный в соответствии со значением градиента давления по газохроматографической колонке.

**Примечание.** Эффективный удерживаемый газохроматографический объем определяют по формуле:

$$V_N = V'_R \cdot j,$$

где  $j = \frac{3(p_1/p_0)^3 - 1}{2(p_1/p_0)^3 - 1}$ ;  $p_1$  – давление на входе газохроматографической колонки;  $p_0$  – давление на выходе газохроматографической колонки.

Удельный удерживаемый газохроматографический объем – отношение удельного газохроматографического объема к массе неподвижной фазы в газохроматографической колонке.

**Примечание.** Удельный удерживаемый газохроматографический объем определяют по формуле:

$$V_{уд}^T = \frac{V_N}{m},$$

где  $m$  – масса неподвижной фазы в газохроматографической колонке.

Абсолютный удельный удерживаемый газохроматографический объем – удельный удерживаемый газохроматографический объем, приведенный к температуре 273,15 К.

**Примечание.** Абсолютный удельный удерживаемый газохроматографический объем определяют по формуле:

$$V_{уд} = \frac{V_{уд}^T \cdot 273.15}{T},$$

где  $T$  – температура хроматографической колонки, К.

Относительное газохроматографическое удерживание – отношение приведенного времени удерживания определяемого вещества к приведенному времени удерживания веществ сравнения.

**Примечание.** Относительное газохроматографическое удерживание определяют по формуле:

$$r = \frac{t_R - t_0}{t_{R_{cp}} - t_0} = \frac{l - l_0}{l_{cp} - l_0},$$

где  $t_{R_{cp}}$  – время удерживания вещества сравнения;  $l_{cp}$  – расстояние удерживания вещества сравнения;  $l_0$  – расстояние удерживания несорбирующегося вещества;  $t_0$  – время удерживания несорбирующегося вещества.

Логарифмический индекс газохроматографического удерживания – величина, полученная путем логарифмической интерполяции, характеризующая положение максимума пика определяемого вещества на хроматограмме относительно максимумов пиков нормальных парафинов.

**Примечание.** Логарифмический индекс газохроматографического удерживания определяют по формуле:

$$I = 100K - \frac{\lg t'_{R} - \lg t'_{RZ}}{\lg t'_{R(Z+K)} - \lg t'_{RZ}} + 100Z,$$

где  $t'_{RZ}$  – приведенное время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов в молекуле  $Z$ ;  $t'_{R(Z+K)}$  – приведенное время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов в молекуле  $Z + K$ .

Линейный индекс газохроматографического удерживания – величина, полученная путем линейной интерполяции, характеризующая положение максимумов пиков нормальных парафинов.

**Примечание.** Линейный индекс газохроматографического удерживания определяют по формуле:

$$I = K - \frac{t_R - t_{RZ}}{t_{R(Z+K)} - t_{RZ}} + Z,$$

где  $t_{RZ}$  – время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов в молекуле  $Z$ ;  $t_{R(Z+K)}$  – время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов в молекуле  $Z + K$ .

Эффективность газохроматографической колонки – расчетная величина, характеризующая степень расширения зоны определяемого вещества на выходе газохроматографической колонки и пропорциональная квадрату отношения времени хроматографического удерживания к ширине хроматографического пика.

**Примечание.**

1. Для изотермической хроматографии эффективность газохроматографической колонки определяют по формуле:

$$n = 5,545 \left( \frac{t_R}{\tau_{0,5}} \right)^2 = 5,545 \left( \frac{l}{\mu_{0,5}} \right)^2,$$

где  $\tau_{0,5}$  – ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты и выраженная в единицах времени;  $\mu_{0,5}$  – ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты и выраженная в единицах длины диаграммы регистратора.

2. Эффективность газохроматографической колонки измеряется числом теоретических тарелок.

Предел обнаружения хроматографической методики – наименьшее содержание контрольного вещества, определяемое газохроматографическим детектором с заданной доверительной вероятностью.

**Примечание.** Предел обнаружения хроматографической методики определяется минимальной концентрацией или минимальной скоростью анализируемого вещества, дающего выходной сигнал, в два раза превышающий уровень флуктуационных помех.

Градуировочная газохроматографическая характеристика – зависимость выходного сигнала от количества компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул, таблиц или графика.

Степень газохроматографического разделения – безразмерная расчетная величина, характеризующая качество разделения двух веществ и равная отношению разности их времен удерживания или расстояний удерживания к сумме ширин пиков, измеренных на половине их высот.

**Примечание.** Степень газохроматографического разделения определяют по формуле:

$$R = \frac{\Delta t_R}{\tau_{0,5(1)} + \tau_{0,5(2)}} = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}},$$



где  $\Delta t_R$  – разность времен удерживания разделяемых веществ 1 и 2;  $\Delta l$  – разность расстояний удерживания разделяемых веществ 1 и 2.

Степень полноты газохроматографического разделения – безразмерная расчетная величина, характеризующая качество разделения двух веществ при взаимном перекрывании пиков на хроматограмме и рассчитываемая на основе высоты меньшего пика и высоты минимума между пиками.

**Примечание.** Степень полноты газохроматографического разделения определяется по формуле:

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\text{мин}}}{h_2},$$

где  $h_2$  – высота меньшего из двух пиков, измеряемая от нулевой линии;  $h_{\text{мин}}$  – высота минимума между пиками, измеряемая от нулевой линии.

### **Общие понятия, используемые в газовой хроматографии**

Хроматография – область науки, изучающая процессы, основанные на перемещении зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанные с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

Сорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями.

**Примечание.** Обратный процесс называется десорбцией.

Адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации раствора или газовой смеси вблизи поверхности раздела фаз.

**Примечание.** Адсорбирующее твердое тело называется адсорбентом, адсорбируемое вещество – адсорбатом.

Абсорбция – избирательное поглощение вещества из раствора или газовой смеси жидкостью или твердым телом в объеме.

**Примечание.** Абсорбирующее вещество называется абсорбентом.

Хроматографический пик – графическое изображение зависимости величины, пропорциональной мгновенному количеству определяемого вещества от времени в потоке подвижной фазы на выходе колонки или в другой точке, где проводится измерение.

Хроматограмма – представление сигнала газохроматографического детектора как функции времени.

**Примечание.** В общем случае, зависимость, характеризующая расположение хроматографических зон на слое сорбента или в потоке подвижной фазы.

Нулевая линия хроматограммы – участок хроматограммы, представляющий собой запись сигнала дифференциального детектора во время выхода из колонки чистого газа-носителя.

Твердый носитель – твердое вещество, служащее носителем неподвижной фазы.

Неподвижная фаза – адсорбент или абсорбент, нанесенный на твердый носитель.

**Примечание.** 1. Жидкая неподвижная фаза, нанесенная на твердый носитель, называется неподвижной жидкостью.

2. Неподвижная жидкость может наноситься на поверхность адсорбента.

3. Дисперсный адсорбент может наноситься на поверхность твердого носителя.

Газ-носитель – газообразное или парообразное вещество, движущееся через слой сорбента с целью транспортирования определяемых веществ.

Проба – вещество или смесь веществ, вводимых в колонку за один хроматографический цикл.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение .....	3
Глава 1. Физико-химические основы процесса разделения .....	5
Глава 2. Понятие о теоретической тарелке. Уравнение Ван-Деемтера .	9
Глава 3. Элюционные характеристики .....	14
Глава 4. Селективность неподвижных жидких фаз .....	17
Глава 5. Межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат-сорбент	21
Глава 6. Полярность неподвижных жидких фаз .....	25
Глава 7. Идентификация анализируемых компонентов .....	30
Глава 8. Количественный анализ .....	34
Глава 9. Детектирование и подготовка проб .....	40
Контрольные вопросы .....	61
Заключение .....	63
Библиографический список .....	64
Приложение. Термины и определения газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ 17567–81 .....	67

*Учебное издание*

**Новиков Вячеслав Федорович**

**ОСНОВЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Конспект лекций

Кафедра энергообеспечения предприятия  
и энергосберегающих технологий КГЭУ

Редактор издательского отдела, компьютерная верстка *К.В. Аршинова*

Подписано в печать 12.12.13.

Формат 60x84/16. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.

Усл. печ. л. 4,42. Уч.-изд. л. 4,90.

Тираж 500 экз. Заказ № 4713.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51

