

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Тольяттинский государственный университет  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

# ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Электронное учебное пособие



ISBN 978-5-8259-0823-6

© ФГБОУ ВПО «Тольяттинский  
государственный университет», 2014

УДК 543.544.3

ББК 24.58

Рецензенты:

канд. хим. наук, начальник исследовательской аналитической лаборатории НТЦ ЗАО «Тольяттисинтез» *Н.А. Леонтьева*;  
канд. хим. наук, доцент Тольяттинского государственного университета *В.С. Писарева*.

Составители: А.А. Голованов, О.Б. Григорьева, В.В. Бекин

Газовая хроматография : электронное учеб. пособие / сост. А.А. Голованов, О.Б. Григорьева, В.В. Бекин. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2014. – 112 с. : 1 оптический диск.

В пособии рассматриваются теоретические представления газовой хроматографии: основы и теория эффективности хроматографического разделения, качественный и количественный газохроматографический анализ.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология» (очная и заочная формы обучения).

Текстовое электронное издание

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; Adobe Reader.

Номер государственной регистрации электронного издания

Редактор *О.И. Елисеева*  
Технический редактор *З.М. Малявина*  
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*  
Художественное оформление,  
компьютерное проектирование: *Г.В. Карасева*

Дата подписания к использованию 17.10.2014.  
Объем издания 11,5 Мб.  
Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.  
Заказ № 1-75-13.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14  
тел. 8(8482) 53-91-47, [www.tltsu.ru](http://www.tltsu.ru)

## Содержание

Обозначения и сокращения.....	6
Введение .....	9
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....	10
1.1. Определение, сущность и области применения метода газовой хроматографии .....	10
1.2. История развития метода .....	12
1.3. Аппаратура для газовой хроматографии .....	14
1.4. Параметры, характеризующие протекание газа-носителя через насадочные колонки .....	19
1.5. Хроматограмма. Первичные параметры хроматографического удерживания .....	21
1.6. Селективность сорбента. Критерий разделения .....	24
1.7. Эффективность хроматографического разделения .....	26
1.8. Выбор оптимальной селективности и эффективности .....	30
1.9. Влияние скорости потока газа-носителя на эффективность хроматографической системы .....	31
1.10. Влияние температуры на параметры удерживания, эффективность разделения и селективность неподвижной фазы .....	34
2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....	38
2.1. Зависимость параметров удерживания от структуры вещества .....	38
2.2. Индексы удерживания .....	41
2.3. Комплексные методы идентификации .....	44
3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....	50
3.1. Основные детекторы для газовой хроматографии и их характеристики .....	50
3.2. Обработка хроматограмм .....	66
3.3. Методы количественного анализа в газовой хроматографии .....	68
3.4. Погрешности хроматографического анализа и причины, их вызывающие .....	73



3.5. Математическая обработка результатов хроматографического анализа .....	75
4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....	82
4.1. Газожидкостная хроматография .....	82
4.2. Классификация неподвижных жидких фаз для ГЖХ .....	85
4.3. Твердые носители для газожидкостной хроматографии ....	89
4.4. Газоадсорбционная хроматография .....	91
5. ЗАДАЧИ .....	97
5.1. Характеристики колонки, эффективность [17] .....	97
5.2. Хроматографические детекторы. Количественный анализ .....	99
Использованная литература .....	101
Рекомендуемая литература .....	102
Приложения.....	103

## Обозначения и сокращения

- $A_c$  – чувствительность концентрационного детектора,  $\text{мВ} \times \text{мг}^{-1} \times \text{мл}^{-1}$ ;
- $A_j$  – чувствительность потокового детектора,  $\text{мВ} \times \text{мг}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ;
- $C_i$  – концентрация вещества в смеси, % или моль $\times$ л $^{-1}$ ;
- $c_m$  – концентрация вещества в подвижной фазе, моль $\times$ л $^{-1}$ ;
- $c_s$  – концентрация вещества в неподвижной фазе, моль $\times$ л $^{-1}$ ;
- $D$  – коэффициент распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами, мм;
- $d_c$  – средний диаметр частиц сорбента, мм;
- $D_m$  – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе;
- $D_s$  – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в неподвижной фазе;
- $d_s$  – толщина пленки неподвижной фазы на поверхности твердого носителя, мм;
- $d_k$  – внутренний диаметр насадочной колонки, см;
- $E_c$  – сигнал (отклик) детектора с многократной регистрацией сигнала, мВ;
- $E_j$  – сигнал (отклик) детектора с однократной регистрацией сигнала, мА;
- $E_{\text{мин}}$  – минимальный сигнал, поддающийся измерению, мВ или мА;
- $F_C$  – объемная скорость потока газа-носителя, мл $\times$ мин $^{-1}$ ;
- $F_{P_a, T_a}$  – измеренная объемная скорость потока газа-носителя, мл $\times$ мин $^{-1}$ ;
- $H$  – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), мм;
- $h_{\text{п}}$  – приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке;
- $H_{t, \text{с}}^{\text{NP}}$  – гомоморфный фактор;
- $I$  – потенциал ионизации молекулы, эВ;
- $I_{t, \text{с}}^{\text{HF}}$  – логарифмический индекс удерживания Ковача соединения, при температуре колонки;
- $\partial I$  – инкремент индекса удерживания;
- $J$  – массовая скорость (поток) вещества, проходящего через детектор, мг $\times$ с $^{-1}$ ;
- $j_3^2$  – коэффициент Джеймса – Мартина;
- $j_n^m$  – коэффициент Эверетта;
- $k$  – фактор удерживания;

- $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж} \times \text{К}^{-1}$ ;  
 $K_{i/st}$  – относительный градуировочный коэффициент  $i$ -го вещества по внутреннему стандарту (внутреннему эталону);  
 $K_{abc}$  – абсолютный градуировочный коэффициент;  
 $L$  – длина колонки, см;  
 $l_R$  – расстояние удерживания, мм;  
 $N$  – число теоретических тарелок;  
 $\bar{p}$  – среднее давление газа-носителя по длине колонки, Па;  
 $p_w$  – давление насыщенного пара воды при температуре окружающей среды, Па;  
 $Q$  – площадь хроматографического пика, мм<sup>2</sup>;  
 $Q_c$  – теплота сорбции, кДж×моль<sup>-2</sup>;  
 $q$  – мгновенное значение количества вещества, ммоль;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,36 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ ;  
 $r_{i/st}$  – относительное удерживание  $i$ -го вещества по стандарту  $st$ ;  
 $R_s$  – критерий разделения;  
 $T$  – абсолютная температура, К;  
 $T_{R(X)}$  – температура удерживания соединения X (в режиме программирования температуры);  
 $T_{кип}$  – температура кипения, К;  
 $t_M$  – время удерживания несорбируемого вещества (мертвое время), с;  
 $t_R$  – время удерживания, с;  
 $t'_R$  – исправленное время удерживания, с;  
 $u$  – линейная скорость потока газа-носителя, см×мин<sup>-1</sup>;  
 $V_M$  – удерживаемый объем несорбируемого вещества (мертвый объем), мл;  
 $V_R$  – удерживаемый объем, мл;  
 $V'_R$  – исправленный удерживаемый объем, мл;  
 $w$  – скорость движения диаграммной ленты самописца, см×с<sup>-1</sup>;  
 $y$  – чувствительность регистрирующей системы (самописца), мв×см<sup>-1</sup>;  
 $Z_T$  – отношение температуры кипения вещества к температуре колонки;  
 $\alpha$  – полярizуемость молекулы, м<sup>3</sup>;

- $\alpha_{1/2}$  – селективность удерживания 2-го вещества по отношению к 1-му;
- $\gamma$  – коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки;
- $\delta$  – уровень шумов детектора, мВ или мА
- $\lambda$  – длина волны электромагнитного излучения, нм
- $\lambda_{уп}$  – коэффициент равномерности упаковки колонки;
- $\mu$  – дипольный момент молекул, Д;
- $\omega$  – ширина пика вещества у основания, мм или с;
- $\omega_{0,5}$  – ширина пика вещества на половине его высоты, мм или с;
- $st$  – стандарт;
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ВЭТГ – высота, эквивалентная теоретической тарелке;
- ГАХ – газоадсорбционная хроматография;
- ГН – газ-носитель;
- ГЖХ – газожидкостная хроматография;
- ГрХ – градуировочная характеристика;
- ДИП – детектор ионизации в пламени;
- ДТП – детектор по теплопроводности (катарометр);
- ЛДД – линейный динамический диапазон;
- МДРТ – максимально допустимая рабочая температура колонки;
- МЭАБ – метоксиэтоксизоксипензол;
- НЖФ – неподвижная жидкая фаза;
- НФ – неподвижная фаза;
- ПВЭТГ – приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке;
- ПФ – подвижная фаза;
- ПФД – пламенно-фотометрический детектор;
- ПЭГ – полиэтиленгликоль;
- т. кип. – температура кипения, °С;
- ТИД – термоионный детектор;
- ТН – твердый носитель;
- ТГ – теоретическая тарелка;
- ЭЗД – детектор электронного захвата (электронозахватный детектор);
- ЭУЧ – эффективное углеродное число.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время аналитическая хроматография наряду со спектроскопией является наиболее распространенным методом анализа. Хроматографические методы анализа в разнообразных вариантах (газовая, высокоэффективная жидкостная, ионная, лигандообменная, эксклюзионная хроматография) являются одними из самых универсальных: они позволяют определять качественный и количественный состав практически любых объектов.

Газохроматографические методы анализа позволяют решать множество важнейших задач, таких как, например, медицинская диагностика, улучшение качества продукции и интенсификация производственных процессов, мониторинг загрязнений окружающей среды, исследование космоса и многие другие. Востребованность химиков, владеющих газохроматографическими методиками, на промышленных предприятиях города Тольятти требует внедрения в учебный курс специального практикума. На многих химических факультетах и кафедрах российских вузов ведутся спецкурсы и лабораторные практикумы по хроматографическим методам, проводятся курсы повышения квалификации. Однако в процессе ведения курса газовой хроматографии возникает потребность в кратком руководстве, в котором в сжатой форме давались бы общие положения метода. Целью авторов данной работы являлось составление такого руководства.

Пособие состоит из пяти частей. Первые четыре части посвящены теоретическим основам газовой хроматографии, в пятой части приведены задачи для самостоятельного решения.

Для подробного и детального изучения газовой хроматографии приводятся ссылки на специальную литературу, список которой приведен в конце пособия.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

## 1.1. Определение, сущность и области применения метода газовой хроматографии

*Хроматография* – это 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 [1]. Хроматография является в первую очередь методом разделения смесей веществ.

Сущность газохроматографического (ГХ) эксперимента состоит в пропускании смеси через *хроматографическую колонку*, заполненную *неподвижной фазой* (НФ) – сорбентом. НФ может представлять собой твердый адсорбент или тонкую пленку жидкости, нанесенную на поверхность *носителя*. Пропускание веществ через колонку осуществляется в постоянном потоке *подвижной фазы* (ПФ). В газовой хроматографии подвижной фазой является инертный по отношению к разделяемым веществам и неподвижной фазе газ – *газ-носитель* (ГН). Разделение компонентов смеси происходит за счет различия в скоростях их перемещения через колонку. Разница в скоростях возникает в свою очередь вследствие различной сорбции компонентов смеси: одни из них удерживаются НФ слабо и проходят через колонку быстро, другие же сорбируются сильнее и движутся медленно. Подобрав эффективные условия газохроматографического эксперимента, можно разделять сложные смеси, включающие десятки и даже сотни веществ.

Если целью хроматографического эксперимента является выделение чистых веществ из смеси, данный вариант хроматографии называется *препаративным*. Препаративная хроматография широко используется в тонком органическом синтезе, при выделении веществ из растений и пр. Кроме препаративной функции хроматографический метод позволяет проводить качественный и количественный анализ смесей. В этом случае говорят об *аналитической хроматографии*. Качественный хроматографический анализ основан на зависимости характеристик удерживания веществ (*элюационных характеристик* или *параметров* удерживания) от структуры разде-

ляемых веществ. Количественный хроматографический анализ основан на зависимости сигнала специального прибора – *детектора*, установленного в конце колонки, от концентрации вещества.

Среди множества аналитических методов в силу своей универсальности и простоты наиболее часто на практике используется метод газовой хроматографии. Газовая хроматография используется для анализа газообразных, жидких и твердых соединений с молекулярной массой, как правило, не более 400 и температурой кипения до 600 °С. Тем не менее газохроматографический анализ успешно применяется при решении самых разнообразных задач: при анализе примесей в воде и воздухе, контроле качества пищевых продуктов, алкогольных напитков, парфюмерной продукции. Газовая хроматография занимает важное место в фармацевтике, судебной медицине, используется для космических исследований, при изучении состава природного газа, нефти и нефтепродуктов. Метод газовой хроматографии применяется в медицине, например, при диагностике рака легких на ранних стадиях по летучим биомаркерам в выдыхаемом воздухе [2]. Газовая хроматография незаменима при контроле технологических процессов и качества выпускаемой продукции.

Столь широкие области применения объясняются следующими преимуществами:

- 1) универсальностью: одна и та же аппаратура может быть использована для анализа самых разнообразных объектов;
- 2) информативностью: за один анализ можно получить информацию о составе смесей, включающих до нескольких сотен компонентов (рис. 1);
- 3) экспрессностью: продолжительность одного анализа часто не превышает одного часа, а в некоторых случаях может быть сокращена до нескольких секунд;
- 4) относительной простотой, надежностью и дешевизной газохроматографических приборов;
- 5) возможностью сочетания с другими физико-химическими методами (например, хромато-масс-спектрометрия);
- 6) наличием большого числа НФ, позволяющих разделять практически любые смеси.

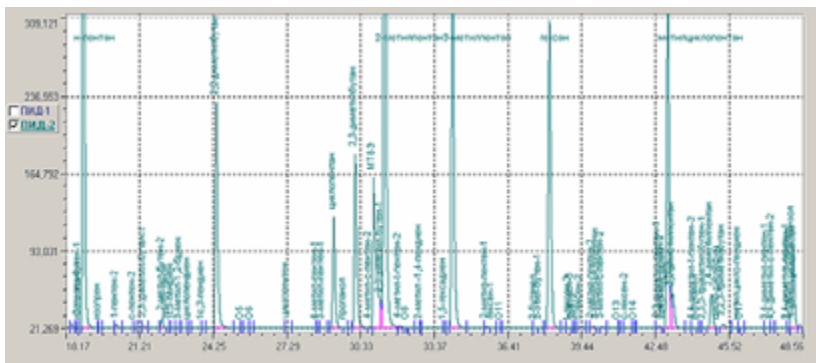


Рис. 1. Хроматограмма бензина АИ-92, полученная с использованием капиллярной колонки

## 1.2. История развития метода

Хроматографический метод был открыт русским ученым, ботаником и физико-химиком Михаилом Семеновичем Цветом (1872–1919) во время работы в Петербургском и Варшавском университетах в 1900–1903 гг. В своих экспериментах ученый разделял природные пигменты на различных адсорбентах. М.С. Цвет разработал основы процесса сорбционного разделения сложных смесей, а также открыл *проявительный* и *фронтальный* варианты хроматографии,



М.С. Цвет

впервые отметил сложный характер взаимодействий в системе «сорбат – сорбент – растворитель», первым использовал хроматографический метод не только для подтверждения самого факта многокомпонентности смесей, но и для количественного анализа, показал возможность анализа бесцветных соединений. Он же ввел в научный обиход термины «хроматография», «проявление», «вытеснение», «хроматограмма». Полное описание особенностей адсорбционного хроматографического метода было дано в докладе



«О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» (Варшавский университет, 1903). В 1906 году М.С. Цвет опубликовал две статьи, в которых детально изложил итоги своих исследований [3].

В течение последующих 10 лет после смерти М.С. Цвета хроматографический метод использовали очень редко. Однако с 1931 года, после опытов Э. Ледерера по разделению каротинов, интерес к старому методу вновь возобновляется. С середины 30-х годов адсорбционный хроматографический метод начинают использовать в ботанических и биологических лабораториях. Важным этапом явилось открытие в 1938 году Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер метода хроматографии в тонком слое (*тонкослойная хроматография, ТСХ*).

Существенным достижением стало открытие в 1940 году А. Мартином и Р. Синджем варианта жидкостной распределительной хроматографии и возможности исследования этим методом углеводов и белков, за что эти британские ученые в 1952 году были удостоены Нобелевской премии.

В начале пятидесятих годов А. Мартин и А. Джеймс впервые осуществили вариант газовой распределительной хроматографии, разделив различные смеси на смешанной неподвижной фазе из силикона DC-550 и стеариновой кислоты, и теоретически обосновали процесс. А всего через два года после этого, в 1955 году американская фирма Perkin Elmer начала промышленный выпуск первых газовых хроматографов. В нашей стране первый хроматограф ХТ-2М был создан в 1958 году.

Исключительное значение имела разработка в конце пятидесятих годов высокочувствительных ионизационных детекторов (пламенно-ионизационного и аргонного) и открытие в 1956 году М. Голеем высокоэффективного капиллярного варианта хроматографии. В 1962 году Д. Порат и П. Флодин создают вариант ситовой (гель-фильтрационной, эксклюзионной) хроматографии и применяют его для разделения высокомолекулярных соединений. С середины 70-х годов начинается период «ренессанса» и интенсивного развития высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). С конца 80-х годов повсеместно происходит полная компьютеризация всего хроматографического процесса.

Сегодня невозможно представить себе аналитическую химию без хроматографии. По подсчетам К.И. Сакодынского, органический анализ сегодня на 70–80 % представлен именно хроматографическими методами [1].

### 1.3. Аппаратура для газовой хроматографии

Газовый хроматограф представляет собой прибор, реализующий принципы газовой хроматографии в системах «газ – сорбент» (*газоадсорбционная хроматография, ГАХ*) или «газ – жидкость» (*газожидкостная хроматография, ГЖХ*).

В задачи аналитической хроматографии входит получение информации о качественном и количественном составе смеси. Ниже рассмотрено устройство аналитического газового хроматографа.

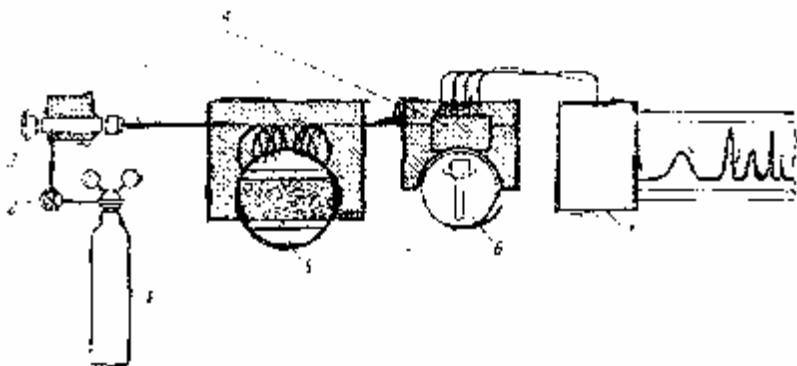


Рис. 2. Устройство газового хроматографа:

- 1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок подготовки газа;
- 3 – система ввода пробы (испаритель или кран-дозатор); 4 – термостаты (узла ввода пробы, колонок и детектора); 5 – колонка; 6 – детектор (в данном случае – катарометр); 7 – регистратор (самописец)

В аппаратном оформлении хроматограф представляет собой совокупность нескольких независимых систем (рис. 2). Будем рассматривать устройство прибора по ходу движения потока ГН. В качестве ГН в большинстве случаев применяют азот, гелий и водород, реже аргон и воздух. Основное требование к ГН – инертность по отношению к разделяемым веществам, колонке и узлам прибора. ГН

находится в баллоне (1) под давлением около  $150 \text{ кгс}\times\text{см}^{-2}$  и подается в прибор через редуктор, где давление снижается до  $1\text{...}4 \text{ кгс}\times\text{см}^{-2}$ .

Несмотря на то что поступающие в продажу сжатые газы имеют высокую чистоту (содержание основного вещества более 99,95 %), в некоторых случаях, например при работе с капиллярными колонками, требуется их дополнительная очистка от микропримесей кислорода,  $\text{CO}_2$  и водяных паров. Для этого ГН подается в *систему очистки* (на рисунке не показана). Система очистки представляет собой набор патронов с адсорбентами, поглощающими примеси – активированным углем, молекулярными ситами или силикагелем.

После очистки ГН поступает в *блок подготовки газа* (2), необходимый для установки, стабилизации и, в некоторых случаях, для измерения скорости потока и давления ГН, а также вспомогательных газов (например, водорода и воздуха для питания пламенно-ионизационного детектора). В этом блоке формируется необходимое давление ( $1\text{...}3 \text{ кгс}\times\text{см}^{-2}$ ) на входе в колонку и расход ( $10\text{--}100 \text{ см}^3\times\text{мин}^{-1}$ ) ГН. После блока подготовки ГН направляется в хроматографическую колонку.

На пути потока между блоком подготовки газа и колонкой установлена *система ввода пробы* (3). При анализе газов для этого используют специальный *кран-дозатор* (рис. 3), а при анализе жидкостей – *испаритель* (рис. 4).

Кран-дозатор представляет собой металлическую трубку – *петлю* («дозу»), имеющую определенный объем ( $0,1\text{--}10 \text{ см}^3$ ), включенную в систему. Для введения пробы газа кран-дозатор переводят в положение «отбор пробы», петлю продувают 10–20-кратным по отношению к ней объемом анализируемой пробы. После этого выжидают некоторое время, выравнивая давление анализируемого газа в петле с атмосферным, и переводят кран-дозатор в положение «анализ» – проба заданного объема попадает в колонку.

Испаритель (*инжектор*) представляет собой металлическую камеру, нагреваемую выше температуры кипения образца. В камеру подается поток ГН. С одной стороны испаритель закрыт вкладышем из термостойкой резины, с другой стороны камеры присоединена хроматографическая колонка. В некоторых моделях хроматографов («Цвет-500», приборы серии ЛХМ) испарителем служит нагретая часть самой хроматографической колонки.

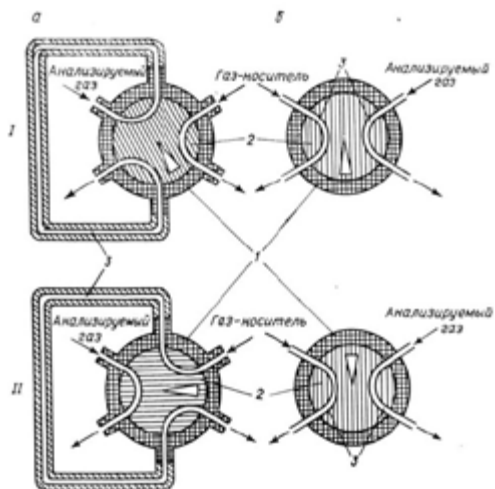


Рис. 3. Устройство крана-дозатора: *а* – отбор пробы; *б* – анализ; I – в режиме отбора пробы; II – в режиме анализа; 1 – внешняя часть корпуса; 2 – внутренняя часть корпуса; 3 – петля («доза»)

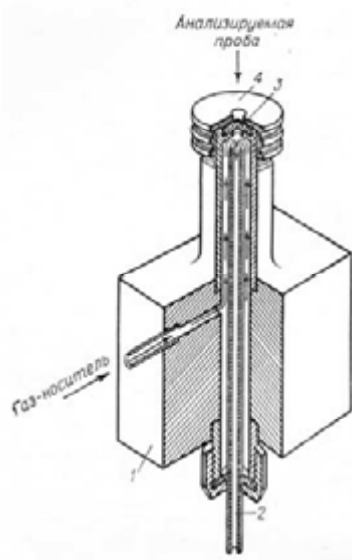


Рис. 4. Устройство испарителя:  
1 – корпус; 2 – колонка; 3 – мембрана; 4 – крышка

Объем вводимой жидкой пробы в газовой хроматографии составляет 0,1–50 мкл ( $0,1–50 \times 10^{-3}$  мл), как правило, 0,5–10 мкл. Такие объемы дозируются с помощью специальных микрошприцев путем прокалывания резинового вкладыша вручную или с помощью специального устройства – автосамплера. Выпускаются микрошприцы на объем от 1 до 50 мкл. Микрошприцы на 10 мкл (рис. 5) представляют собой стеклянный баллон со стальной иглой и металлическим поршнем внутри. Рабочий объем микрошприцев на 1 мкл составляет сама игла. Микрошприцы требуют осторожного обращения.



Рис. 5. Микрошприц МШ-10 на 10 мкл

Помимо микрошприцев используют и специальные жидкостные краны-дозаторы с объемом дозы, измеряемой микролитрами. Такие устройства применяются для ввода низкокипящих жидкостей, например, сжиженного газа [5]. Испаритель можно использовать и для ввода газов, но в этом случае обычно используют медицинские шприцы на несколько миллилитров.

Введенная микрошприцем проба быстро испаряется и переносится потоком ГН в колонку (5) (см. рис. 2). Различают два основных типа ГХ колонок: *насадочные*, или *набивные* (рис. 6, а), и *капиллярные* (рис. 6, б). Насадочная колонка представляет собой трубку внутренним диаметром 2–4 мм, чаще всего 3 мм и длиной от полуметра до 6 м. Для некоторых разделений используют насадочные колонки длиной до 18 м. Материалом для изготовления насадочных колонок служат металлы (нержавеющая сталь, реже – медь), стекло или полимерные материалы (тефлон). Насадочные колонки заполняются НФ, которая в газовой хроматографии иногда называется *насадкой*, или *набивкой*.

Насадочные колонки сравнительно просты в изготовлении и значительно дешевле капиллярных. Существуют также и *микронабивные* (*микронасадочные*) колонки, имеющие внутренний диаметр 0,8–1 мм, дающие несколько лучшее разделение.



а)



б)

Рис. 6. Газохроматографические колонки:  
а – стеклянная насадочная; б – кварцевая капиллярная

Максимальное количество вещества, которое можно вводить в хроматограф, ограничивается пределами, при которых происходит *перегрузка* колонки. Перегрузка колонки приводит к возрастанию ширины и асимметрии пика, при этом его высота перестает зависеть от количества введенной пробы. Для насадочных колонок максимальный объем жидкой пробы может достигать до десятков микролитров, максимальный объем газообразной пробы – до нескольких миллилитров. При работе с микронасадочными колонками объем жидкой пробы должен быть снижен до 0,1–0,5 мкл, для газообразной пробы объем должен быть снижен до 0,1–0,2 мл.

*Капиллярная колонка* – это капилляр диаметром в несколько долей миллиметра и длиной 10–100 м. На внутреннюю, специальным образом подготовленную поверхность капилляра нанесен тонкий слой неподвижной фазы (жидкой или твердой). Таким образом, большая часть внутреннего пространства капиллярной колонки остается незаполненной. За счет этого эффективность разделения на капиллярных колонках значительно выше, чем на насадочных. Капиллярные колонки изготавливают из нержавеющей стали, стекла, чаще всего – из кварца, покрытого снаружи слоем полимера. Во избежание перегрузки и даже порчи капиллярной колонки объем вводимой пробы должен составлять  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мкл. Поскольку такой объем невозможно дозировать микрошприцем, к испарителю присоединяется дополнительное устройство – делитель потока, позволяющий отделять от введенного объема пробы 1/10–1/500 часть.

Хроматографическая колонка помещается в *термостат* (4), поддерживающий постоянную температуру анализа. Термостат колонок представляет собой воздушную камеру объемом несколько литров с нагревательными элементами, системой управления (основной элемент управления – термосопротивление) и вентилятором. Погрешность поддержания температуры термостата в современных хроматографах не превышает  $\pm 0,01$  °С в диапазоне температур от комнатной до 350–400 °С. Термостаты позволяют работать и в криогенных условиях – при температурах от 0 °С до –196 °С<sup>1</sup>, для чего термостат снабжается специальным устройством, регулирующим подсос жидкого азота.

На выходе газового потока из колонки установлен *детектор* (6), реагирующий на изменение состава ГН.

Хроматографический детектор представляет собой физический прибор, регистрирующий присутствие каждого компонента, и позволяет измерять его количество в потоке, выходящем из колонки. Разработано большое количество различных типов детекторов. Для работы детектора используются усилители и блоки питания. Сигнал детектора через усилитель подается на регистрирующее устройство – самописец (7), интегратор или компьютер, где записывается в виде *хроматограммы*.

Количественная обработка хроматограмм может производиться вручную, с помощью интегратора или, в современном варианте, на компьютере.

#### **1.4. Параметры, характеризующие протекание газа-носителя через насадочные колонки**

Протекающий через хроматографическую колонку поток ГН характеризуется объемной скоростью. *Объемная скорость газа-носителя* ( $F_C$ ) – объем ГН, проходящий через сечение колонки в единицу времени ( $\text{мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ). На практике  $F_C$  измеряют с помощью пенномыльных расходомеров либо электронных датчиков. Если измерения скорости производят при комнатной температуре, то  $F_C$  пере-

---

<sup>1</sup> Такие температуры необходимы, например, для разделения изотопов водорода [6].

считывают на рабочую температуру колонки. При использовании пенно-мыльного расходомера вводят также поправку на давление водяного пара:

$$F_C = F_{p_a, T_a} \frac{T_C}{T_a} \left( 1 - \frac{p_w}{p_a} \right), \quad (1)$$

где  $F_{p_a, T_a}$  – измеренная объемная скорость потока ГН, мл·мин<sup>-1</sup>;  $T_C$  и  $T_a$  – температура термостата колонок и температура окружающей среды соответственно, К;  $p_w$  и  $p_a$  – давление насыщенного пара воды при температуре окружающей среды и атмосферное давление соответственно, Па.

*Линейная скорость потока газа-носителя (u)* – это расстояние, которое ГН преодолевает в колонке за единицу времени (см·мин<sup>-1</sup>).

Скорость потока ГН через колонку в продольном направлении вследствие сжимаемости газов меняется. В конце колонки (где ее как раз и измеряют) она имеет наименьшее значение. В ряде случаев необходимо знать среднюю скорость движения сорбата через колонку, а точнее, объемную скорость ГН при усредненном по длине колонки давлении  $\bar{p}$  или среднюю (по времени пребывания вещества в колонке) линейную скорость газа-носителя  $\bar{u}$ . Поэтому в экспериментально полученные данные о скорости ГН необходимо вносить поправку на перепад давления в колонке. Эта поправка (фактор коррекции на сжимаемость ГН) называется коэффициентом Джеймса – Мартина ( $j_3^2$ ):

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left( \frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1}{\left( \frac{p_i}{p_0} \right)^3 - 1}, \quad (2)$$

где  $p_i$  и  $p_0$  – давление на входе и выходе колонки<sup>2</sup>.

Тогда

$$F = F_C \cdot j_3^2; \quad (3)$$

$$\bar{u} = u_0 \cdot j_3^2. \quad (4)$$

Коэффициент  $j_3^2$  – «классический» поправочный коэффициент, который широко использовался в традиционной хроматогра-

<sup>2</sup> На выходе из колонки давление чаще всего равно атмосферному.



фии при невысоких значениях давления. Более общее выражение для различных поправок на сжимаемость ГН дал Эверет:

$$j_n^m = \frac{n}{m} \cdot \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^m - 1}{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^n - 1}. \quad (5)$$

Для расчета средней по длине колонки скорости газа-носителя  $\overline{F_c}$  следует использовать коэффициент  $j_2^1$ . Объемная скорость ГН в сечении, в котором устанавливается среднее по времени пребывания вещества в колонке давление, вычисляется с использованием коэффициента  $j_4^3$ .

### 1.5. Хроматограмма. Первичные параметры хроматографического удерживания

Аналитические газовые хроматографы работают по так называемому проявительному методу. В этом случае введенная через узел ввода проба с потоком ГН попадает в колонку на слой сорбента, где за счет различия в сорбции компонентов происходит их разделение на отдельные зоны. При этом каждая зона занимает определенную долю длины колонки. Изменение ГН на выходе колонки детектируется, и отдельные зоны регистрируются на диаграммной ленте самописца или мониторе компьютера в виде хроматограммы. *Хроматограмма* – это записанная во времени функция концентраций определяемых веществ в ПФ [7]. Хроматограмма является непосредственным результатом хроматографического анализа. Хроматограмма индивидуального вещества приведена на рис. 7.

По оси абсцисс откладывают время анализа либо объем ГН, пропущенного через колонку. За начало отсчета принимают момент ввода пробы в хроматограф. По оси ординат откладывают величину отклика детектора (в мВ), при этом нулевой отклик детектора отвечает выходу из колонки чистого ГН. На хроматограмме это регистрируется в виде *нулевой (базовой) линии*.

Пик на хроматограмме является графическим отображением отклика детектора на прохождение через него зоны вещества, выходящей из колонки. Величина отклика детектора пропорциональна концентрации вещества в хроматографической зоне.

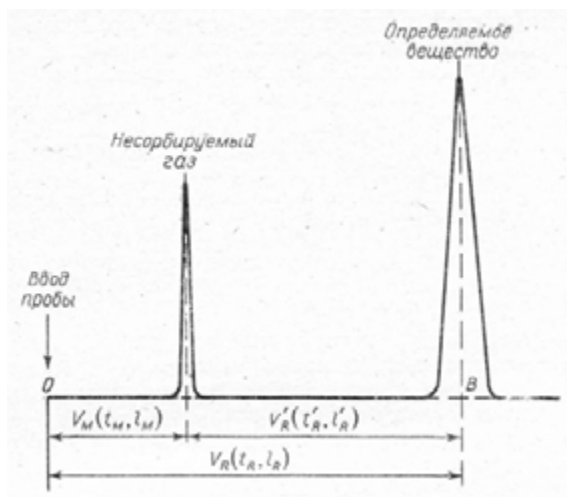


Рис. 7. Хроматограмма индивидуального вещества

К первичным параметрам хроматографического удерживания относят время удерживания и удерживаемый объем.

*Время удерживания* ( $t_R$ , с) — время от момента ввода образца в хроматограф до момента регистрации максимума пика вещества.

*Удерживаемый объем* ( $V_R$ , см<sup>3</sup>) — объем ГН, который необходимо пропустить через колонку для элюирования вещества.

В ГХ удерживаемый объем вещества связан с временем удерживания уравнением

$$V_R = t_R \cdot F_C. \quad (6)$$

При постоянной скорости потока ГН и температуре колонки (*изотермическая ГХ*) либо при увеличении температуры колонки по определенному закону (*ГХ с программированием температуры*) величины  $t_R$  и  $V_R$  являются постоянными для данного вещества и могут быть использованы для качественного анализа на данном хроматографе. Для сопоставления полученных результатов с литературными данными или с результатами, полученными на другом приборе, вводятся исправленные характеристики удерживания: исправленный (приведенный) удерживаемый объем и исправленное (приведенное) время удерживания.

Исправленный (приведенный) удерживаемый объем ( $V_R'$ ) – удерживаемый объем, пересчитанный с учетом поправки на объем ПФ, заполняющий хроматографическую систему (узел ввода пробы, колонку, детектор и связывающие их коммуникации) и не принимающий участия в элюировании вещества,  $V_m$ :

$$V_R' = V_R - V_m. \quad (7)$$

Величина  $V_m$  (мертвый объем) представляет собой объем ГН, необходимый для элюирования вещества, сорбируемость которого на НФ пренебрежимо мала по сравнению с сорбируемостью анализируемых веществ.

Исправленное (приведенное) время удерживания ( $t_R'$ ) является разностью между полным временем удерживания вещества и временем пребывания в хроматографической системе неудерживаемого данным сорбентом вещества ( $t_m$ ):

$$t_R' = t_R - t_m. \quad (8)$$

В практике ГХ величины  $t_m$  и  $V_m$  определяют по пику метана при работе с пламенно-ионизационным детектором. Метан вводят непосредственно перед дозированием исследуемого образца. При работе с катарометром для этого можно использовать воздух (азот и кислород на большинстве неподвижных фаз для ГЖХ не разделяются, т. е. выходят одним пиком). Если метан или воздух использовать невозможно, мертвое время удерживания можно найти расчетным путем по времени удерживания трех последовательно элюирующихся  $n$ -алканов, например  $n$ -пентана,  $n$ -гексана и  $n$ -гептана (метод Персона и Хирша, подробнее см. [8]).

Мертвый объем используют для определения линейной скорости ГН в колонке:

$$u = \frac{F_C}{V_m} \cdot L, \quad (9)$$

где  $L$  – длина колонки, см.

Характеристикой пребывания вещества в НФ относительно пребывания в ГН является *фактор удерживания*, определяемый как отношение исправленного времени удерживания анализируемого вещества к мертвому времени:

$$k = \frac{t'_R}{t'_M}. \quad (10)$$

В практике хроматографического анализа часто используют величину *относительного удерживания* ( $r_{i/st}$ ), которую находят относительно некоторого вещества, принятого в качестве стандарта («реперного» соединения,  $st$ ):

$$r_{i/st} = \frac{V'_{R(i)}}{V'_{R(st)}} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(st)}} = \frac{k_{R(i)}}{k_{R(st)}} = \frac{l'_{R(i)}}{l'_{R(st)}}, \quad (11)$$

где  $l'_{R(i)}$  и  $l'_{R(st)}$  — исправленные расстояния удерживания  $i$ -го компонента и стандарта, т. е. расстояние на диаграммной ленте, зафиксированное от точки максимума пика несорбирующегося вещества до точки максимума  $i$ -го компонента и стандарта соответственно, мм.

Величину  $r_{i/st}$  часто приводят в оригинальных методиках хроматографического анализа для идентификации пиков. В качестве стандарта можно использовать любое подходящее соединение. Это соединение может содержаться в исследуемой смеси.

## 1.6. Селективность сорбента. Критерий разделения

Важным условием получения достоверных и точных результатов ГХ анализа является достаточно полное разделение веществ, т. е. условия анализа должны быть подобраны таким образом, чтобы пики на хроматограмме были достаточно хорошо разрешены. Плохое разделение снижает достоверность идентификации и увеличивает суммарную погрешность количественного анализа.

Хроматографическое разделение становится возможным лишь в том случае, если сорбент в колонке имеет различное сродство по отношению к разделяемым компонентам, т. е. когда одни из компонентов сорбируются (или растворяются, в случае ГЖХ) на данном сорбенте сильнее, а другие — слабее. В этом случае говорят о *селективности* сорбента. Для количественного описания селективности сорбента по отношению к паре компонентов используется коэффициент селективности. *Коэффициент селективности* ( $\alpha_{2/1}$ ) — мера относительного удерживания или относительной подвижности разделяемых веществ:

$$\alpha_{2/1} = \frac{V'_{(2)}}{V'_{(1)}} = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{k_{R(2)}}{k_{R(1)}} = \frac{l'_{R(2)}}{l'_{R(1)}}, \quad (12)$$

при условии что  $V'_{(2)}(t'_{R(2)}, k_{R(2)}, l'_{R(2)}) > V'_{(1)}(t'_{R(1)}, k_{R(1)}, l'_{R(1)})$ . Таким образом,  $\alpha_{2/1}$  всегда больше единицы;  $\alpha_{2/1}$  характеризует селективность (избирательность) неподвижной фазы 2-го вещества по отношению к 1-му веществу.

Для разделения пары веществ необходимо, чтобы  $\alpha$  имел значение, отличное от единицы. При  $\alpha = 1$  разделение в данных условиях невозможно, и на хроматограмме появляется только один пик, соответствующий смеси веществ.

Для количественной оценки разрешения соседних пиков используют *критерий разделения* ( $R_s$ ), равный

$$R_s = \frac{2(t_{R_1} - t_{R_2})}{\omega_1 + \omega_2} = \frac{2\Delta t_R}{\omega_1 + \omega_2}, \quad (13)$$

где  $\Delta t_R$  – разница между временами удерживания двух соединений, с;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – ширины пиков первого и второго соединения у основания, с (рис. 8).

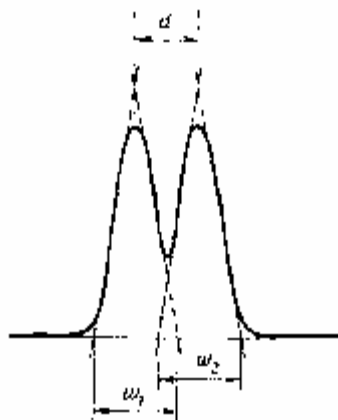


Рис. 8. К расчету критерия разделения по хроматограмме ( $d = \Delta t_R$ )

Величина  $R_s$  изменяется в пределах от нуля до бесконечности; при  $R_s = 1$  и более пики полностью разделены. Селективность оказывает большое влияние на критерий разделения  $R_s$ : так, при изменении  $\alpha$  от 1,02 до 1,04 критерий разделения увеличивается вдвое.

Для разделения веществ необходимо подобрать сорбент, обладающий достаточной селективностью. В настоящее время имеется большой выбор сорбентов, обеспечивающих разделение практически любых смесей.

### **1.7. Эффективность хроматографического разделения**

Высокая селективность сорбента – обязательное, но не достаточное условие получения качественного разделения. Вторым обязательным условием является достаточно высокая эффективность хроматографического разделения.

Хроматографический процесс представляет собой совокупность актов сорбции и десорбции, приводящих в конечном итоге к разделению компонентов смеси в виде *хроматографических зон* – отдельных участков длины колонки, занятых сорбатом. Однако в процессе продвижения этих зон через хроматографическую колонку наряду с разделением происходит их размывание, т. е. увеличение занимаемой ими доли длины колонки. Вполне естественно, что данное явление нежелательно, так как размывание может приводить к наложению зон друг на друга, а следовательно, к ухудшению разрешения. Помимо этого, размывание хроматографических зон приводит к уменьшению концентрации компонента в максимуме пика, а это увеличивает предел обнаружения. Хроматографическое разделение характеризуется *эффективностью*. Более эффективным является разделение, в результате которого хроматографические зоны занимают меньшую долю длины колонки, а пики на хроматограмме получаются уже.

Для количественного описания эффективности хроматографического разделения используют *теорию теоретических тарелок*, заимствованную из теории ректификации А. Мартином и Р. Синджем [9]. В данной теории рассматривается равновесие между молекулами разделяемых веществ в ПФ и НФ. Хроматографическая колонка при этом умозрительно рассматривается как система, состоящая из определенного числа *теоретических тарелок N*. *Теоретическая тарелка* (ТТ) – это условный, воображаемый участок колонки, в пределах которого устанавливается равновесие вещества между ПФ и НФ.

Доля длины колонки, соответствующая одной ТТ, называется *высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), Н*. Чем меньше ВЭТТ, тем чаще достигается равновесие между частицами вещества в ПФ и НФ. Следовательно, чем меньше ВЭТТ, тем выше эффективность разделения.

Теория ТТ основана на допущении, что равновесие устанавливается мгновенно, т. е. на каждой ТТ равновесие считается достигнутым до того, как ПФ переместится на следующую тарелку. Поскольку газохроматографический процесс на самом деле является непрерывным и неравновесным, то представление о ТТ имеет умозрительный, формальный характер. Теория ТТ не позволяет выявить зависимость между числом ТТ и условиями проведения хроматографического анализа, а также не дает никаких практических рекомендаций, позволяющих избежать размывания хроматографических пиков. Однако же ценность этой теории состоит в возможности производить количественные расчеты и сравнивать эффективность различных хроматографических систем. Так, из хроматограммы (рис. 9) число ТТ может быть рассчитано по формуле:

$$N = 16 \left( \frac{l_R}{\varpi_0} \right)^2 = 5,54 \left( \frac{l_R}{\varpi_{0,5}} \right)^2, \quad (14)$$

где  $l_R$  – расстояние удерживания, мм;  $\varpi$  и  $\varpi_{0,5}$  – ширина пика у основания и на половине его высоты соответственно, мм.

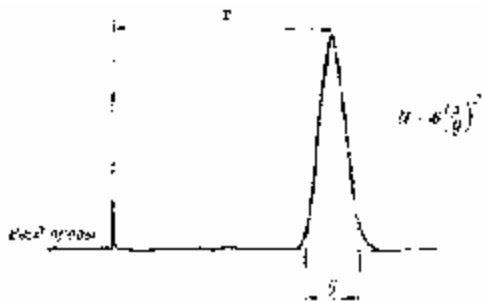


Рис. 9. К расчету числа теоретических тарелок

ВЭТТ ( $H$ , мм) можно найти, разделив длину колонки на число ГТ:

$$H = \frac{L}{N}, \quad (15)$$

где  $L$  – длина колонки, мм.

Для сравнения эффективности разделения на колонках, заполненных различными по зернению сорбентами, используют более общую характеристику – приведенную высоту, эквивалентную теоретической тарелке  $h_{\Pi}$  (ПВЭТТ):

$$h_{\Pi} = \frac{H}{d_c}, \quad (16)$$

где  $d_c$  – средний (эффективный) диаметр зерна сорбента, мм. ПВЭТТ также является характеристикой эффективности. Имея значения ПВЭТТ, можно сравнивать эффективность колонок, заполненных различными по природе и зернению сорбентами. Вполне удовлетворительным принято считать хроматографические колонки со значением ПВЭТТ, равным  $3-3,5d_c$ . Очень хорошими считаются колонки с ПВЭТТ, равной  $2d_c$ .

Эффективность хроматографического разделения зависит от многих параметров (длины и диаметра колонки, температуры разделения, скорости потока ГН размера пробы и др.). Задачей химика-хроматографиста является подбор условий, обеспечивающих наибольшую эффективность разделения.

Теоретический подход, позволяющий объяснить размывание хроматографических полос, основан на изучении изотерм адсорбции. *Изотерма адсорбции* – это зависимость концентрации вещества в НФ  $c_s$  от его концентрации в ПФ  $c_m$  при постоянной температуре. Изотермы адсорбции (рис. 10) могут быть линейными (*а*), выпуклыми (*б*) или вогнутыми (*в*). Соответственно, размывание хроматографических пиков может быть *симметричным* либо *асимметричным*.

Угловой коэффициент изотермы адсорбции ( $D$ ) называется *коэффициентом распределения*:

$$D = \frac{dc_s}{dc_m}. \quad (17)$$

Если изотерма адсорбции линейна ( $D = \text{const}$ ), хроматографическая полоса (зона) на слое сорбента в колонке симметрична. Концентрация вещества-сорбата максимальна в центре зоны и сим-



метрично убывает по краям. Такое распределение вещества в зоне носит характер *кривой Гаусса* (рис. 10, а).

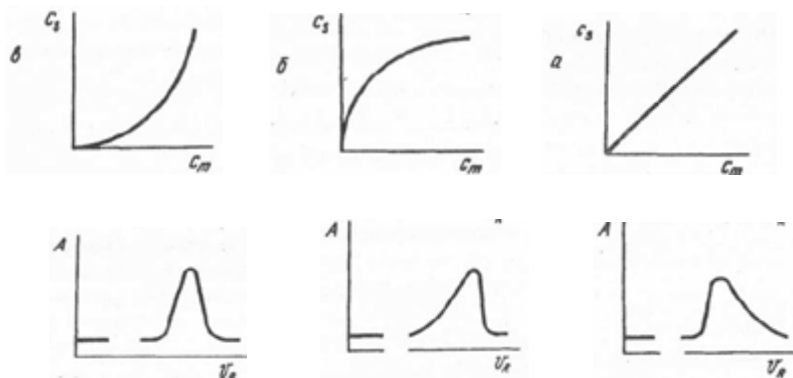


Рис. 10. Зависимость формы хроматографических пиков от вида изотерм адсорбции

Каждая хроматографическая полоса перемещается по колонке с постоянной скоростью, поскольку линейная скорость миграции на единицу ее длины ( $u$ ) не зависит от скорости потока ГН, остающейся постоянной ( $F_c = \text{const}$ ) и  $D$ :

$$u = \frac{F}{V_R} = \frac{F}{V_m + DV_s}. \quad (18)$$

С такой же скоростью перемещается вся полоса, оставаясь симметричной. Следовательно, симметричен и пик на хроматограмме (рис. 10, а). Такой идеальный случай симметричного размывания характерен для *линейной хроматографии*. При подборе условий газохроматографического разделения стремятся работать в области линейной изотермы адсорбции.

Выпуклые или вогнутые изотермы характерны для *нелинейной хроматографии*. Выпуклая изотерма (рис. 10, б) свидетельствует о том, что значение  $D$  для больших концентраций вещества-сорбата меньше, чем для малых, следовательно, часть полосы с большей концентрацией перемещается быстрее, чем часть зоны с малой концентрацией. В результате задняя граница хроматограммы (*тыл*) размывается и у пика образуется так называемый «хвост» (рис. 10, б).

При вогнутой изотерме, напротив, размытым оказывается фронт зоны (рис. 10, *в*).

Линейность изотермы адсорбции достигается при малых объемах сорбата. Поэтому для получения симметричных пиков уменьшают объем вводимой пробы.

Изучение изотерм адсорбции также показывает, что метод газожидкостной хроматографии обеспечивает более широкую область линейности, чем метод газоадсорбционной хроматографии.

### 1.8. Выбор оптимальной селективности и эффективности

При разработке методики ГХ анализа необходимо обеспечить эффективность и селективность, достаточную для получения достоверных и точных результатов. При этом желательно, чтобы время анализа было минимальным.

Различные варианты зависимости разделения смеси двух веществ от эффективности колонки и селективности сорбента приведены на рис. 11. Видно, что пики на первой хроматограмме (рис. 11, *а*) расширены и, несмотря на то что их максимумы находятся на большом расстоянии, разделение неполное. Хроматограмма, приведенная на рис. 11, *б*, напротив, показывает, что колонка достаточно эффективна (пики узки), однако для разделения недостаточно селективности сорбента. На третьей хроматограмме (рис. 11, *в*) показано оптимальное сочетание селективности и эффективности. При этом время удерживания второго компонента, которое определяет продолжительность всего анализа, меньше, чем на первой хроматограмме (рис. 11, *а*).

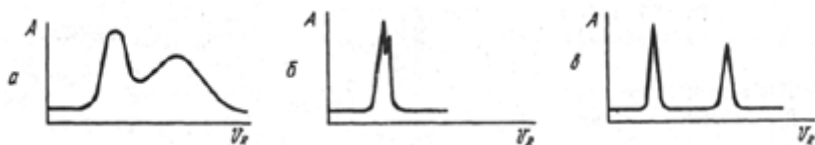


Рис. 11. Разделение смеси двух веществ на колонке с высокой селективностью, но низкой эффективностью (*а*), высокой эффективностью, но низкой селективностью (*б*) и высокой эффективностью и достаточной селективностью (*в*)

Число теоретических тарелок, необходимое для разделения двух веществ 1 и 2 с заданным критерием  $R_s$ , равно

$$N = 16R_s^2 \left( \frac{k+1}{k} \right)^2 \left( \frac{\alpha_{1/2}}{\alpha_{1/2} - 1} \right)^2, \quad (19)$$

где  $\alpha_{1/2}$  – коэффициент селективности;  $k$  – фактор удерживания.

Пользуясь этим уравнением и зная величину ВЭТТ, можно найти длину колонки, необходимую для разделения, либо, учитывая длину имеющейся колонки, подобрать сорбент, обеспечивающий необходимую селективность.

### 1.9. Влияние скорости потока газа-носителя на эффективность хроматографической системы

Эффективность хроматографической колонки не является постоянной величиной. Она зависит от условий работы хроматографа.

Одним из факторов, существенно влияющих на эффективность, является скорость потока ГН. Влияние скорости потока ГН на эффективность хроматографической системы описывается *кинетической теорией*, или *теорией скоростей*, предложенной датскими химиками Ван-Деемтером и Клинкаенбергом. Согласно этой теории размывание хроматографических полос при различных скоростях потока ГН обусловлено тремя независимыми процессами: вихревой диффузией (неравномерностью движения потока ГН), продольной диффузией, сопротивлением массопереносу.

Вклад каждого из этих процессов характеризуется одним из членов уравнения Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu, \quad (20)$$

где  $A$ ,  $\frac{B}{u}$  и  $Cu$  – члены, учитывающие вклад вихревой диффузии, продольной диффузии и сопротивления массопереносу соответственно;  $u$  – линейная скорость потока ГН, см $\times$ мин $^{-1}$ .

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов на ВЭТТ [9; 10]. Первый член уравнения Ван-Деемтера ( $A$ ) называется вихревой диффузией (*вихредиффузионный член*). *Вихревая диффузия* – размывание, вызванное неоднородностью насадки, приводящей к раз-

ному сопротивлению потоку в различных частях сечения колонки (рис. 12). В результате вихревой диффузии поток ГН через колонку становится неравномерным. Вклад в размывание, вызванный вихревой диффузией, зависит от среднего диаметра частиц сорбента и определяется уравнением

$$A = 2\lambda_{\text{уп}}d_p, \quad (21)$$

где  $\lambda_{\text{уп}}$  – коэффициент равномерности упаковки колонки (обычно  $\lambda_{\text{уп}} = 0,1-0,8$ );  $d_p$  – средний диаметр частиц сорбента, мм.

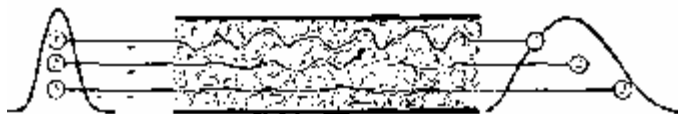


Рис. 12. Иллюстрация вихревой диффузии

Плохое (неравномерное) заполнение колонки приводит к возрастанию коэффициента и увеличению ВЭТТ, т. е. снижению эффективности. Поэтому для уменьшения вклада вихревой диффузии необходимо равномерно заполнять колонку возможно более однородными по дисперсности сорбентами с мелкими частицами<sup>3</sup>. Предельная эффективность колонки достигается при  $H = d_p$ . Вклад вихревой диффузии в размывание полосы не зависит от скорости потока ГН, а зависит от структуры сорбента и изменяется по длине колонки.

Второй член уравнения Ван-Деемтера – продольная (молекулярная) диффузия. *Продольная(молекулярная) диффузия* – это диффузия, вызывающая размывание полосы за счет отклонения молекул от центра зоны вдоль оси колонки. Она описывается уравнением

$$B = 2\gamma D_m, \quad (22)$$

где  $\gamma$  – коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки, его величина меньше 1;  $D_m$  – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в ГН.

Эффективность хроматографической колонки возрастает при использовании ГН, в которых коэффициенты диффузии веществ

<sup>3</sup> Размер частиц, в то же время, не должен быть слишком мелким, чтобы не возник большой перепад давления между входом и выходом колонки.

низки при высокой линейной скорости потока. Такому требованию в наибольшей степени отвечают водород и гелий. Вклад продольной диффузии уменьшается с ростом скорости потока ГН.

Член  $C\chi u$  в уравнении Ван-Деемтера, называемый сопротивлением массопереносу, учитывает размывание полосы за счет задержки массообмена вследствие ограниченной скорости процессов сорбции и десорбции. Величина  $C\chi u$  характеризует скорость распределения вещества между двумя фазами, что описывается уравнением

$$C\chi u = \frac{8}{\pi^2} \frac{k}{(1+k)} \frac{d_s^2}{D_s} u, \quad (23)$$

где  $k$  – фактор удерживания, пропорциональный объему НФ;  $d_s$  – толщина пленки НФ на поверхности твердого носителя (для ГЖХ);  $D_s$  – коэффициент диффузии в пленке НФ.

Чем толще пленка НФ, нанесенная на твердый носитель, и меньше коэффициент диффузии в НФ вследствие замедления массопереноса, тем сильнее размывается пик. Для уменьшения вклада члена необходимо выбирать НЖФ с малой вязкостью.

Таким образом, в полной форме уравнение Ван-Деемтера выглядит следующим образом:

$$H = 2\lambda_{\text{уп}} d_p + \frac{2\gamma D_m}{u} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k}{(1+k)} \frac{d_s^2}{D_s} u. \quad (24)$$

Графически это уравнение выражается в виде гиперболы (кривая Ван-Деемтера, рис. 13). Область под гиперболой можно разделить на три части, соответствующие трем членам в уравнении Ван-Деемтера. Минимум кривой **соответствует оптимальной скорости потока ГН**. На практике же, однако, часто работают при скоростях потока несколько больше той, что является оптимальной. Это позволяет уменьшить времена удерживания компонентов анализируемой смеси и сократить время анализа.

Таким образом, основываясь на кинетической теории, для увеличения эффективности хроматографической колонки необходимо: уменьшать размер частиц сорбента до оптимального, улучшать упаковку частиц сорбента в колонке, т. е. качество ее заполнения, подбирать НЖФ, наносимые на твердый носитель, из числа маловязких, создавать минимальную толщину пленки НЖФ на твердом

носителе<sup>4</sup>, обеспечивать оптимальную скорость потока ГН, соответствующую минимуму кривой Ван-Деемтера.

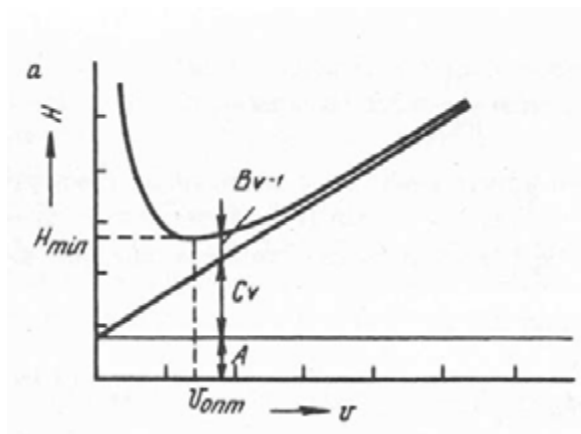


Рис. 13. Кривая Ван-Деемтера для газожидкостной хроматографии

### 1.10. Влияние температуры на параметры удерживания, эффективность разделения и селективность неподвижной фазы

Температура является важным фактором, влияющим на параметры удерживания, селективность и эффективность разделения. Варьирование температуры колонки позволяет в значительных пределах изменять эти параметры. Изучение температурных зависимостей параметров удерживания показало, что с увеличением температуры колонки времена удерживания уменьшаются.

График зависимости  $\lg V_R$  от обратной температуры  $\frac{1}{T}$  в большинстве случаев представляет собой прямую, тангенс угла наклона ( $\text{tg}\alpha$ ) которой связан с теплотой сорбции ( $Q_C$ ):

$$Q_C = 2,3 \cdot R \cdot \text{tg}\alpha, \quad (25)$$

<sup>4</sup> При выборе оптимального количества наносимой НЖФ необходимо учитывать свойства твердого носителя. Ряд носителей, имеющих высокую активность поверхности, необходимо покрывать большим количеством НЖФ, в противном случае эффективность разделения снижается, становятся возможными каталитические превращения разделяемых веществ.

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,36 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ .

Ширина хроматографических зон с увеличением температуры колонки уменьшается (т. е. эффективность колонки возрастает), поскольку снижается сопротивление массопереносу.

В то же время селективность сорбента при повышении температуры снижается, причем это оказывает преобладающее влияние на критерии разделения веществ по сравнению с увеличением эффективности. Поэтому при понижении температуры разделение обычно улучшается, так как при этом увеличение расстояния между центрами зон преобладает над возрастанием ширины пиков (рис. 14).

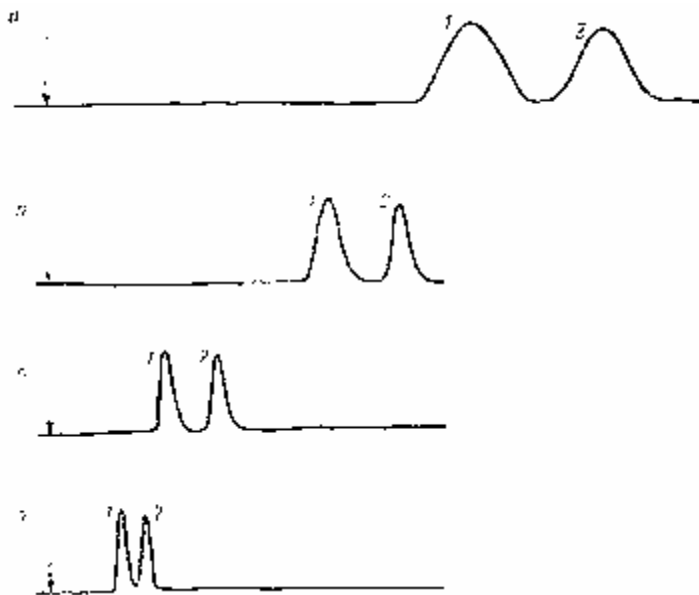


Рис. 14. Хроматограммы бинарной смеси при различных температурах:  
а — при 30 °С; б — при 40 °С; в — при 40 °С; г — при 60 °С

В *изотермическом режиме* (т. е.  $T = \text{const}$ ) оптимальной следует считать наибольшую температуру колонки, обеспечивающую разделение с требуемым коэффициентом  $R_s$ . Слишком низкая температура колонки приводит к возрастанию времен удерживания и увеличению продолжительности анализа. Оптимальная температура

колонки для конкретного анализа подбирается экспериментальным путем. При этом необходимо помнить и о термической устойчивости набивки колонки.

Разделение может производиться не только в изотермическом режиме, т. е. при постоянной температуре, но и в условиях *программирования (градиента)* температуры. *Программирование* — повышение температуры колонки по определенному закону во времени или по длине колонки.

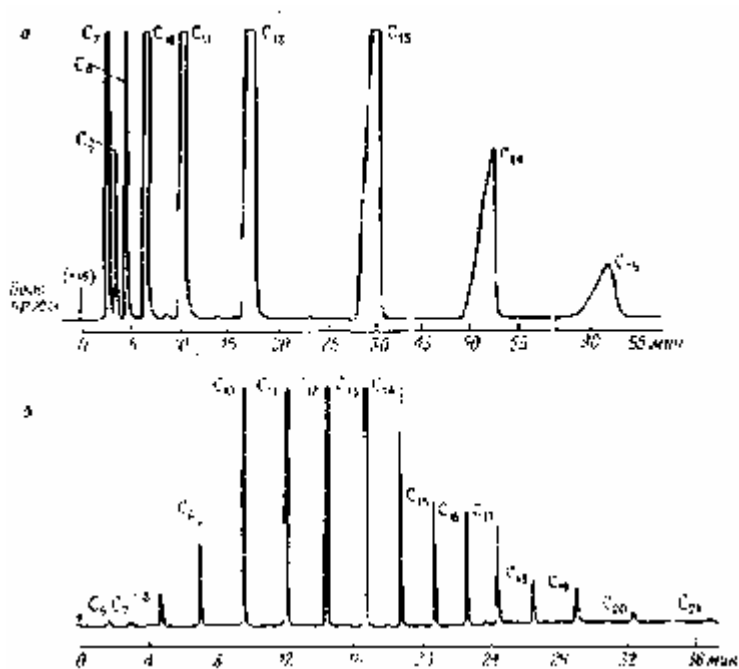


Рис. 15. Хроматограммы смеси углеводов при различных температурных режимах: *а* — в изотермическом режиме; *б* — в режиме программирования температуры колонки

Программирование значительно расширяет возможности ГХ. Данный метод используется при разделении смесей, имеющих широкий диапазон температур кипения, например, бензиновых фракций. Использование изотермического режима в таких случаях не позволяет разделить легкие компоненты при высокой температу-



ре колонки (рис. 15). При низкой температуре легкие компоненты разделяются, однако времена удерживания тяжелых компонентов чрезвычайно возрастают, сильно увеличивается размывание последних пиков (рис. 15, а).

Разделение с программированием температуры позволяет решить эти проблемы (рис. 15, б). Программирование температуры, как правило, проводится по линейному закону в определенном диапазоне (например, от 40 до 250 °С со скоростью 5 °С×мин<sup>-1</sup>).

Программирование температуры может быть достигнуто и в условиях перемещения теплового поля по длине колонки. Такой вариант хроматографии предложен советскими учеными А.А. Жуховицким, Н.М. Туркельгаубом и В.А. Соколовым в 1952–1953 годах и назван *хроматотермографией*. В этом случае на разделяемые компоненты одновременно воздействуют поток ГН и изменяющееся во времени и пространстве температурное поле. Для разделения хроматотермографическим методом на колонку надевают цилиндрическую печь, имеющую внутри градиент температуры. Печь, приводимая в движение с помощью специального мотора, может перемещаться по длине колонки с требуемой скоростью. Различают два вида хроматотермографии: *стационарную* и *нестационарную*. В стационарной хроматотермографии температура в начале печи (по ходу движения) ниже, чем в конце, в нестационарной хроматотермографии – наоборот.

Основным преимуществом хроматотермографического метода является значительное повышение концентрации компонентов в центре хроматографической зоны на слое сорбента. Хроматотермографический метод используется во многих случаях, в частности, для препаративных целей и при анализе примесей в воздухе [2].

## 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### 2.1. Зависимость параметров удерживания от структуры вещества

Методы качественного анализа в ГХ основаны на зависимости между параметрами удерживания и структурой вещества. В простейшем случае, когда уже заведомо известен качественный состав смеси, возникает задача определения принадлежности пиков определяемым компонентам. Для решения этой задачи используют два простых метода: метод сравнения и метод добавки. В первом случае сравнивают времена удерживания чистого вещества и компонентов смеси (рис. 16), во втором – к исследуемой смеси добавляют избыточное количество вещества и записывают хроматограмму этой смеси. Увеличение высоты одного из пиков без увеличения его ширины свидетельствует о принадлежности пика определяемому веществу. Если же на хроматограмме появляется дополнительный пик или увеличивается его ширина на половине высоты, данного вещества в пробе нет.

Однако следует отметить, что при использовании этих двух методов возможны и простые совпадения времен удерживания двух веществ. Для повышения надежности идентификации необходимо проводить два анализа на двух колонках различной полярности (например, на неполярном силиконе SE-30 и полиэтиленгликоле). Совпадение результатов идентификации на двух колонках значительно повышает надежность идентификации.

Если чистые вещества для идентификации недоступны, можно использовать зависимости логарифма удерживаемого объема от какого-либо свойства гомологов, закономерно увеличивающегося в гомологическом ряду, например, от числа атомов углерода в молекуле  $n$ , или от температуры кипения. При построении таких зависимостей получаются прямые линии (рис. 17), тангенс угла наклона которых определяется природой хроматографируемых соединений, природой НФ и температурой колонки. Использование таких графиков позволяет определять принадлежность веществ к тому или иному классу, проводить идентификацию.

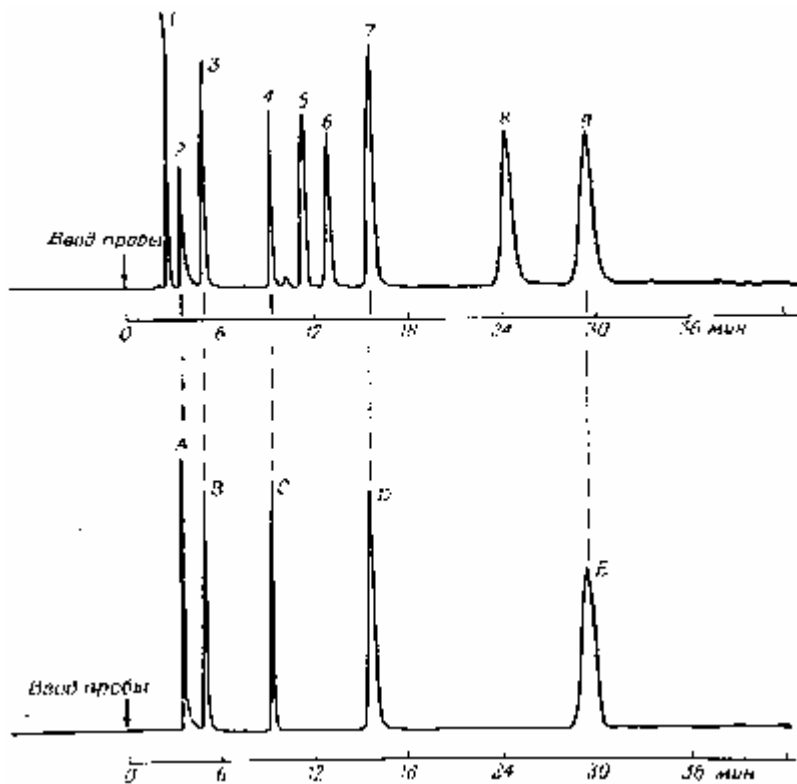


Рис. 16. Идентификация пиков при использовании стандартных веществ: *A* – метанол; *B* – этанол; *C* – *n*-пропанол; *D* – *n*-бутанол; *E* – *n*-пентанол

Для идентификации используют также график зависимости между  $\lg V'_B$  или  $\lg t'_R$  и безразмерным параметром  $Z_T$ , представляющим собой отношение температуры кипения вещества к температуре колонки:

$$Z_T = \frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{кол}}}. \quad (26)$$

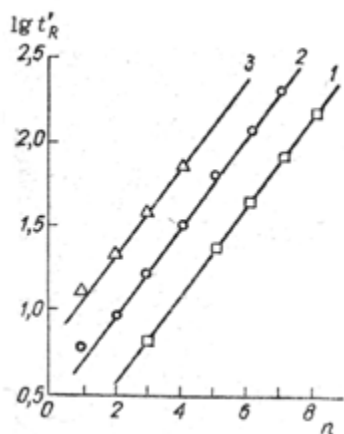


Рис. 17. Зависимость  $lg t'_R$  от числа атомов углерода ( $n$ ) в молекуле на колонке с сополимером стирола с дивинилбензолом при  $200^\circ\text{C}$ :  
 1 – нормальные алканы; 2 – спирты; 3 – алкилацетаты

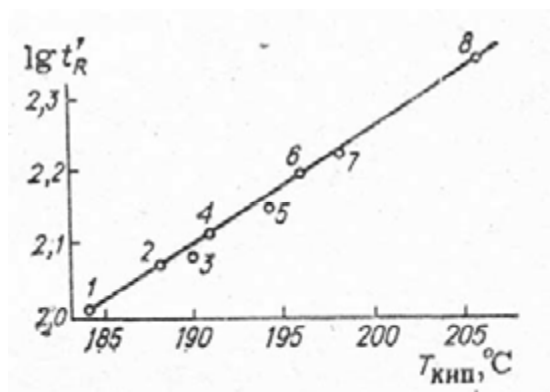


Рис. 18. Зависимость  $lg t'_R$  от температуры кипения изомерных амилбензолов на капиллярной колонке ( $50\text{ м} \times 0,35\text{ мм}$ ) со скваленом:  
 1 – 1-фенил-2,2-диметилпропан; 2 – 2-фенил-3-метилбутан;  
 3 – 3-фенилпентан; 4 – 2-фенил-2-метилбутан; 5 – 2-фенилпентан;  
 6 – 1-фенил-2-метилбутан; 7 – 1-фенил-3-метилбутан;  
 8 – 1-фенилпентан

## 2.2. Индексы удерживания

В качественном анализе широко используют систему *индексов удерживания* (ИУ), предложенную Ковачем в 1958 году [8]. Основной идеей подхода Ковача является исследование поведения вещества по единой шкале времен удерживания однотипных стандартов – нормальных алканов (*реперов*). По определению, *n*-алканам приписываются ИУ, равные числу атомов углерода в молекуле, умноженному на 100. То есть для метана ИУ равен 100, для пентана – 500, для декана – 1000. Нулевое значение ИУ приписывается водороду – гипотетическому углеводороду с нулевым числом атомов углерода. ИУ исследуемого вещества *x* равен умноженному на 100 числу атомов углерода *n* гипотетического алкана, имеющего такое же  $t'_{R'}$ , что и вещество *x*. *Логарифмический* ИУ Ковача можно рассчитать по формуле

$$I_{t, ^\circ\text{C}}^{\text{н.ф}} = 100n \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(N)}}{\lg t'_{R(N+n)} - \lg t'_{R(N)}} + 100N, \quad (27)$$

при условии, что  $t'_{R(N)} < t'_{R(x)} < t'_{R(N+n)}$  где  $t'_{R(N)}$ ,  $t'_{R(x)}$  и  $t'_{R(N+n)}$  – исправленные времена (или расстояния) удерживания анализируемого вещества и *n*-алканов с числом углеродных атомов *N* и *N+n* соответственно; *n* = 1, 2, 3 и т. д.

Индекс удерживания Ковача – универсальная характеристика удерживания вещества (прил. 4). ИУ на конкретной НФ можно поставить в один ряд с такими фундаментальными характеристиками химических соединений, как температуры кипения и плавления, плотность, показатель преломления. ИУ отличаются высокой воспроизводимостью, зависящей в основном от надежности газохроматографической аппаратуры. На современных хроматографах при использовании капиллярных колонок с неполярными НЖФ разброс ИУ, как правило, не превышает  $\pm 2$  ед. К настоящему времени созданы специальные базы данных по параметрам удерживания, позволяющие проводить надежную идентификацию компонентов таких сложных смесей, как нефть или вещества, обуславливающие запах пищевых продуктов.

Для экспериментального определения ИУ необходимо снять хроматограмму исследуемой смеси с добавкой смеси *n*-алканов. Для повышения точности определения необходимо использовать в ка-

честве реперных *n*-алканов ближайшие гомологи, различающиеся на один атом углерода.

Значения ИУ в некотором диапазоне изменяются линейно с изменением температуры колонки. Чтобы иметь возможность интерполировать имеющиеся данные на другие температуры, необходимо указывать значение ИУ при выбранной температуре и *температурный коэффициент* при изменении температуры на 10 °С. Кроме того, необходимо указывать температурный диапазон, для которого определен температурный коэффициент.

Важно отметить, что ИУ является аддитивным свойством вещества, т. е. его численное значение может быть априорно определено для предполагаемой структуры путем сложения так называемых *инкрементов индексов*, учитывающих вклад в общую величину функциональных групп, межатомных связей и прочих структурных элементов молекулы.

Если, например, два соединения X и Y различаются каким-либо структурным элементом, то разность их ИУ, измеренных на одной и той же НФ при одинаковой температуре, даст численное значение соответствующего инкремента. В простейшем случае двух последовательных членов гомологического ряда X и Y инкремент ИУ, отвечающий одной метиленовой группе  $-\text{CH}_2-$ , должен быть равен или близок к 100 ед.:

$$\Delta I = I(Y) - I(X) = 100. \quad (28)$$

Разность найденных при идентичных условиях ИУ двух соединений: *B* и какого-либо *n*-алкана *A* с одинаковым числом атомов углерода или с таким же углеродным скелетом, как у соединения *B*, – называется *гомоморфным фактором* (*GF* или  $H_{t, \text{°C}}^{\text{NP}}$ ):

$$H_{t, \text{°C}}^{\text{NP}} = I(B) - I(A). \quad (29)$$

Гомоморфный фактор отражает суммарное влияние функциональных групп, кратных связей и всех других структурных характеристик молекул на удерживаемые соединения. Зная гомоморфные факторы соединений, отличающихся от *n*-алканов лишь одним каким-либо структурным элементом, можно рассчитать гомоморфные факторы и ИУ соединений, молекулы которых включают несколько таких элементов.

Для идентификации используется также величина  $\Delta I$ , представляющая собой разность ИУ исследуемого соединения, измеренных на двух НФ, одна из которых полярная ( $P$ ), а другая – неполярная ( $NP$ ):

$$\Delta I = I^P - I^{NP}. \quad (30)$$

Например, для НФ – апиезона  $L$  и полярной фазы – полиэтиленгликоля величины имеют значения, приведенные в табл. 1. Указанные величины удобны для групповой идентификации. ИУ можно использовать и в режиме программирования температуры колонки. В этом случае используют *линейные* ИУ, которые можно определить по следующей формуле:

$$I_{\text{пр}}^{\text{н.ф}} = 100 \frac{T_{R(X)} - T_{R(N)}}{T_{R(N+1)} - T_{R(N)}} + 100N, \quad (31)$$

при условии что  $T_{R(N)} < T_{R(X)} < T_{R(N+1)}$ , где  $T_{R(X)}$ ,  $T_{R(N)}$  и  $T_{R(N+1)}$  – температуры удерживания исследуемого вещества и  $n$ -алканов с числом углеродных атомов  $N$  и  $N+n$  соответственно;  $n = 1, 2, 3$  и т. д.

Таблица 1

Величины  $\Delta I$  для некоторых гомологических рядов органических соединений, определенные на апиезоне  $L$  и полиэтиленгликоле

Гомологический ряд	$\Delta I$	Гомологический ряд	$\Delta I$
Циклопарафины	20–50	Ацетаты	160–200
Олефины	30–50	Бутираты	180–250
Простые эфиры	60–100	Формиаты	200–280
Алкилхлориды и алкилбромиды	120–180	Спирты	300–360
Альдегиды и кетоны	170–260	Нитрилы и нитросоединения	340–410

*Температура удерживания* – температура термостата колонок в режиме программирования температуры, соответствующая максимуму пика данного вещества на хроматограмме.

### 2.3. Комплексные методы идентификации

Кроме классических методов идентификации, основанных на использовании параметров удерживания, применяют методы, основанные на сочетании газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХМС), инфракрасной спектроскопией, атомно-эмиссионной спектроскопией. В этом случае спектрометр применяют в качестве хроматографического детектора на выходе колонки. Для идентификации используют сочетание индекса удерживания и спектра вещества, что значительно повышает достоверность.

Для качественного анализа используются также методы *селективного детектирования*, в которых отдельные компоненты смеси вызывают значительно больший отклик детектора, нежели остальные. Например, сравнение хроматограмм, полученных для одной и той же смеси с параллельным использованием катарометра и пламенно-фотометрического детектора (рис. 19), реагирующего на соединения, содержащие серу, позволяет идентифицировать в смеси сероводород и меркаптаны.

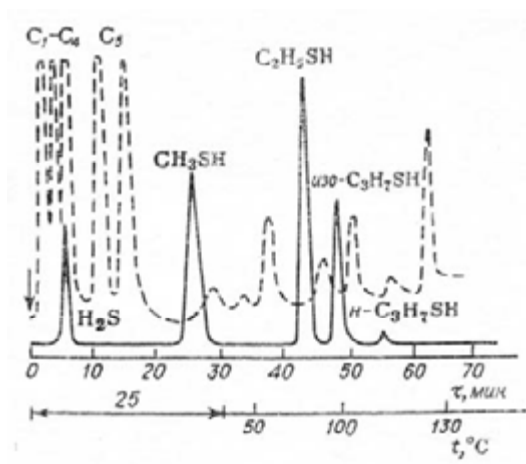


Рис. 19. Хроматограммы смеси, полученные с использованием катарометра (пунктирная линия) и пламенно-фотометрического детектора при рабочей длине волны  $\lambda = 394$  нм (сплошная линия)



Для качественного анализа применяются методы реакционной ГХ. В простейшем варианте проводят качественные реакции на выходе колонки (или недеструктирующего детектора). Необходимо лишь предусмотреть подключение на линии сброса газового потока в атмосферу специальной распределительной гребенки, связанной с серией стеклянных «микрореакторов» – небольшого размера пробирок или пенициллиновых флаконов. В каждую пробирку (склянку) помещают свежеприготовленный раствор специфического группового реагента. По наблюдаемому изменению окраски или выпадению осадка судят о функциональной принадлежности компонента смеси. В табл. 2 приведены характерные реакции для представителей различных классов соединений.

Таблица 2

Характерные реакции представителей различных классов соединений

Класс соединений	Реактивы	Окраска (осадок) в случае положительной реакции
Спирты	$K_2Cr_2O_7 + HNO_3$	Синяя
Альдегиды и кетоны	2,4-Динитрофенилгидразин	Желтый осадок
Альдегиды	Флороглюцин <i>N</i> -(4-Аминобензоил)- <i>n</i> -фенилендиамин	Оранжево-красный осадок Светло-оранжевая
Кетоны	Нитропруссид натрия	Бордово-красный осадок
Сульфиды	Нитропруссид натрия Изатин	Красная Зеленая
Амины	Нитропруссид натрия	Красная или синяя
Ароматические углеводороды	Формалин + $H_2SO_4$	Темно-красная (винная)
Олефины	Формалин + $H_2SO_4$	Темно-красная (винная)
Галогенпроизводные	$AgNO_3$ в спирте	Белый осадок

Если перед хроматографической колонкой установить специальную предколонку, содержащую реагент, селективно поглощающий отдельные компоненты, возможна идентификация методом «вычитания» пиков в результате необратимой сорбции или химического превращения.

Например, для «вычитания» пиков этиленовых, ароматических и ацетиленовых соединений используется концентрированная серная кислота, нанесенная на диатомит или силикагель, для поглощения диеновых углеводородов используется малеиновый ангидрид, а для поглощения *n*-алканов – молекулярные сита 5Å, модифицированные силиконовым маслом. Сопоставление хроматограмм, записанных до и после удаления из смеси тех или иных компонентов, позволяет провести их групповую идентификацию.

Используется также методика «сдвига» пиков, основанная на необратимом превращении некоторых компонентов смеси в их производные (*derivatизация*), хроматографируемые с другими параметрами удерживания. В методе «сдвига» широко используют реакции гидрирования и дегидрирования (в специальных микрореакторах с катализатором и автономным подогревом при 150–300 °С), дегидратации спиртов под воздействием кислотных катализаторов (возникают пики соответствующих олефинов), термическое декарбонилирование двухосновных карбоновых кислот (возникают пики соответствующих монокарбоновых кислот), щелочной гидролиз сложных эфиров. Сопоставление хроматограмм, записанных до и после добавления реагента, также позволяет провести идентификацию. Пример использования методов «вычитания» и «сдвига» пиков приведен на рис. 20.

Большое распространение имеет *хромато-масс-спектрометрия* (ГХМС) – гибридный метод, в котором в качестве детектора используется масс-спектрометр [11]. Для каждого компонента смеси, выходящего из колонки, регистрируется масс-спектр. Комплекс результатов расшифровки масс-спектра и ИУ значительно повышает надежность идентификации.

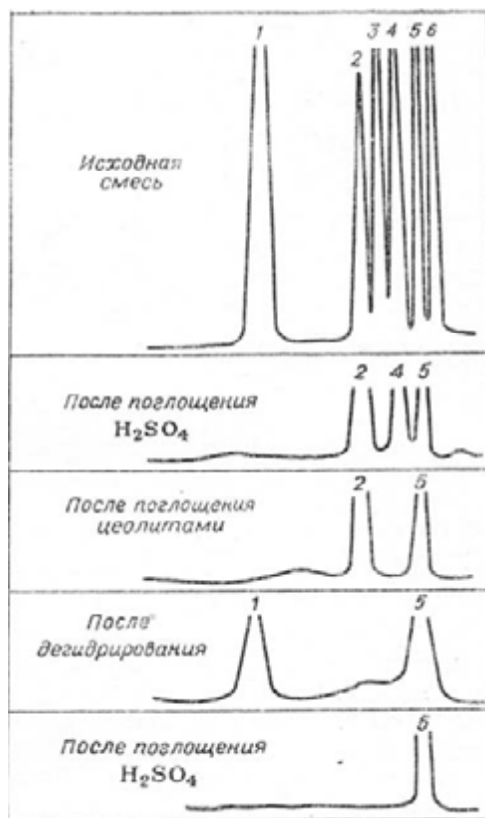


Рис. 20. Пример использования методов «вычитания» и «сдвига» пиков для анализа смеси углеводородов: 1 – толуол; 2 – метилциклогексан; 3 – изооктен; 4 – гептан; 5 – изооктан; 6 – гексен-1

Принципиальная совместимость хроматографа и масс-спектрометра обусловлена тем, что в обоих случаях анализируемое вещество находится в газовой фазе, рабочие температурные интервалы одинаковы, пределы обнаружения близки. Различие состоит в том, что в ионном источнике масс-спектрометра поддерживается глубокий вакуум ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Па), тогда как давление в хроматографической колонке  $\sim 10^5$  Па. Для понижения давления используют *молекулярный сепаратор*, который одним концом соединен с выходом хроматографической колонки, а другим – с ионным источником

масс-спектрометра. Молекулярный сепаратор удаляет из газового потока, выходящего из колонки, основную часть ГН, а органическое вещество пропускает в масс-спектрометр. При этом давление на выходе колонки понижается до рабочего давления в масс-спектрометре. Принцип действия молекулярных сепараторов основан либо на различии подвижности молекул ГН и анализируемого вещества, либо на их различной проницаемости через полупроницаемую мембрану.

Ввиду низкого предела обнаружения масс-спектрометрического детектора хроматографические колонки должны содержать труднолетучие и термостабильные НЖФ, чтобы масс-спектр их паров не налагался на спектр анализируемого вещества. По тем же причинам такое требование предъявляется и к ГН. Наиболее подходящий для хромато-масс-спектрометрии ГН – гелий. Использование гелия создает условия для эффективной работы молекулярного сепаратора, кроме того, гелий, выпускаемый промышленностью, значительно чище других газов. В ГХМС, как правило, используется капиллярная колонка. В этом случае расход ГН не превышает  $2\text{--}3 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ , поэтому на ее выходе в газовый поток добавляют дополнительное количество ГН, чтобы скорость потока, поступающего в молекулярный сепаратор, достигла  $20\text{--}30 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Тем самым обеспечивается наилучшая эффективность молекулярного сепаратора. Гибкие кварцевые капиллярные колонки могут вводиться непосредственно в ионный источник. В этом случае ионный источник должен быть обеспечен мощной откачивающей системой, поддерживающей высокий вакуум.

Масс-спектрометр можно рассматривать как универсальный детектор к хроматографу. Одновременно с записью хроматограммы в любой ее точке, обычно на вершине хроматографического пика, может быть зарегистрирован масс-спектр, позволяющий установить строение вещества. Важное условие работы прибора – быстрая запись масс-спектра, который должен регистрироваться за время, гораздо меньшее, чем время выхода хроматографического пика. Медленная запись масс-спектра может исказить соотношение интенсивностей пиков в нем. В современных масс-спектрометрах, снабженных компьютером, построение хроматограмм и обработка масс-спектров производится автоматически. Через равные проме-

жутки времени по мере элюирования компонентов смеси регистрируются масс-спектры, количественные характеристики которых накапливаются в памяти компьютера. Для каждого сканирования производится сложение интенсивностей всех регистрируемых ионов. Так как эта суммарная величина (полный ионный ток) пропорциональна концентрации вещества в ионном источнике, то ее используют для построения хроматограммы (эта величина откладывается по оси ординат, по оси абсцисс – время удерживания и номер сканирования). Задавая номер сканирования, можно вызвать из памяти масс-спектр в любой точке хроматограммы.

## 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### 3.1. Основные детекторы для газовой хроматографии и их характеристики

Хроматографический детектор представляет собой прибор, предназначенный для обнаружения и количественного определения выходящих из колонки в потоке ГН компонентов анализируемой смеси. Регистрация сигнала осуществляется за счет преобразования изменения химических, физических или физико-химических свойств газового потока в электрические. Предложено около 50 различных типов газохроматографических детекторов. На практике же наиболее часто используются *пламенно-ионизационный детектор* (ПИД или ДИП), *детектор по теплопроводности* (ДТП) или *катакометр*, *детектор электронного захвата* (ЭЗД), *пламенно-фотометрический детектор* (ПФД), *термоионный детектор* (ТИД) и *масс-спектрометр* (МС). Наибольшее распространение в силу своей универсальности, дешевизны и высоких эксплуатационных характеристик получили пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности.

Различают интегральные и дифференциальные детекторы. *Интегральный* детектор регистрирует изменение во времени суммарного количества выходящих из колонки компонентов, например, их общий объем. Типичный хроматограф с интегральным детектором – это газохроматографическая колонка с градуированной волюметрической трубкой, заполненной 40 %-м раствором КОН. В качестве ГН используется  $\text{CO}_2$ . Анализируемая смесь газов (например, метана, пропана и изобутана), разделяясь в колонке, попадает с потоком ГН в волюметрическую трубку. Диоксид углерода полностью поглощается щелочью, а разделенные газы порциями собираются, объем их измеряется.

Хроматограмма интегрального детектора представляет собой ряд ступеней (рис. 21), высота  $A$  каждой из которых пропорциональна количеству данного компонента разделенной смеси.

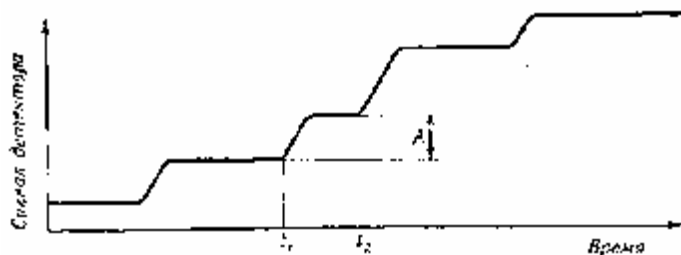


Рис. 21. Хроматограмма интегрального детектора:  $A$  — расстояние, пропорциональное массе компонента, элюированного за время  $(t_2 - t_1)$

Ввиду высокой инерционности и низкой чувствительности интегральные детекторы не получили распространения.

*Дифференциальный* детектор измеряет мгновенную концентрацию или массовую скорость вещества в потоке ГН. Хроматограмма, полученная с использованием данного детектора (рис. 22), представляет собой набор пиков, площадь  $Q$  каждого из них пропорциональна концентрации компонента смеси.

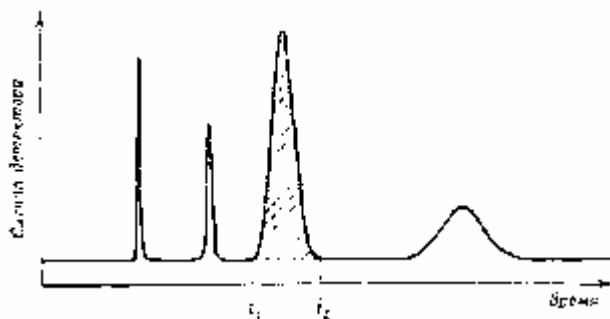


Рис. 22. Хроматограмма дифференциального детектора (заштрихованная площадь пропорциональна массе компонента, элюированного за время  $(t_2 - t_1)$ )

Хроматографические детекторы разделяют также на *деструктивные* и *недеструктивные*, т. е. разрушающие и не разрушающие молекулы анализируемых компонентов.

По селективности детекторы классифицируются на универсальные (неселективные), селективные и специфические. В *универсальных* детекторах регистрируются все компоненты смеси, выходящие из колонки, за исключением подвижной фазы. *Селективные* детекторы регистрируют определенные соединения на выходе из колонки. *Специфические* детекторы реагируют только на один компонент смеси или ограниченное число компонентов.

В детекторе с однократной регистрацией величина сигнала  $E_j$  (мА или мВ) определяется мгновенным значением количества вещества  $q$ , достигшего чувствительного элемента детектора в момент времени  $\tau$ , т. е. массовой скоростью  $j$  (поток) вещества через детектор:

$$E_j = A_j \cdot j; \quad (32)$$

$$j = \frac{dq}{d\tau}. \quad (33)$$

Детекторы такого типа принято называть *потокowymi* (*массовыми*). В *потокowych* детекторах величина сигнала пропорциональна количеству вещества (поток).

В детекторе с многократной регистрацией сигнал  $E_c$  (мВ) определяется текущей концентрацией вещества  $c$  в объеме  $V$  чувствительного элемента детектора:

$$E_c = A_c \cdot c; \quad (34)$$

$$c = \frac{dq}{dV}, \quad (35)$$

где  $A_j$  и  $A_c$  – коэффициенты, определяющие чувствительность *потокowego* и *концентрационного* детекторов, мАхсм<sup>-1</sup> и мВхсм<sup>3</sup>хмг<sup>-1</sup> соответственно.

Такие детекторы называются *концентрационными*. В *концентрационных* детекторах величина сигнала пропорциональна концентрации вещества в потоке.

Площадь пика на хроматограмме, полученной с использованием *потокowego* детектора, не зависит от скорости потока ГН и определяется только количеством исследуемого вещества. При использовании *потокowego* детектора все количество анализируемого компо-



нента успевает однократно зарегистрироваться вне зависимости от скорости потока ГН.

Площадь пика концентрационного детектора обратно пропорциональна скорости потока ГН. В концентрационном детекторе от скорости потока ГН зависит число актов регистрации каждой молекулы, и, чем больше эта скорость, тем меньшее число актов регистрации успевает претерпеть молекула анализируемого вещества.

Используемые в газовой хроматографии детекторы характеризуют следующими параметрами: чувствительность и предел детектирования, линейный динамический диапазон (ЛДД), инерционность (постоянная времени, быстродействие), стабильность (уровень шума или флуктуация, величина дрейфа нулевой линии), селективность.

Важнейшей характеристикой детектора является его чувствительность, поскольку она определяет аналитические возможности хроматографа в целом. Чувствительность потоковых и концентрационных детекторов определяется по-разному. Чувствительность концентрационного детектора ( $\text{мВ} \times \text{мг}^{-1} \times \text{мл}^{-1}$ ) определяется выражением

$$A_c = \frac{QyF_c}{qw}, \quad (36)$$

где  $Q$  – площадь пика на хроматограмме,  $\text{см}^2$ ;  $y$  – чувствительность регистрирующей системы (самописца),  $\text{мВ} \times \text{см}^{-1}$ ;  $F_c$  – скорость потока ГН,  $\text{см}^3 \times \text{с}^{-1}$ ;  $q$  – мгновенное значение количества вещества, ммоль;  $w$  – скорость движения диаграммной ленты самописца,  $\text{см} \times \text{с}^{-1}$ .

Чувствительность потокового детектора ( $\text{мВ} \times \text{мг}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ) определяется выражением

$$A_j = \frac{Qu}{qw}, \quad (37)$$

где величины  $Q$ ,  $w$  и  $q$  – те же, что и в предыдущем уравнении. Применение высокочувствительных детекторов весьма желательно, так как позволяет значительно уменьшить величину вводимой пробы, что улучшает разделение.

Важной величиной, характеризующей предельную чувствительность детектора, является *предел детектирования* – минимальная концентрация анализируемого вещества в потоке ГН, которая может быть зарегистрирована. Для определения этой величины поми-

мо чувствительности детектора необходимо знать уровень флуктуационных шумов нулевой линии.

Минимальным сигналом  $E_{\text{мин}}$ , поддающимся измерению, принято считать сигнал, амплитуда которого вдвое превышает уровень шумов  $\delta$  (рис. 23):

$$E_{\text{мин}} = 2\delta. \quad (38)$$

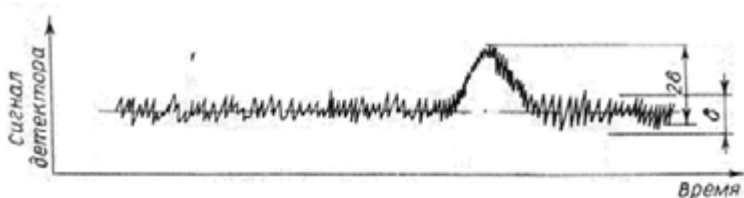


Рис. 23. Наименьший детектируемый полезный сигнал детектора

Концентрация анализируемого вещества, вызывающего этот сигнал, для концентрационного детектора ( $c_{\text{мин}}$ ) равна

$$c_{\text{мин}} = \frac{E_{\text{мин}}}{A_c} = \frac{2\delta}{A_c}, \quad (39)$$

а для потокового детектора

$$j_{\text{мин}} = \frac{E_{\text{мин}}}{A_j}; \quad (40)$$

$$j_{\text{мин}} = c_{\text{мин}} \cdot F; \quad (41)$$

$$c_{\text{мин}} = \frac{2\delta}{A_j F}. \quad (42)$$

Под линейностью работы детектора понимается пропорциональность между концентрацией анализируемого вещества в потоке газа-носителя на выходе из колонки и сигналом детектора. Если построить зависимость сигнала детектора от концентрации вещества, получится график, изображенный на рис. 24.

Отклонение от прямой линии свыше 5 % свидетельствует об отклонении от линейности. *Линейным динамическим диапазоном* (ЛДД) называется интервал концентраций от порога чувствительности до концентрации, при которой наблюдается заметное (3–5 %) отклонение от прямой пропорциональности.

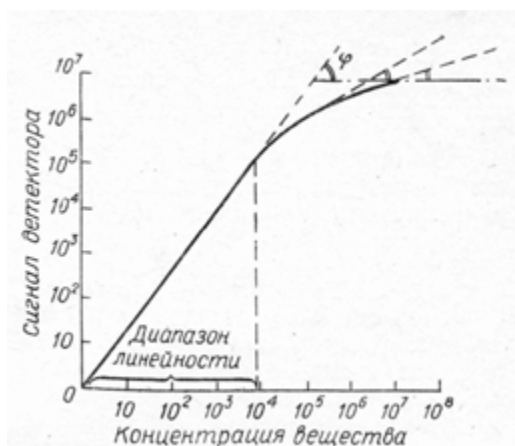


Рис. 24. Зависимость сигнала детектора от концентрации анализируемого вещества

Под *инерционностью* (*быстродействием, постоянной времени*) подразумевается скорость реагирования детектора на быстрое изменение концентрации на выходе из колонки. Инерционность детектора является следствием ограниченной скорости физических и физико-химических процессов, определяющих механизм детектирования. Детектор должен иметь такое быстродействие, чтобы при регистрации не искажались формы полос элюирующихся соединений. Фактически это достигается, если инерционность мала по сравнению с длительностью элюирования пика. В современных ионизационных детекторах постоянная времени не превышает 0,1–0,01 с.

Таблица 3

Основные характеристики газохроматографических детекторов

№ п/п	Наименование детектора	$m_{\text{мин}}, \text{г}$	ЛДД	Тип
1	ПИД	$10^{-10}$	$10^6-10^8$	Селективный
2	ДТП	$10^6-10^9$	$10^5$	Универсальный
3	ЭЗД	$10^{-12}-10^{-13}$	$10-10^{-2}$	Селективный
4	ТИД	$10^{-13}$	$10^3-10^4$	Селективный
5	ПФД	$10^{-11}$	$10^2-10^4$	Специфический

В табл. 3 приведены важнейшие характеристики наиболее широко используемых газохроматографических детекторов. Ниже рассматриваются принципы действия и устройство некоторых газохроматографических детекторов.

#### *Пламенно-ионизационный детектор*

Схема пламенно-ионизационного детектора (ПИД) приведена на рис. 25. ПИД представляет собой два электрода, находящихся в водородном пламени, причем один из электродов – сама горелка, изолированная от внешнего корпуса. Второй электрод (коллекторный) находится над пламенем. В горелку подается водород, воздух (для поддержания пламени) и ГН из колонки. На электроды подается постоянное напряжение 300 В. ПИД имеет дополнительный обогрев у основания.

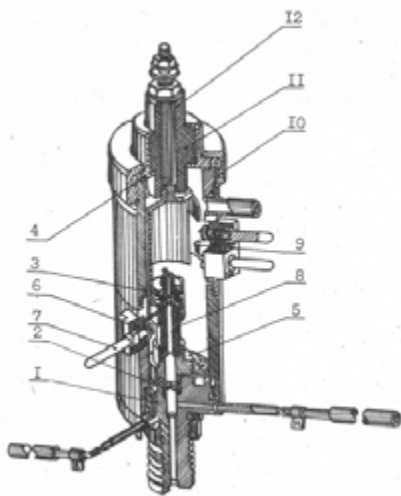


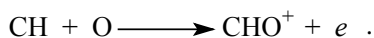
Рис. 25. Устройство ПИД: 1 – основание; 2 – нижний корпус;  
3 – верхний корпус; 4 – крышка; 5 – горелка;  
6, 8, 11 – изоляторы; 7 – контакт; 9 – спираль; 10 – накидная гайка;  
12 – коллекторный электрод

Поскольку в водородном пламени количество заряженных ионов очень мало (определяется содержанием примесей в газах), электропроводность пламени тоже ничтожно мала (ионный ток

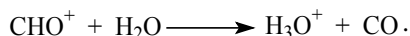
$10^{-12}$ – $10^{-14}$  А). Ток детектирования за счет ионизации примесей является постоянным фоновым током ПИД.

При попадании из колонки анализируемых веществ число ионов в пламени резко увеличивается, возрастает электропроводность, ионный ток усиливается (до  $10^{-9}$ – $10^{-13}$  А), и его изменение отражается в виде пика на хроматограмме.

В нижней части пламени (у среза горелки) происходит термическая деструкция органических молекул. Окисление продуктов деструкции сопровождается хемионизацией:



Основными положительными носителями заряда в пламени являются ионы гидроксония, образующиеся при взаимодействии ионов  $\text{СНО}^+$  с водой:



Именно ионы гидроксония обуславливают электропроводность пламени.

ПИД идеален для анализа органических соединений. Одно из преимуществ данного детектора – предсказуемость сигнала, так как он пропорционален числу атомов углерода в молекуле<sup>5</sup>. Мольную чувствительность ПИД ко многим органическим веществам можно характеризовать с помощью так называемого *эффективного углеродного числа* (ЭУЧ). ЭУЧ показывает, сколько атомов углерода содержит линейный алкан, соответствующий по чувствительности анализируемому веществу. Вклад каждого атома углерода в ЭУЧ зависит от тех атомов, с которыми он связан (табл. 4). ЭУЧ позволяет рассчитывать чувствительность к веществу, если известна чувствительность к какому-либо нормальному алкану.

Следует отметить, что чувствительность ПИД наибольшая к нормальным и ароматическим углеводородам.

Чувствительность же к соединениям с окисленными атомами углерода мала либо вообще отсутствует (например, ПИД весьма слабо реагирует на муравьиную кислоту и формальдегид).

Для поддержания стабильной работы ПИД важно поддержание постоянными скоростей потоков ГН, водорода и воздуха. Наиболь-

---

<sup>5</sup> По этой причине ПИД называют иногда счетчиком углеродных атомов.

шая чувствительность достигается при объемном соотношении «ГН:Н<sub>2</sub>: воздух», равном 1:1:10.

Таблица 4

ЭУЧ атомов углерода, кислорода и хлора в зависимости от их связи с другими атомами в молекуле

Атом	Тип соединений	ЭУЧ	Атом	Тип соединений	ЭУЧ
С	Алифатические	1,0	О	Первичные спирты	-0,6
С	Ароматические	1,0	О	Вторичные спирты	-0,75
С	Олефиновые	0,95	О	Третичные спирты	-0,25
С	Ацетиленовые	1,30	Сl	У алифатического атома углерода	-0,12 (на каждый)
С	Карбонильные	0,0	Сl	У олефинового атома углерода	0,05
О	Простые эфиры	-1,0	N	Амины	То же, что и для спиртов

Из-за высокой чувствительности, большого ЛДД и низкой инерционности (фактически – безинерционности) ПИД является наиболее распространенным хроматографическим детектором.

#### *Детектор по теплопроводности (катарометр)*

Детектор по теплопроводности (ДТП), или катарометр, был одним из первых детекторов для газовой хроматографии. Катарометр является универсальным детектором средней чувствительности и инерционности. Он реагирует на все вещества, отличные по теплопроводности от ГН.

Принцип действия катарометра основан на измерении разницы теплопроводностей чистого ГН и ГН с примесью анализируемых веществ. ДТП (рис. 26) представляет собой массивный металлический блок, в котором высверлены два отверстия, в отверстия помещаются чувствительные элементы.

Чувствительные элементы включаются в мост Уинстона по схеме, приведенной на рис. 27.

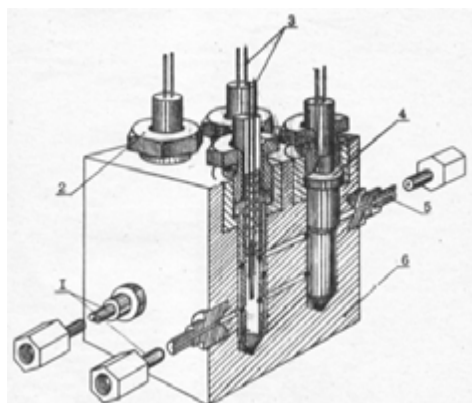


Рис. 26. Устройство ДТП: 1 – входные трубки; 2 – упорная гайка; 3 – выводы чувствительных элементов; 4 – чувствительный элемент (филамент); 5 – выходная трубка; 6 – корпус

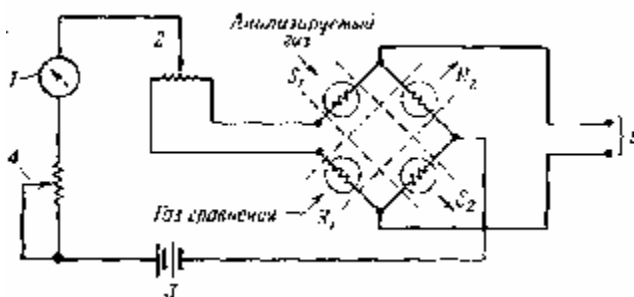


Рис. 27. Включение катарометра в цепь моста Уинстона: 1 – гальванометр; 2 – резистор установки «нуля»; 3 – источник питания; 4 – резистор регулировки тока моста; 5 – регистратор

Филаменты (рис. 28) представляют собой подвешенные на кронштейне нитевидные спирали диаметром 0,025–0,125 мм, выполненные из металла с высоким температурным коэффициентом сопротивления (вольфрам, платина, платиноиридиевые сплавы) и имеющие строго одинаковое сопротивление. Филаменты включаются в цепь моста Уинстона. Через отверстия подается ГН из колонок (одна из линий является сравнительной, вторая – измерительной), а на филаменты подается напряжение. Возникающий в филаментах

ток нагревает нити, а омывающий их ГН снимает тепло. Когда оба филамента омывает чистый ГН, количество тепла, снимаемое с нитей в единицу времени, одинаково, одинакова и их температура, а следовательно, сила тока в обеих нитях тоже одинакова.

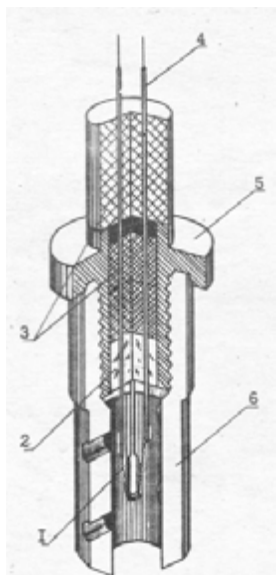


Рис. 28. Чувствительный элемент ДТП (филамент):  
1 – спираль; 2 – стекло (заливка); 3 – стеклянный изолятор;  
4 – выводы; 5 – корпус; 6 – гильза

В измерительной схеме катарометра возникает сигнал в виде разности потенциалов (напряжения), в результате мост Уинстона выходит из равновесия, а перо самописца отклоняется – записывается хроматографический пик. Величина напряжения пропорциональна концентрации анализируемого вещества в ГН.

При использовании ДТП необходимо продувать его двумя потоками ГН по рабочей и сравнительной линии, в каждой из которых помещается два филамента. Обе линии равноценны и могут быть как рабочей, так и сравнительной (необходимо лишь переключение полярности сигнала). В сравнительную линию катарометра подается, как правило, чистый ГН из сравнительной колонки, в рабочую линию



подается поток ГН из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, в катарометре производится сравнение теплопроводностей чистого ГН и ГН, содержащего разделенные в рабочей колонке анализируемые вещества. Наибольшая чувствительность ДТП достигается при максимальной разнице между теплопроводностью исследуемого вещества и ГН. Большинство органических веществ имеет малую теплопроводность, поэтому для их анализа необходимо выбирать ГН с максимальной теплопроводностью. Такими газами являются водород и гелий. Использование азота, аргона и других газов с низкой теплопроводностью при работе с катарометром оправдано лишь в случае аналитического определения гелия или водорода.

Важной практической особенностью работы с катарометром является необходимость предварительного включения ГН. Только после этого можно включать ток моста. В отсутствие потока ГН filamenty быстро перегорают. В современных хроматографах с катарометрами устанавливается специальная система блокировки тока моста в отсутствие потока ГН. По этой же причине нельзя увеличивать ток моста выше предельно допустимого (табл. 5). Рабочий ток моста зависит от используемого ГН и температуры детектора.

Таблица 5

Ток моста катарометра при работе с различными газами-носителями (хроматографы серии «Цвет-100»)

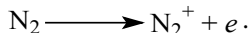
Температура детектора, °С	Ток моста, мА			
	Рабочий		Максимальный	
	He	N <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>
50	300	150	350	200
150	190	100	250	150
300	100	70	120	90
400	80	60	100	70

Чувствительность ДТП пропорциональна силе тока моста. С этой точки зрения также выгоднее использовать в качестве ГН гелий и водород. Чувствительность ДТП снижается при увеличении его температуры. Поэтому при выборе режима работы хроматографа необходимо устанавливать минимальную температуру ДТП. Разумеется, детектор не должен быть слишком холодным, чтобы обеспечить нахождение анализируемых компонентов в газовой фазе. Недостатком водорода как ГН является его взрывоопасность, а гелия – высокая стоимость.

ДТП является одним из самых простых и надежных детекторов, поэтому он широко используется на практике. Необходимо отметить, что вследствие относительно высокой инерционности обычный катарометр непригоден для работы с капиллярными колонками.

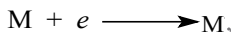
#### *Детектор электронного захвата (ЭЗД)*

Схема детектора электронного захвата (ЭЗД) приведена на рис. 29. В ионизационной камере ЭЗД помещается радиоактивный источник (например,  $^{63}\text{Ni}$ ). Под воздействием радиации молекулы ГН (азот, аргон) ионизируются с высвобождением электрона:



В камере детектора расположены электроды, на которые подается напряжение. Фоновый ток создается в основном электронами, так как подвижность их значительно (на три порядка) выше, чем подвижность ионов.

При попадании в камеру детектора соединений, имеющих сродство к электрону, происходит захват ими свободных электронов:



что приводит к снижению начального тока. Таким образом, полезный сигнал ЭЗД – уменьшение начального фонового тока, однозначно связанного с количеством анализируемого соединения.

ЭЗД используется для анализа веществ, обладающих большим сродством к электрону, в частности галогенорганических соединений. Создано большое количество методик анализа галогенсодержащих пестицидов в почве, а также продуктах растительного и животного происхождения, основанных на использовании ЭЗД.

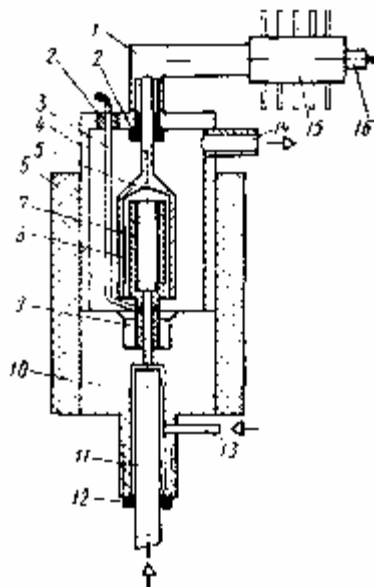


Рис. 29. Конструкционная схема детектора электронного захвата:  
 1 – выносной коллекторный электрод; 2, 9 – изоляторы;  
 3 – потенциальный электрод; 4, 10 – верхняя и нижняя части корпуса;  
 5 – коллектор; 6 – трубка; 7 – радиоактивный источник; 8 – катод;  
 11 – колонка; 12 – уплотнение; 13 – вход дополнительного потока;  
 14 – выход газов; 15 – радиатор; 16 – разъем

Предел детектирования ЭЗД на два-три порядка ниже, чем у ПИД, и он сильно зависит от числа и положения атомов галогена в молекуле. В используемом ГН недопустимо наличие кислорода и влаги.

#### *Термоионный детектор (ТИД)*

Термоионный детектор (ТИД) по сути дела конструкционно внешне представляет собой ПИД, в водородное пламя которого вводятся пары солей щелочных детекторов (K, Na, Rb, Cs). Схема детектора приведена на рис. 30.

При введении в пламя солей щелочных металлов появляется высокая чувствительность к азот-, мышьяк-, галоген- и фосфорорганическим соединениям.

Следует отметить однако, что сходство ТИД с ПИД только внешнее. Процессы ионизации и сбора ионов в этих детекторах различны.

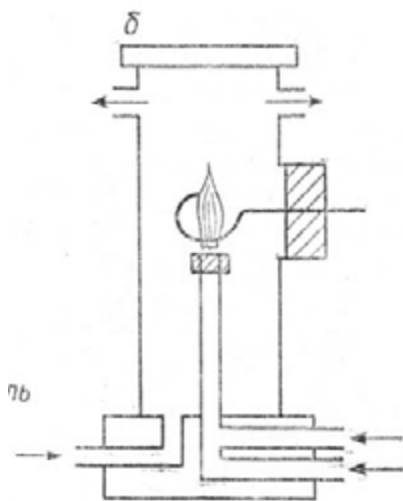


Рис. 30. Схема термоионного детектора

Механизм образования ионов в ТИД упрощенно следующий. При введении нейтральных молекул соли щелочного металла в пламя водорода происходит их ионизация, в результате чего наблюдается резкое увеличение фонового сигнала (на 2–3 порядка выше, чем у ПИД). Анализируемая молекула, попадая в пламя, разрушается с образованием радикалов с гетероатомами, взаимодействие которых с заряженными комплексами солей щелочных металлов приводит к резкому увеличению скорости образования ионов, что в конечном итоге вызывает дополнительное ионообразование элементоорганических соединений. Для устойчивой работы ТИД необходим стабильный подвод ионов щелочного металла в пламя. Селективность ТИД к азот- и фосфорорганическим соединениям превышает таковую для ПИД в 100–1000 раз.

#### *Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)*

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) является селективным детектором фосфор- и серосодержащих веществ. Конструкционная схема ПФД приведена на рис. 31, оптическая схема – на рис. 32.

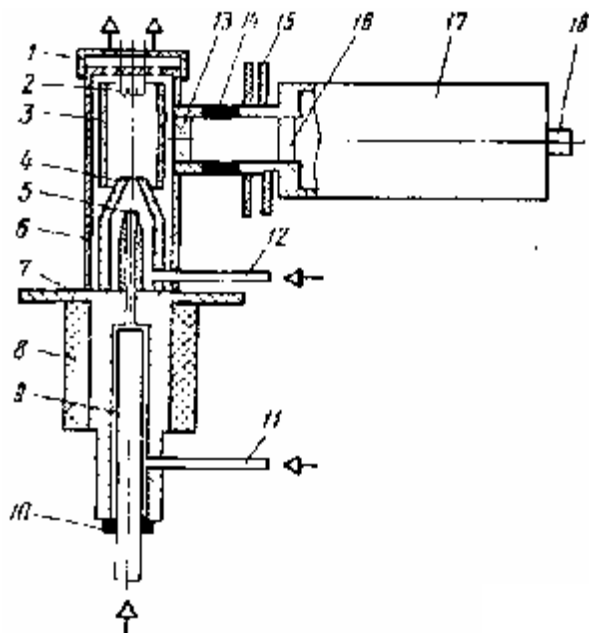


Рис. 31. Конструктивная схема пламенно-фотометрического детектора:

- 1 – крышка; 2 – спираль поджига; 3 – кварцевая трубка; 4 – корпус;
- 5 – горелка; 6 – корпус детектора; 7 – основание; 8 – нагреватель;
- 9 – колонка; 10 – уплотнение; 11 – ввод водорода; 12 – ввод воздуха;
- 13 – тепловой фильтр; 14 – тепловая развязка; 15 – радиатор;
- 16 – оптический фильтр; 17 – фотоумножитель;
- 18 – коаксиальный разъем к усилителю

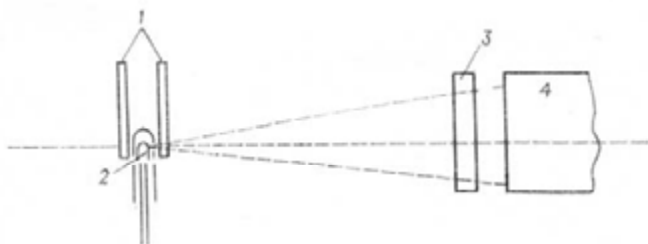


Рис. 32. Оптическая схема пламенно-фотометрического детектора:

- 1 – кварцевая трубка; 2 – зона световой эмиссии;
- 3 – интерференционный фильтр; 4 – фотоумножитель

Конструктивно ПФД представляет собой сочетание ячейки ПИД с оптической схемой измерения светового потока. Полезным сигналом в ПФД является интенсивность светового потока, возникающего при попадании вещества в водородное пламя. Световой поток сначала проходит интерференционный фильтр, который поглощает фоновое излучение пламени, после чего поступает на фотоумножитель. Полученный таким образом фототок направляется в электрометрический усилитель и далее поступает на регистратор. Введение в ПФД стандартного коллекторного электрода позволяет регистрировать сигнал пламенно-ионизационного детектора, а при использовании двухканального усилителя — одновременно регистрировать серо- и фосфорсодержащие соединения, присутствующие в исследуемой смеси. Особенностью работы ПФД является пламя, обогащенное водородом.

Выбор рабочей длины волны определяется характером эмиссионного спектра пламени фосфор- и сероорганических веществ, имеющего максимумы при  $\lambda = 526$  и  $394$  нм.

### 3.2. Обработка хроматограмм

Непосредственным результатом хроматографического анализа является хроматограмма — графическое отображение полос на слое сорбента. Возможность количественного анализа по хроматограммам дает пропорциональная зависимость между геометрическими размерами пика (высотой  $h$  и площадью  $Q$ ) и концентрацией компонента в пробе.

*Высота пика ( $h$ )* — отрезок от нулевой линии до максимума пика (отрезок  $CF$  на рис. 33). Под *площадью пика ( $Q$ )* понимают произведение высоты пика на его ширину, измеренную у основания (отрезок  $AE$ ) либо на половине высоты (отрезок  $BD$ ). На практике чаще всего используют произведение высоты на ширину, измеренную на половине высоты (отрезок  $BD$ ). Для количественного анализа используется также произведение высоты пика на время удерживания  $h \times t_R$ .

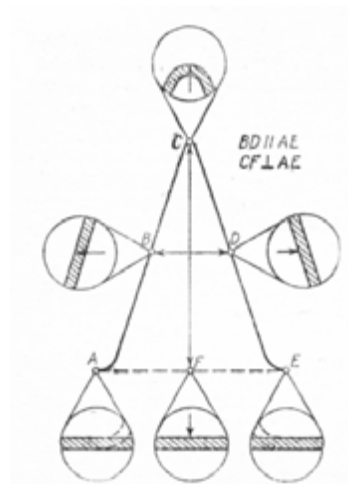


Рис. 33. Определение геометрических параметров хроматографического пика

Выбор того или иного геометрического параметра пика для количественного анализа определяется конкретной методикой анализа. Так, при неполном разделении компонентов не всегда возможно точное определение площади пика, поэтому в таких случаях используют высоту пика.

Высоту пика измеряют с помощью стальной линейки с четкими делениями, с точностью  $\pm 0,05$  мм, а ширину – специальной измерительной лупой с ценой деления 0,1 мм. Точность измерения ширины пика с помощью лупы составляет  $\pm 0,05$  мм.

Ширину пика на половине высоты измеряют с учетом толщины линии, описывающей контур пика, т. е. от внутренней до внешней кромки линии. Отрезок  $BD$  на рис. 34 – ширина пика на половине высоты. Он должен быть параллелен нулевой линии.

В случае дрейфующей нулевой линии или при появлении пика на «хвосте» ширину пика на половине высоты измеряют так, как это показано на рис. 34, б.

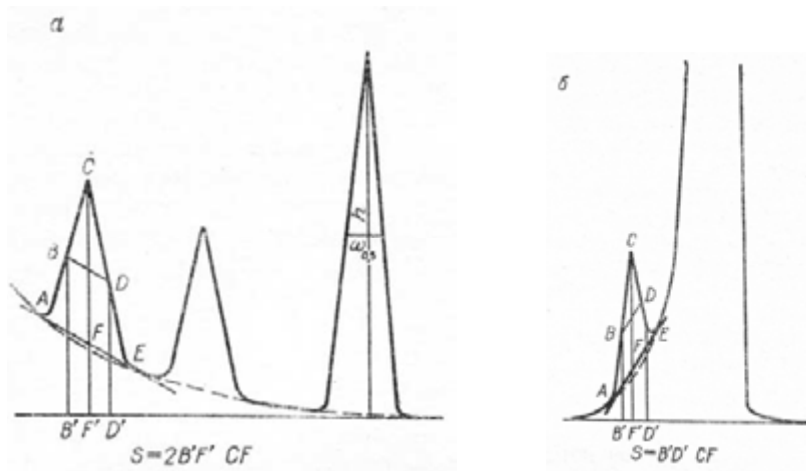


Рис. 34. Измерение ширины пика на половине высоты:  
 а – при дрейфующей нулевой линии; б – на «хвосте» другого пика

Часто геометрические параметры пиков и времена удерживания определяют с помощью интегратора. В современном варианте все измерения производятся на компьютерах с использованием специального программного обеспечения.

### 3.3. Методы количественного анализа в газовой хроматографии

В основе количественного газохроматографического анализа лежит пропорциональная зависимость между количеством анализируемого вещества в образце и выходным сигналом детектора, т. е. фактически между концентрацией и геометрическими параметрами пика (высотой и площадью). Взаимосвязь между количеством вещества в образце и выходным сигналом детектора называется градуировочной характеристикой хроматографа.

Используют три основных метода: *абсолютной градуировки, внутренней нормализации и внутреннего стандарта.*

#### 1. Метод абсолютной градуировки

Метод абсолютной градуировки основан на прямой зависимости между высотой или площадью хроматографического пика и количеством вещества в смеси. Данный метод удобно использовать,



когда необходимо определить концентрацию лишь какого-либо одного компонента смеси. Метод абсолютной градуировки является основополагающим при анализе микропримесей.

Процедура нахождения зависимости между геометрическими параметрами пика (высотой или площадью) и концентрацией компонента называется градуировкой (калибровкой) хроматографа. Целью градуировки хроматографа является получение градуировочной характеристики (ГрХ) прибора в условиях проведения анализа.

Для проведения градуировки хроматографа гравиметрически готовят ряд искусственных смесей (обычно 4–6 образцов), содержащих анализируемый  $i$ -й компонент в известных концентрациях ( $C_i$ ). Для каждой из полученных смесей при одном и том же режиме работы прибора записывают 2–3 хроматограммы и рассчитывают площади пиков ( $Q_i$ ) анализируемого  $i$ -го компонента. Площади пиков для каждой смеси усредняют и в результате получают набор значений (1), (2) и т. д., соответствующих значениям (1), (2) и т. д. Если область рабочих концентраций не выходит за пределы линейного динамического диапазона детектора, градуировочная зависимость представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат и описываемую уравнением

$$Q_i = K_{\text{абс}} \cdot C_i + b. \quad (43)$$

График обрабатывают методом наименьших квадратов, в результате чего получают значение абсолютного градуировочного коэффициента  $K_{\text{абс}}$ , показывающего число единиц концентрации, приходящихся на 1 мм<sup>2</sup> площади пика. В большинстве случаев отрезок, отсекаемый по оси ординат,  $b = 0$ . Однако в некоторых случаях требуется оценка значимости коэффициента  $b$ .

При анализе смеси с неизвестным содержанием  $i$ -го компонента вводят образец в хроматограф и записывают хроматограмму в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Концентрацию анализируемого компонента определяют по уравнению (43) или графически.

При выполнении анализа методом абсолютной градуировки необходимо строго придерживаться следующих правил: анализируемая проба должна вводиться в прибор с высокой воспроизводимостью,

в процессе калибровки и выполнения анализов необходимо строгое поддержание постоянства режима работы хроматографа (температур узла ввода пробы, термостата колонок и детекторов, скорости потока ГН и вспомогательных газов, при использовании детектора по теплопроводности – тока моста).

При несоблюдении этих требований погрешность анализа может достигать значительных величин. Воспроизводимость и точность ввода пробы обеспечивается в достаточной мере при анализе газовых смесей с использованием крана-дозатора. Точный ввод жидких образцов микрошприцем требует определенного навыка оператора.

## 2. Метод внутренней нормализации (нормировки)

Метод внутренней нормализации площадей пиков (нормировки) используют тогда, когда на хроматограмме зафиксированы пики всех компонентов и они хорошо разделены. Метод широко используется при анализе многокомпонентных смесей, когда интересуют концентрации каждого из компонентов.

Сущность метода внутренней нормализации состоит в приравнивании (нормировании) суммы площадей всех пиков хроматограммы ( $\Sigma Q$ ) к 100 % массовой концентрации. При делении площади пика анализируемого  $i$ -го компонента ( $Q_i$ ) на сумму площадей пиков получают массовую долю компонента в процентах ( $C_i$ ):

$$C_i = \frac{Q_i}{\Sigma Q} \cdot 100. \quad (44)$$

Очевидно, что данный метод будет давать адекватные результаты при равной чувствительности используемого в приборе детектора ко всем компонентам смеси. Это достигается при использовании пламенно-ионизационного детектора или катарометра для анализа смесей, компоненты которых имеют сходное химическое строение (например, углеводородные фракции).

Для получения точных результатов при анализе смесей веществ различного строения (например, спиртов, ароматических углеводородов и сложных эфиров) необходимо вводить относительные поправочные (градуировочные) коэффициенты ( $K_{\text{отн}}$ ):

$$C_i = \frac{K_{\text{отн}_i} \cdot Q_i}{\Sigma K_{\text{отн}} \cdot Q} \cdot 100. \quad (45)$$

Поправочные (градуировочные) коэффициенты берут из литературных данных, получают расчетным путем на основе законов детектирования (например, по эффективному углеродному числу для ПИД) либо, что наиболее надежно, получают путем градуировки хроматографа по искусственным смесям с известным содержанием компонентов.

Следует отметить, что во многих случаях, когда не требуется высокая точность анализа или когда проба состоит из веществ, сходных по строению, метод внутренней нормализации без определения поправочных коэффициентов детектора весьма удобен благодаря экспрессности.

Результаты анализов этим методом имеют лучшую сходимость по сравнению с методом абсолютной градуировки. Важным условием является фиксация всех компонентов пробы на хроматограмме.

### 3. Метод внутреннего стандарта

Метод внутреннего стандарта заключается в хроматографировании исследуемого образца с добавкой известного количества не содержащегося в смеси, специально подобранного вещества – «внутреннего стандарта», или «внутреннего эталона». На полученной хроматограмме определяют площади пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта, для которых справедливо следующее соотношение:

$$\frac{C_i}{C_{st}} = K_{i/st} \frac{Q_i}{Q_{st}}, \quad (46)$$

где  $C_i$  и  $C_{st}$  – концентрация анализируемого вещества и внутреннего стандарта соответственно, масс. %;  $K_{i/st}$  – градуировочный коэффициент  $i$ -го компонента по внутреннему стандарту ( $st$ );  $Q_i$  и  $Q_{st}$  – площади хроматографических пиков определяемого  $i$ -го компонента и внутреннего стандарта соответственно.

Из данного уравнения легко определить искомую концентрацию  $C_i$ .

Коэффициент  $K_{i/st}$  определяют путем градуировки хроматографа по искусственным смесям, содержащим известные количества анализируемого компонента и внутреннего стандарта:

$$K_{i/st} = \frac{Q_{st}}{Q_i} \frac{m_i}{m_{st}}, \quad (47)$$

где  $m_i$  и  $m_{st}$  – массы анализируемого компонента и внутреннего стандарта в искусственной смеси соответственно, г.

Коэффициент  $K_{i/st}$  можно приравнять к единице при условии, что чувствительности детектора к определяемому компоненту и внутреннему стандарту достаточно близки между собой и подобное упрощение не вызывает существенной погрешности.

Достоинством метода внутреннего стандарта является сведение к минимуму ошибок в результатах, вызванных случайным изменением основных режимов работы хроматографа (температура термостата колонок, скорость газа-носителя и режим работы детектора). Это становится возможным благодаря тому, что непостоянство режимов работы прибора в равной степени сказывается на площади пиков и анализируемого компонента, и внутреннего стандарта. При использовании данного метода нет необходимости точного дозирования пробы.

К веществу, используемому в качестве внутреннего стандарта, предъявляются следующие требования: полное разделение пиков внутреннего стандарта с прочими пиками на хроматограмме; отсутствие в исследуемом образце; полная смешиваемость с образцом; химическая инертность по отношению к компонентам анализируемого образца, неподвижной фазе и к конструкционным узлам хроматографа; концентрация внутреннего стандарта должна быть близка к концентрации анализируемого компонента; пик внутреннего стандарта на хроматограмме должен находиться в непосредственной близости от пика анализируемого компонента; внутренний стандарт не должен содержать заметного количества примесей, пики которых накладываются на пики анализируемых компонентов.

Кроме того, желательно, чтобы внутренний стандарт подбирался из числа веществ, близких к объектам анализа по структуре и летучести. Также желательно, чтобы вещество – внутренний стандарт имело высокую чистоту (более 99,0 %). В противном случае определение поправочного коэффициента обязательно.

Метод внутреннего стандарта широко используется при определении массовой доли основного вещества и примесей в различных химических продуктах.

Наряду с перечисленными методами количественного газохроматографического анализа используются метод двойного внутреннего стандарта, системы «метка-стандарт», метод внешнего стандарта, метод добавки, нормировочный стандарт и многоточечная калибровка. Подробно с этими методами можно ознакомиться в специальной литературе [12].

### 3.4. Погрешности хроматографического анализа и причины, их вызывающие

По способу вычисления в ГХ, как и в любом другом методе анализа, погрешности можно разделить на абсолютные и относительные.

*Абсолютная погрешность* представляет собой разницу между истинным (опорным) значением измеренной величины и средним арифметическим результата анализа:

$$D_{\text{абс}} = X_{\text{ист}} - \bar{X}. \quad (48)$$

В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, погрешности могут быть положительными или отрицательными.

*Относительная погрешность* – это отношение модуля абсолютной погрешности к истинному значению:

$$D_{\text{отн}} = \frac{|D_{\text{абс}}|}{X_{\text{ист}}}. \quad (49)$$

Относительная погрешность может быть выражена в долях истинного значения или в процентах.

По причинам, их вызывающим, погрешности разделяются на систематические и случайные. Выделяют также промахи (или грубые погрешности).

К *систематическим* относят погрешности, вызванные постоянно действующими причинами. Такие погрешности постоянны или меняются по постоянно действующему закону. Систематические погрешности могут быть выявлены и в ряде случаев устранены. Примером систематической погрешности в приложении к хроматографическому анализу может быть погрешность, возникающая при использовании неправильного градуировочного графика.

*Случайные погрешности*, причины возникновения которых неизвестны, могут быть оценены методами математической статистики.

*Промах (грубая погрешность)* – это погрешность, резко искажающая средний результат анализа и обычно легко обнаруживаемая. Промахи вызваны, как правило, небрежной работой либо некомпетентностью аналитика. Примером промаха может быть неправильный ввод пробы микрошприцем при анализе по методу градуировочного графика.

Деление погрешностей на случайные и систематические в известной степени условно.

Важными характеристиками качества результатов хроматографического (как и любого другого) анализа являются сходимость, воспроизводимость и правильность.

*Сходимость (прецизионность)* характеризует степень близости друг к другу единичных параллельных определений, выполненных одним и тем же аналитиком на одном и том же оборудовании за короткий промежуток времени.

*Воспроизводимость* характеризует степень близости друг к другу определений, полученных различными методами в разных лабораториях на разных хроматографах разными аналитиками в разное время.

*Правильность* – это качество хроматографического анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Правильность характеризует отклонение полученного результата от истинного значения измеряемой величины.

При количественном анализе на газовом хроматографе сходимость, воспроизводимость и правильность результатов определяют следующие факторы [12]: стабильность работы системы ввода проб, переключающих устройств и других элементов аппаратуры, характеристики разделительной системы, стабильность работы детектирующей и регистрирующей систем, метод измерения и интерпретации аналитического сигнала.

Требование достаточно стабильной работы всех узлов хроматографа является одним из главных требований получения прецизионных результатов.

Погрешности результатов анализа, связанные с влиянием разделительной системы, обусловлены неполнотой разделения компонентов, а также формированием асимметричных зон.

### 3.5. Математическая обработка результатов хроматографического анализа

Целью математической обработки хроматографических измерений является получение достоверных количественных результатов, что включает выявление грубых ошибок (промахов), оценку прецизионности и правильности методик выполнения измерений, обработку градуировочных характеристик.

*Статистическая обработка результатов измерений (результатов анализа).* Обычно аналитик имеет реальное число ( $n < 20$ ) результатов измерений выходного хроматографического сигнала (высоты или площади пика) или концентрации, которое называют *выборочной совокупностью* (или *малой выборкой*).

Пусть выполнено  $n$  параллельных анализов одной и той же смеси, в результате получены соответствующие значения содержания одного из компонентов  $X_1, X_2, X_3$  и т. д. Первым этапом математической обработки этих  $n$  измерений является выявление промахов и исключение их из выборочной совокупности. Для этого используют достаточно простой метод с применением  $Q$ -критерия [13]. Сущность этого метода заключается в расчете величины экспериментального  $Q$ -критерия ( $Q_{\text{эксп}}$ ), равного отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности), и в сравнении  $Q_{\text{эксп}}$  с критическим значением  $Q_{\text{крит}}$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$  (табл. 6).

Таблица 6

Значения  $Q_{\text{крит}}$  (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ,  
 $n$  – число членов выборочной совокупности)

$n$	$Q_{\text{крит}}$	$n$	$Q_{\text{крит}}$	$n$	$Q_{\text{крит}}$	$n$	$Q_{\text{крит}}$
3	0,94	5	0,64	7	0,51	9	0,44
4	0,76	6	0,56	8	0,47	10	0,41

Если  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$ , выпадающий результат является промахом и его отбрасывают; если же  $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$ , результат из рассмотрения не исключают.

После исключения промахов находят среднее арифметическое значение и среднюю арифметическую ошибку ( $\Delta X_{\text{cp}}$ ):

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i; \quad (50)$$

$$\Delta X_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)}{n} \quad (51)$$

и дисперсию отдельного среднего результата измерения ( $S^2$ )

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}. \quad (52)$$

В знаменателе последнего выражения стоит число, равное  $n - 1$ . Оно представляет собой так называемое число степеней свободы и в общем случае обозначается  $f$  (от англ. *freedom*). Число степеней свободы – это число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними.

После этого рассчитывают *стандартное отклонение* (квадратичную ошибку)

$$S_x = \sqrt{S^2} \quad (53)$$

и *относительное стандартное отклонение* (среднюю квадратичную ошибку среднего в серии из  $n$ -измерений)

$$S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (54)$$

Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость результатов анализа.

При достаточно большом количестве определений  $n$  между  $\Delta X_{\text{cp}}$  и  $S_{\bar{X}}$  существует соотношение

$$\Delta X_{\text{cp}} = 0,86 S_{\bar{X}}, \quad (55)$$

т. е. величины  $\Delta X_{\text{cp}}$  и  $S_{\bar{X}}$  близки между собой. Поэтому практически безразлично, какую величину вычислять. Очевидно, проще в этом случае вычислять среднюю арифметическую ошибку  $\Delta X_{\text{cp}}$ . Однако при малом  $n$  это соотношение не соблюдается. При малом  $n$  для средней квадратической ошибки или степени надежности измере-



ний по таблицам Стьюдента – Фишера (прил. 1) легко определить доверительную вероятность, или степень надежности измерений. В то же время таблицы для расчета доверительной вероятности в случае средней арифметической ошибки не получили распространения. Поэтому в обычной практике, когда число измерений невелико, следует пользоваться средней квадратической ошибкой.

Обычно при обработке данных хроматографического анализа определяют также величину доверительного интервала ( $\bar{X} - X_{\text{ист}}$ ) измеряемой величины для заданной доверительной вероятности (при отсутствии систематических погрешностей в этом интервале с соответствующей вероятностью находится истинное значение  $X_{\text{ист}}$ ). Этот интервал можно рассчитать, пользуясь выражением

$$\bar{X} - X_{\text{ист}} = \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}}, \quad (56)$$

где  $t_{P,f}$  – распределение Стьюдента;  $s$  – стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из  $n$  данных, а  $f = n - 1$ .

Доверительную вероятность  $P$  обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от характера решаемой задачи ее можно полагать равной 0,90, 0,99 или какой-либо другой величине. Если известно истинное значение  $X_{\text{ист}}$ , то доверительный интервал ( $\bar{X}$ ) характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и их правильность.

Обработанные данные можно представить в виде таблицы. При расчете большого числа экспериментов часто применяют электронные таблицы *Microsoft Excel* и другие подобные программы.

С применением методов математической статистики можно не только оценить результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но *сравнивать данные двух совокупностей*. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами в двух разных лабораториях на двух разных хроматографах различными аналитиками.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи  $F$ -распределения (*распределения Фишера*). Если имеются две выборочные совокупности с дисперсиями  $S_1^2$  и  $S_2^2$  и числами степеней свободы

$f_1 = n_1 - 1$  и  $f_2 = n_2 - 1$ , соответственно, то значение  $F_{\text{эксп}}$  рассчитывают по формуле

$$F_{\text{эксп}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \text{ при условии, что } S_1^2 > S_2^2. \quad (57)$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением  $F$ -распределения ( $F_{\text{табл}}$ , прил. 2). Если при выбранной доверительной вероятности (обычно, при уровне значимости  $p = 0,05$ )  $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ , то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если же  $F_{\text{эксп}} \leq F_{\text{табл}}$ , то различие в дисперсии имеет случайный характер.

В случае если расхождение между дисперсиями незначимо, можно сравнивать средние  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  двух выборочных совокупностей, т. е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для этого предварительно рассчитывают средневзвешенное двух дисперсий

$$\bar{S}^2 = \frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{f_1 + f_2}, \quad (58)$$

а затем – величину  $t_{\text{эксп}}$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (59)$$

Значение  $t_{\text{эксп}}$  сравнивают с  $t_{\text{табл}}$  при числе степеней свободы  $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$  и доверительной вероятности  $P = 0,99$ . Если  $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$ , то расхождение между  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  значимо, а рассматриваемые выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Если же  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ , то расхождение между средними двух серий незначимо. Следовательно, все данные обеих серий можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность из  $n_1 + n_2$  результатов.

*Обработка градуировочных графиков методом наименьших квадратов (МНК).* Для получения градуировочной характеристики хроматографа (при анализе по методу абсолютной градуировки или внутреннего стандарта) строят график зависимости выходного сигнала хроматографа, т. е. высоты или площади хроматографического пика, или же отношения площади пика анализируемого компонен-

та к площади пика внутреннего стандарта, от концентрации анализируемого компонента [14].

Если измерения производятся в пределах ЛДД детектора, градуировочная характеристика, получаемая, например, по методу абсолютной градуировки, имеет вид прямой, выражаемой уравнением (43).

В большинстве случаев коэффициент  $b$  равен нулю и график выходит из начала координат, однако такое достигается не всегда, и в спорных случаях требуется оценка значимости коэффициента  $b$ .

Нестабильность работы хроматографа, неточность ввода пробы и другие причины приводят к тому, что экспериментальные точки зависимости не выстраиваются идеально в прямую, а дают некоторый разброс относительно «наилучшей» прямой. В связи с этим для получения градуировочной характеристики хроматографа возникает необходимость построения «наилучшей» прямой, получения значений  $K$  и оценки значимости коэффициента  $b$ .

Для решения этой задачи используют метод наименьших квадратов (МНК). *Метод наименьших квадратов* – один из методов регрессионного анализа для оценки неизвестных величин по результатам измерений, содержащих случайные ошибки. Согласно МНК наилучшей прямой будет та, сумма квадратов отклонения от которой экспериментальных точек будет минимальной.

Абсолютный градуировочный коэффициент  $K_{\text{абс}}$  и коэффициент  $b$  находят по МНК, пользуясь уравнениями (60) и (61):

$$K_{\text{абс}} = \frac{m \cdot \sum C_i \cdot \bar{Q}_i - \sum C_i \sum \bar{Q}_i}{m \cdot \sum C_i^2 - \left( \sum C_i \right)^2}; \quad (60)$$

$$b = \frac{\sum \bar{Q}_i - K \cdot \sum C_i}{m}. \quad (61)$$

Для полученных констант  $K_{\text{абс}}$  и  $b$  указывают доверительный интервал при  $P = 0,95$ . Для этого сначала вычисляют дисперсию разности между экспериментальным значением  $\bar{Q}_i$  и рассчитанными по уравнению (43) значениями:

$$S_0^2 = \frac{\sum^m [\bar{Q} - (K_{abc} \cdot C_i + b)]^2}{m}, \quad (62)$$

где  $m - 2 = f$  – число степеней свободы.

Дисперсии для констант  $K$  и  $b$  определяют по уравнениям (63) и (64):

$$S_{K_{abc}}^2 = \frac{m \cdot S_0^2}{m \cdot \sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2}; \quad (63)$$

$$S_b^2 = \frac{S_0^2 \cdot \sum C_i^2}{m \cdot \sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2}. \quad (64)$$

Границы доверительного интервала измерения  $K$  и  $b$  определяются из соотношений

$$\Delta_{K_{abc}} = \pm t(P, f) \cdot \sqrt{S_b^2} \quad (65)$$

и

$$\Delta_b = \pm t(P, f) \cdot \sqrt{S_K^2}. \quad (66)$$

При использовании метода абсолютной градуировки получаемый градуировочный график чаще всего выходит из начала координат (т. е. нулевая концентрация вещества соответствует площади пика, равной нулю). В этом случае константа  $b$  имеет малую величину и при оценке значимости

$$\frac{|a - 0|}{S_0} \leq t(P, f) \quad (67)$$

не обнаруживается отличия от нуля по критерию Стьюдента. Тогда для градуировочного графика будет справедливо более простое уравнение прямой  $Q_i = K_{abc} \times C_i$ . Однако бывают и случаи, когда градуировочный график не выходит из начала координат. Тогда проверка значимости коэффициента  $b$  по уравнению (67) необходима.

Разброс экспериментальных точек относительно «наилучшей» прямой принято характеризовать *коэффициентом линейной корреляции*  $r$ , который определяют по формуле

$$r = \frac{\sum^m (C_i - \bar{C}_i) \cdot (\bar{Q}_i - Q_i)}{\sqrt{\sum^m (C_i - \bar{C}_i)^2 \cdot \sum^m (\bar{Q}_i - Q_i)^2}}, \quad (68)$$

где  $\bar{C}_i = \frac{\sum^m C_i}{m}$ ;  $\bar{Q}_i = \frac{\sum^m Q_i}{m}$ ;  $m$  – количество градуировочных смесей, т. е. количество точек градуировочной зависимости.

«Наилучшую» кривую проводят, основываясь на величинах  $K$  и  $b$ . Расчет  $K$ ,  $b$  и  $r$  удобно производить на компьютере, пользуясь электронными таблицами *Microsoft Excel*.

## 4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### 4.1. Газожидкостная хроматография

Разделение веществ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) основано на различной растворимости компонентов смеси в пленке НЖФ, нанесенной на поверхность твердого носителя. Поэтому ГЖХ следует отнести к *распределительной* хроматографии.

ГЖХ впервые предложена как метод разделения жирных кислот в 1952 году Мартином и Джеймсом. В настоящее время из всех газохроматографических методов этот метод используется наиболее широко, что объясняется широким набором разнообразных НФ и возможностью комбинирования нескольких из них в одной колонке<sup>6</sup>. Это позволяет разделить практически любые смеси летучих и малолетучих веществ.

Важной особенностью метода является и то, что в отличие от газоадсорбционной хроматографии изотермы адсорбции (вернее, – изотермы растворения) в ГЖХ остаются линейными в широком диапазоне концентраций, поэтому уменьшается размывание и пики на хроматограмме получаются симметричными.

Удерживание вещества в ГЖХ колонке обусловлено рядом взаимодействий между молекулами разделяемых веществ и НЖФ. Наибольший вклад в параметры удерживания вещества вносят следующие типы взаимодействия: дисперсионные, индукционные, ориентационные, донорно-акцепторные, а также водородная связь. Рассмотрим физико-химическую сущность взаимодействий между разделяемыми веществами и НЖФ.

#### *Ориентационное взаимодействие*

Ориентационные взаимодействия возникают между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами [2]. В результате такого взаимодействия молекулы ориентируются таким образом, чтобы положительный заряд одной молекулы был направлен к отрицательному заряду другой молекулы. Энергия ориентаци-

---

<sup>6</sup> Для этого можно использовать составные колонки, включающие сегменты с разными НЖФ, или наносить смесь НЖФ на один носитель.

онного взаимодействия ( $E_{op}$ ) двух молекул «1» и «2» приблизительно определяется следующим выражением:

$$E_{op} \approx -\frac{2}{3} \left( \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{r^6} \right) \cdot \frac{T}{k_B}, \quad (69)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – дипольные моменты молекул, Д;  $r$  – расстояние между центрами диполей, м;  $T$  – абсолютная температура, К;  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_B = 1,38 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1}$ .

Из этого уравнения следует, что ориентационное взаимодействие зависит от температуры, а именно, ослабевает с ее увеличением. В ГЖХ ориентационные взаимодействия вносят наибольший вклад в параметры удерживания при хроматографировании полярных веществ на полярных сорбентах. В таких случаях селективность разделения сильно зависит от температуры.

#### *Индукционные взаимодействия*

Индукционные взаимодействия возникают между полярными и неполярными молекулами. Полярная молекула, приближаясь к неполярной, наводит (индуцирует) дипольный момент. Возникает взаимодействие между постоянным и наведенным диполем. Энергия этого взаимодействия ( $E_{инд}$ ) определяется выражением

$$E_{инд} \approx \frac{\alpha_1 \cdot \mu_2^2 + \alpha_2 \cdot \mu_1^2}{r^6}, \quad (70)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – поляризуемости взаимодействующих молекул, м<sup>3</sup>;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – дипольные моменты молекул (в данном случае – постоянный индуцированный), Д.

Индукционные взаимодействия проявляются вне зависимости от температуры; их вклад в хроматографическое удерживание сравнительно невелик.

#### *Дисперсионные взаимодействия*

Дисперсионными называются взаимодействия между неполярными молекулами. Этот тип взаимодействия возникает между неполярными молекулами в результате воздействия кратковременных диполей. Образование таких кратковременных диполей (время их существования составляет порядка  $10^{-6}$  с) объясняется квантово-механической теорией возмущения [15]. Такие мгновенные диполи

постоянно с равной вероятностью меняются по величине и направлению. В результате средний дипольный момент молекулы равен нулю. Энергия дисперсионного взаимодействия ( $E_{дисп}$ ) определяется следующим уравнением:

$$E_{дисп} \approx \frac{-\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot I_1 \cdot I_2}{r^6 \cdot (I_1 + I_2)}, \quad (71)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  – потенциалы ионизации взаимодействующих молекул, эВ.

Дисперсионное взаимодействие – наиболее распространенный тип взаимодействия, не зависящий от температуры. Это взаимодействие является преобладающим при использовании неполярных НЖФ.

#### *Водородная связь*

Водородная связь (Н-связь) возникает между поляризованным атомом водорода и электроотрицательным атомом молекулы (кислород, азот). Энергия водородной связи составляет обычно 20–40 кДж×моль<sup>-1</sup>. Водородная связь вносит большой вклад в удержание содержащих поляризованный атом водорода соединений: воды, спиртов, аминов, карбоновых кислот на полярных сорбентах. В табл. 7 приведены типы взаимодействия, характерные для наиболее распространенных НЖФ.

К НЖФ, используемой в ГЖХ, предъявляется ряд требований. В частности, НЖФ должна обладать достаточно высокой селективностью, чтобы обеспечить разделение компонентов смеси, иметь достаточно низкую летучесть, чтобы количество ее на твердом носителе со временем не уменьшалось и не возрастал фон детектора, быть химически инертной и устойчивой, иметь низкую вязкость для обеспечения большой скорости внутреннего массообмена, хорошо смачивать поверхность твердого носителя.

Каждая НЖФ характеризуется температурными пределами функционирования. Минимальная рабочая температура НЖФ должна быть на 5–10 °С выше ее температуры плавления. Максимально допустимая рабочая температура (МДРТ) определяется термохимической устойчивостью. Превышение МДРТ приводит к разложению НЖФ или же уносу ее в детектор и возрастанию фонового сигнала. МДРТ для различных фаз колеблется в пределах от 40 до 350–400 °С. МДРТ некоторых НЖФ приведены в прил. 3.



## 4.2. Классификация неподвижных жидких фаз для ГЖХ

В качестве НЖФ используют практически все классы соединений, в частности, алканы, амины, амиды, простые и сложные эфиры, галогенпроизводные углеводов, нитрилы, цианиды, полиспирты, полиэфиры, полиамиды, производные сахаров, полисилоксаны (силиконы). Возникает необходимость классификации этих НФ и отыскания методик подбора НФ для конкретного анализа. В хроматографии НЖФ часто классифицируют по их *полярности*. В понятие хроматографической полярности вносится несколько иной смысл, нежели в общей химии. Различные НЖФ вследствие преобладания одного из межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, индукционных, ориентационных, донорно-акцепторных или же водородной связи) проявляют сродство по отношению к различным классам соединений. НЖФ обычно обозначают как «полярные», «неполярные», «сильнополярные» и «среднеполярные».

Предложено несколько способов количественной интерпретации «полярности» НФ. Наиболее распространенным стал способ Л. Роршнайдера (1965), основанный на предположении, что полярность колонки зависит не только от НФ, но и от анализируемого вещества. Этот способ опирается на систему индексов удерживания. Для вещества определяются ИУ на неполярной и полярной НФ в одинаковых условиях. Разность ИУ  $\Delta I = I_{\text{полярная}} - I_{\text{неполярная}}$  служит мерой полярности. В этой классификации определяются разности индексов удерживания нескольких веществ различного химического характера, каждое из которых представляет отдельный тип взаимодействия с НФ. Л. Роршнайдер выбрал в качестве эталонов бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан и пиридин. При этом  $\Delta I$  определяется по формуле

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es, \quad (72)$$

где  $x, y, z, u, s$  – характеристика степени полярности НФ; коэффициенты  $a, b, c, d, e$  соответствуют отдельным типам взаимодействия указанных веществ с неподвижной фазой.

Величина фактора  $x$  определяется как

$$x = \frac{\Delta I_{\text{бензол}}}{100}; \quad (73)$$

$$y = \frac{\Delta I_{\text{этанол}}}{100} \quad (74)$$

и т. д.

Коэффициенты  $a, b, c, d$  и  $e$  задаются по определению: для бензола  $a = 100$ ;  $b, c, d$  и  $e$  приравняются к нулю; для этанола  $b = 100$ ;  $a, c, d$  и  $e$  приравняются к нулю и т. д. Фактор  $x$  связывают с удерживанием ароматических и непредельных углеводородов, и, таким образом, он является наиболее универсальной характеристикой хроматографической полярности НФ. Фактор  $y$  характеризует «карбоксылную» селективность, фактор  $z$  – «карбонильную» и т. д.

В.О. Мак-Рейнольдс в 1970 году модифицировал концепцию Л. Роршнайдера, дополнив основной ряд стандартных соединений новыми членами и заменив три из пяти тестовых веществ более высокими гомологами. Установленный им ряд включал следующие вещества: бензол, 1-бутанол, 2-пентанон, нитропропан, пиридин, 2-метил-2-пентанол, 1-йодбутан, 2-октин, 1,4-диоксан и *цис*-гидриндан. Константы, рассчитанные по этим соединениям, дают более основательный фундамент для классификации неподвижных фаз. Взаимодействия, характерные для тестовых соединений, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Взаимодействия, характерные для тестовых соединений  
по В.О. Мак-Рейнольдсу и Л. Роршнайдеру  
(в скобках указаны тестовые соединения Л. Роршнайдера)

Обозначения	Тестовые соединения	Типы взаимодействия
$x$	Бензол	Дисперсионное (слабое протон-акцепторное)
$y$	Бутанол (этанол)	Ориентационное, водородная связь
$z$	2-Пентанон (2-бутанон)	Диполь-дипольное
$u$	Нитропропан (нитробутан)	Ориентационное, протон-акцепторное
$s$	Пиридин	Ориентационное, сильное протон-акцепторное
$h$	2-Метил-2-пентанол	—
$j$	Йодбутан	—

Обозначения	Тестовые соединения	Типы взаимодействия
<i>k</i>	2-Октин	—
<i>l</i>	1,4-Диоксан	Протон-акцепторное, но не протон-донорное
<i>m</i>	<i>цис</i> -гидриндан	Дисперсионное

В качестве дополнительной информации Мак-Рейнольдс рекомендует расчет констант *b* и *r*, где *b* — угловой коэффициент зависимости  $lgt'_R$  алканов от числа атомов углерода в их молекуле или от индекса удерживания, а величина *r* рассчитывается как отношения  $lgt'_R$  додекана и  $lgt'_R$  декана. Проведенные замены были одобрены большинством исследователей, но для характеристики новых фаз применяются редко, так как для практических целей достаточно пяти стандартных веществ. Поэтому, несмотря на ряд недостатков и серьезную критику, оба подхода используются в настоящее время одинаково часто и позволяют характеризовать и различать НФ по общей полярности и селективности к тестовым соединениям.

Таким образом, если необходимо охарактеризовать определенную НФ, определяют ИУ перечисленных стандартов на колонке с этой фазой и на сквалане при одинаковых условиях и находят их разность для каждого из соединений. Обычно должны использоваться сорбенты, содержащие 20 % НФ. Мак-Рейнольдс определял индексы удерживания при 120 °С, а Роршнайдер — при 100 °С. Мак-Рейнольдс использовал для характеристики только разности индексов удерживания  $\Delta I$  (не деля их на 100, как Роршнайдер), он описал по своей системе более 200 НЖФ.

Классификация НФ с помощью численных методов весьма важна, особенно если известен их химический состав. О новых фазах в основном публикуются ограниченные данные, что не позволяет предсказать их селективность без экспериментальной проверки совместно с другими фазами. Константы Роршнайдера и Мак-Рейнольдса пока дают наилучшую информацию о селективности НФ; особенно ценно, что эти константы имеют физический смысл: они представляют собой относительные константы сорбционного равновесия вещества на исследуемой НФ по отношению к стандартной фазе — сквалану.

Было установлено, что в соответствии с характером последовательности изменения факторов полярности Роршнайдера – Мак-Рейнольдса все используемые в настоящее время НЖФ, в том числе и жидкие кристаллы, можно разделить на 8 групп. Групповая классификация НФ на основании факторов полярности приведена в табл. 8. При этом оказывается, что подавляющее большинство широко используемых фаз относится ко II–VI группам, характеризующимся тем, что факторы  $x$  и  $z$  для них смещены относительно друг друга и констант  $y$ ,  $s$ ,  $u$ .

Таблица 8

Групповая классификация НФ на основании факторов полярности

№ группы	Порядок следования факторов полярности	Характеристика химического строения неподвижных фаз	Неподвижные фазы
I	$P_{\text{общ}} < 150$	Углеводороды и метилсиликоны	Апиезон L, сквалан
II	$y < s < z < u$	Трифторсиликоны	OV-210 (QF-1)
III	$y < z < s < u$	Полифениловые эфиры, фенилсиликоны	Пента- и гексафениловый эфиры
IV	$z < y < s < u$	Нитрилы, нитрилсиликоны	ТСЕР, XF-1150
V	$z < s < y < u$	Полиэтиленгликоли, полиэфиры	ПЭГ-20М
VI	$z < s < u < y$	Полипропиленгликоли	UCON LB-1715
VII	$s - u > 0$	Полиспирты	Диглицерин, D-сорбит
VIII	–	Жидкокристаллические азоксиэфиры	МЭАБ

Малополярные фазы I группы имеют значения факторов полярности меньше 150 и склонны к дисперсионному взаимодействию с молекулами сорбатов. Неподвижные фазы VII группы отличает от остальных положительная разность  $s - u$ . Вообще, для каждой группы фаз характерно преобладание определенного типа взаимодействия с молекулами сорбата. Фазы II группы, являясь акцепторами электронов, селективны к карбонильным соединениям. Фазы VI группы, склонные к образованию водородных связей, удержи-

вают ОН-группы. Неподвижные фазы III группы являются донорами электронов, у них минимальны значения факторов  $u$  и  $z$ . На применение данных констант всё же накладываются ограничения: они не дают информации о сравнительной активности и о форме пиков; если две НФ имеют одинаковое значение констант, эффективнее оказывается та, чья вязкость ниже; константы определяют для 20 % пропитки, а многие анализы осуществляются при более низкой концентрации, при этом сорбционная активность твердого носителя может оказывать влияние на селективность НФ; и наконец, селективность неподвижной фазы в капиллярных колонках не соответствует строго константам Мак-Рейнольдса.

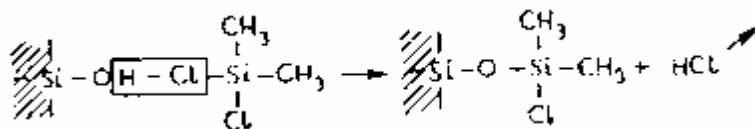
### 4.3. Твердые носители для газожидкостной хроматографии

В ГЖХ при использовании насадочных колонок исследуемые смеси разделяются на сорбенте, состоящем из *твердого пористого материала (носителя)*, покрытого тонким слоем НЖФ. Несмотря на кажущуюся на первый взгляд несколько второстепенную роль, значение твердого носителя (ТН) в ГЖХ весьма велико. Назначение ТН заключается в удерживании НЖФ и создании развитой поверхности соприкосновения между ГН и НЖФ. К твердому носителю предъявляются следующие требования: ТН должен создавать достаточно большую поверхность соприкосновения НЖФ с ГН; пленка НЖФ на поверхности ТН должна быть достаточно тонкой, для того чтобы не замедлять диффузионные процессы; ТН не должен проявлять реакционной способности по отношению к разделяемым веществам и НЖФ; ТН должен хорошо смачиваться растворителем, используемым для нанесения НЖФ; ТН должен обеспечивать необходимый процент пропитки НЖФ; ТН должен быть механически прочным, для того чтобы его частицы не разрушались при нанесении НЖФ и заполнении колонки. Ни один из известных ТН не отвечает в полной мере всем этим требованиям. Поэтому выбор твердого носителя для НЖФ определяется конкретной аналитической задачей.

В качестве материала для ТН наиболее пригоден мелкозернистый, устойчивый при температуре колонки, инертный твердый материал. Чаще всего такими материалами оказываются различные

природные *диатомиты*, графитированные сажи, кизельгур и полимерные материалы.

На поверхности многих ТН возможно наличие активных, например, силанольных групп  $-\text{SiOH}$ , что отрицательно сказывается на разделении. Возможно образование «хвостов» у пиков и даже каталитические превращения анализируемых соединений под действием ТН. Для снижения активности поверхности твердые носители модифицируют. Модификация состоит в термической обработке в присутствии специальных флюсов либо обработке химическими реагентами (кислоты, щелочи, диметилдихлорсилан, гексаметилдисилозан), дезактивирующими силанольные группы. При силанизации диметилдихлорсиланом, например, происходит связывание силанольных групп:



Твердые носители имеют специальную систему маркировки: NAW – стандартный, необработанный кислотой, AW – стандартный, промытый кислотой; ABW – стандартный, обработанный сначала кислотой, затем основанием (спиртовым раствором KOH); DMCS (DCMS) – обработанный диметилдихлорсиланом; HMDS – обработанный гексаметилдисилозаном; HP – высшего качества.

Кроме того, ТН должен иметь высокую механическую прочность, чтобы при изготовлении насадки и заполнении хроматографической колонки не происходило разрушения его частиц. Важно, чтобы используемый носитель имел частицы близкого размера (узкий ситовый состав), что необходимо для улучшения эффективности разделения.

Для целей ГЖХ наиболее пригоден твердый носитель, имеющий малую активность (изначально или после модификации), обладающий удельной поверхностью  $1-2 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ , состоящий из узких фракций в области величин зерна  $0,15-0,40 \text{ мм}$ , имеющего по возможности правильные (сферические) частицы, не изменяющие своей формы при механических воздействиях, с порами  $(0,5-1,5) \times 10^{-3} \text{ мм}$ .

#### 4.4. Газоадсорбционная хроматография

Исторически газоадсорбционная хроматография (ГАХ) начала развиваться значительно раньше ГЖХ. Некоторые вопросы динамики сорбции в противогасах, например, были изложены Н.А. Шиловым еще в 1929 году [14]. Однако в 1952 году, когда А. Джеймс и А. Мартин предложили газожидкостной вариант метода с его большим набором разнообразных неподвижных фаз, ГАХ отошла на второй план. В настоящее же время интерес к ГАХ вновь велик.

В газоадсорбционной (или газотвердофазной) хроматографии неподвижной фазой служит пористый адсорбент, обладающий большой площадью удельной поверхности. Для разделения методом ГАХ предложено большое число адсорбентов: оксид алюминия, силикагель, активированные угли, сажи, цеолиты (молекулярные сита) и другие. Основным недостатком, из-за которого ГАХ в 50-е годы отошла на второй план, является нелинейность изотерм сорбции, вызванная *энергетической неоднородностью поверхности* адсорбентов. Под энергетической неоднородностью в хроматографии понимаются различия в активности адсорбционных центров поверхности вещества. На энергетически неоднородной поверхности адсорбционные центры заполняются молекулами сорбата в порядке уменьшения их активности, т. е. в первую очередь заполняются центры адсорбции, обеспечивающие сильное взаимодействие с сорбатом, затем следуют адсорбционные центры, обеспечивающие меньшее взаимодействие. В результате в хроматографической колонке скорость перемещения полосы компонента на слое адсорбента неодинакова: молекулы, слабо связанные с центрами адсорбции, перемещаются быстрее, чем сильно связанные молекулы. На хроматограмме появляется размытый пик – пик с «хвостом». Оказалось, однако, что нелинейность изотерм адсорбции, вызванная энергетической неоднородностью поверхности сорбентов, является устранимым недостатком. В настоящее время синтезированы адсорбенты с поверхностью, характеризующейся высокой степенью однородности. Такие адсорбенты обеспечивают получение симметричных пиков на хроматограмме.

Большим достоинством адсорбентов является их высокая термическая устойчивость, что позволяет проводить разделение при тем-

пературах, значительно превышающих МДРТ для большинства неподвижных жидких фаз. Использование адсорбентов в насадочных колонках позволяет значительно снизить фоновый сигнал детектора по сравнению с фоновым сигналом при использовании жидких фаз<sup>7</sup>.

Следует отметить, что методы ГАХ и ГЖХ не конкурируют, а успешно дополняют друг друга. Основной областью применения ГЖХ является анализ органических веществ с температурами кипения 0–350 °С. ГАХ же незаменима при анализе газов (компоненты воздуха, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, оксиды азота, NH<sub>3</sub>, легкие углеводороды), сильно полярных веществ (вода, гликоли, карбоновые кислоты).

Поскольку адсорбенты представляют собой пористые тела с высокоразвитой поверхностью, их структуру принято характеризовать такими параметрами, как площадь удельной поверхности, средний диаметр и объем пор.

*Площадь удельной поверхности*, или *удельная поверхность* ( $S_{уд}$ ), – это выраженная в квадратных метрах площадь поверхности одного грамма адсорбента. Измеряется в м<sup>2</sup>×г<sup>-1</sup>. Адсорбенты для газоадсорбционной хроматографии имеют различную удельную поверхность в пределах от 5 до 1200 м<sup>2</sup>×г<sup>-1</sup>.

*Средний диаметр пор* ( $d_{cp}$ ) адсорбентов колеблется в пределах от 0,4 до 500 нм. Под *средним объемом пор* ( $V_n$ ) понимается объем всех внутренних пор одного грамма адсорбента. Средний объем пор измеряется в см<sup>3</sup>×г<sup>-1</sup>.

Если принять допущение, что все поры адсорбента имеют цилиндрическую структуру, величины  $S_{уд}$ ,  $d_{cp}$  и  $V_n$  связаны между собой следующим выражением:

$$d_{cp} = \frac{3V_n}{S_{уд}}. \quad (75)$$

Величины  $S_{уд}$ ,  $d_{cp}$  и  $V_n$  оказывают существенное влияние на параметры удерживания и размывание пиков в ГАХ. По пористости различают непористые, объемно-пористые и поверхностно-пористые адсорбенты. Непористые адсорбенты не имеют внутренних пор и, как правило, используются в тонкодисперсном состоянии. В колонку такие адсорбенты вводятся в макропорах носителя. К не-

---

<sup>7</sup> Многие силоксановые НЖФ, такие как SE-30, OV-17, СКТФТ-50, по МДРТ практически не уступают твердым сорбентам.



пористым адсорбентам относятся графитированные и неграфитированные термические сажи, аморфные адсорбенты (аэросил) и др. Объемно-пористые адсорбенты имеют пористость во всем объеме зерна. Поверхностно-пористые адсорбенты имеют пористость на определенную глубину зерна. Поверхностно-пористые адсорбенты характеризуются большей скоростью внутреннего массообмена по сравнению с объемно-пористыми.

**Силикагели.** Силикагели представляют собой высушенные гели, образующиеся из пересыщенных растворов кремниевых кислот ( $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) при  $\text{pH} > 5-6$ . Силикагели являются гидрофильными сорбентами, имеющими большую удельную поверхность ( $800 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ ). Активными центрами поверхности являются силанольные группы –  $\text{SiOH}$ , расположенные на расстоянии 0,5 нм друг от друга. Активность конкретного образца силикагеля определяется числом и активностью силанольных групп. Активность силикагелей растет с уменьшением их влажности.

Силикагели активируют при нагревании до  $150-200 \text{ }^\circ\text{C}$ . При нагревании до более высокой температуры в интервале  $200-400 \text{ }^\circ\text{C}$  активность теряется в результате образования связей  $\text{Si-O}$ , происходящего с отщеплением воды. Однако эта стадия обратима. При нагревании выше  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  площадь поверхности силикагеля необратимо уменьшается.

Активные центры взаимодействуют с полярными растворенными веществами главным образом за счет образования водородных связей и используются для разделения легких углеводов, постоянных газов. Силикагели широко применяются для анализа серо-содержащих веществ ( $\text{COS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ).

Основные типы силикагелей, используемые для хроматографии: порасилы (В, С, D, E), сферосилы (ХОА 200, ХОВ 075, ХОС 005), меркосорбы (Si-150, Si-500, Si-1000).

**Оксид алюминия.** Оксид алюминия существует в виде нескольких кристаллических форм, однако устойчивыми являются только  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется при прокаливании гидроксида алюминия до температур  $900-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – при нагревании гидроксида алюминия до температур  $600-900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удельная поверхность оксида алюминия составляет  $170-300 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ . Активность ок-

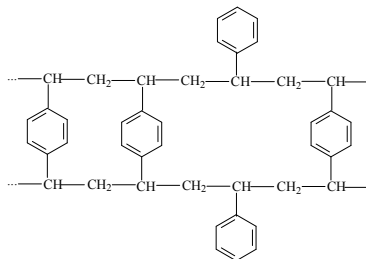
сида алюминия, как и в случае силикагеля, увеличивается с уменьшением его влажности.

Оксид алюминия используется в газовой хроматографии для разделения кислорода, азота и  $\text{CO}_2$ , а также изотопов водорода. Безводный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет большую селективность по отношению к олефиновым и ароматическим углеводородам.

**Цеолиты (молекулярные сита).** Молекулярные сита – это сорбенты, избирательно поглощающие вещества, молекулы которых не превышают определенных размеров. Такие сорбенты «отсеивают» крупные молекулы от мелких. Различают минеральные (неорганические) и органические молекулярные сита. Неорганические молекулярные сита имеют жесткую кристаллическую структуру, в которой находятся полости, соединённые между собой узкими каналами – «порами» или «окнами». Малые размеры «окон» препятствуют диффузии крупных молекул во внутренние полости сорбента. Некоторые алюмосиликаты – природные и синтетические цеолиты – характерные представители молекулярных сит этого типа.

На цеолитах  $\text{CaX}$ ,  $\text{NaX}$  и  $\text{CaA}$  можно разделять смеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ .  $\text{CO}_2$  элюируется только при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ . Молекулярное сито – цеолит  $\text{CaX}$  – используют в газовой хроматографии для отделения более тяжелых нормальных углеводородов, при некоторых температурах практически необратимо адсорбирующихся, от ароматических и разветвленных углеводородов, которые не проникают в поры цеолитов и поэтому свободно проходят по колонке.

**Пористые сополимеры.** Большое распространение в ГАХ получили пористые сополимеры на основе стирола, этилстирола и дивинилбензола (хромосорбы 101, 102, 103, 104, 105, 106, 106, 107, 108, тенаксы GR и TA, поропаки Q, N, R, S, T, полисорб-1 и полисорб-10). Пористые сополимеры имеют трехмерную структуру:



Изменяя условия синтеза (соотношение реагентов, количество и природа растворителя) можно в широких пределах менять пространственную структуру, а следовательно, и свойства адсорбентов на основе пористых сополимеров. Удельная поверхность пористых сополимеров изменяется в пределах от 20 до 800 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Одно из основных достоинств сополимеров стирола с дивинилбензолом состоит в быстром элюировании воды (между этаном и пропаном на поропаке Q, полисорбе-1, хромосорбе 102 [13]) в виде относительно симметричного пика (рис. 35). На большинстве других неподвижных жидких и твердых фаз вода выходит в виде сильно размытого пика. Точность газохроматографического определения воды на пористых полимерах лишь немного уступает точности метода К. Фишера [16], предел обнаружения на хроматографе с катарометром составляет около 10 ppm.

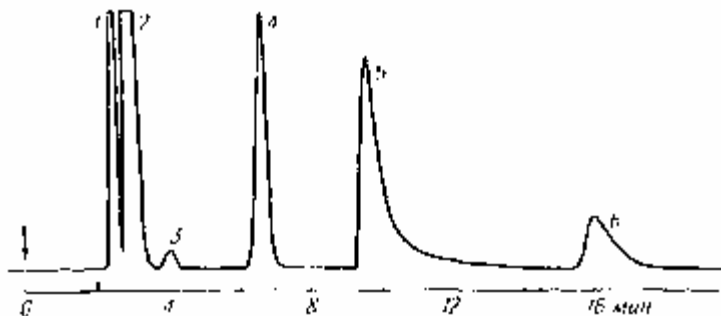


Рис. 35. Разделение углеводородов и воды на насадочной колонке 3×3300 мм с Рогорак Q при 104 °С, скорость гелия 80 мл·мин<sup>-1</sup>:  
1 –воздух; 2 – CH<sub>4</sub>; 3 – CO<sub>2</sub>; 4 – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 5 – H<sub>2</sub>O; 6 – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

**Активированные угли.** Активированный уголь (активный уголь, «карболен») – пористый сорбент, получаемый из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения: древесного угля, каменноугольного, нефтяного кокса и др.

Активированный уголь содержит большое количество пор и поэтому обладает очень развитой удельной поверхностью (500–1500 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>). Поверхность активированных углей сильно неоднород-

на. Активированные угли используются, например, для разделения оксидов азота.

**Графитированные термические сажи (ГТС).** Графитированные термические сажи являются неполярными гидрофобными сорбентами. Их получают прокаливанием термической сажи при температуре около 3000 °С в восстановительной атмосфере ( $H_2$ ). В результате такой обработки сажа освобождается от всех органических и неорганических примесей, приобретая структуру графита.

ГТС отличаются высокой однородностью поверхности, что делает их весьма предпочтительными и перспективными сорбентами для хроматографии. Удельная поверхность ГТС обычно составляет 5–10 м<sup>2</sup>×г<sup>-1</sup>. ГТС обладают высокой селективностью при разделении изомеров (*цис*- и *транс*-изомеров, изомеров положения) и соединений, отличающихся по геометрической структуре.

**Углеродные наночастицы.** В качестве адсорбентов для ГАХ используются наночастицы. Описано использование наноалмазов, фуллеренов  $C_{60}$ , нанотрубок, фуллерена, заключенного в нанотрубки, нанотканей, кольцевых нанотрубок и др. Углеродные наночастицы используются для разделения ароматических углеводов, алкенов и полиядерных ароматических соединений.

## 5. ЗАДАЧИ

### 5.1. Характеристики колонки, эффективность [17]

**Задача 1.** *n*-Пропилацетат элюируется гелием с объемной скоростью потока  $34,3 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Длина колонки 2 м, заполнена 6,0 г хроматона (размер частиц  $0,125\text{--}0,160 \text{ мкм}$ ), смоченного 10 % динонилфталата. Температура колонки  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , скорость движения ленты самописца  $400 \text{ мм}\cdot\text{час}^{-1}$ . Из полученной хроматограммы следует, что расстояние удерживания  $142,2 \text{ мм}$ , а ширина на полувысоте  $8,2 \text{ мм}$ . Расстояние удерживания несорбируемого вещества  $22 \text{ мм}$ . Рассчитайте число ТТ, ВЭТТ и ПВЭТТ для зоны *n*-пропилацетата.

**Задача 2.** Постройте кривую зависимости размывания зоны *n*-пропилацетата от скорости потока. ГН – гелий, колонка длиной 2 м заполнена хроматоном массой 6,0 г с 10 % динонилфталата, температура колонки  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Необходимые данные приведены в табл. 9. Определите коэффициенты *A*, *B* и *C* в уравнении кривой Ван-Деемтера и рассчитайте минимальную ВЭТТ.

**Задача 3.** Какую минимальную длину должна иметь колонка, характеристика которой представлена кривой Ван-Деемтера в задаче 2, если ее эффективность 1200 ТТ? При какой линейной скорости подвижной фазы будут достигнуты такие значения?

**Задача 4.** Какова должна быть длина колонки, характеристика которой представлена кривой Ван-Деемтера в задаче 2, если эффективность этой колонки соответствует 1500 ТТ при объемной скорости потока  $50 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ?

**Задача 5.** Рассчитайте критерий разделения  $R_s$  пиков двух веществ, если первый из них имеет максимум удерживания на расстоянии от точки ввода  $18,5 \text{ см}$ , а второй – на расстоянии  $20,5 \text{ см}$ . Ширина первого пика у основания  $1,45 \text{ см}$ , второго –  $1,60 \text{ см}$ .

## Данные для решения задачи 2

$F_C$ , мл×мин <sup>-1</sup>	$d_R$ , см	$\mu_{0,5}$ , см	$d_M$ , см	$s$ , см×мин <sup>-1</sup>
13,6	13,6	0,92	2,10	2
16,4	11,9	0,78	1,83	2
21,2	9,8	0,60	1,5	2
32,6	14,2	0,825	2,20	4
34,4	15,3	0,90	2,32	4
40,6	12,8	0,77	1,94	4
52,1	10,9	0,67	1,64	4
61,3	9,83	0,65	1,49	4
73,5	8,96	0,62	1,36	4
83,3	16,4	1,21	2,50	8
97,5	14,0	1,08	2,14	8
106	12,9	1,045	1,96	8

**Задача 6.** Определите длину колонки, на которой критерий разделения двух веществ был бы равен 1,00. Максимум пика первого вещества находится на расстоянии 18,5 см, а второго – 20,5 см от старта на хроматограмме. Ширина первого пика у основания 1,45 см, а второго – 1,60 см. Первоначальная длина колонки 200 см, а расстояние удерживания несорбирующегося вещества от точки ввода 1,2 см.

## 5.2. Хроматографические детекторы. Количественный анализ

**Задача 7.** Рассчитайте молярный отклик ПИД по октану и его относительный молярный отклик по октану относительно декана. Площадь пика октана составляет  $92,4 \text{ мм}^2$ , площадь пика декана составляет  $142,2 \text{ мм}^2$ . На данном приборе площадь  $1 \text{ мм}^2$  соответствовала  $2,22 \times 10^{-11} \text{ С (Кл}\times\text{мм}^{-2})$ , и усилитель имел чувствительность 100 (диапазон самописца  $1 \times 10^{-10} \text{ А}$ , скорость движения ленты самописца  $s = 10 \text{ мм}\times\text{мин}^{-1}$ ). Количество октана в пробе равно  $1,42 \times 10^{-9}$  моль, а количество декана равно  $1,74 \times 10^{-9}$  моль.

**Задача 8.** Определите минимально детектируемую массовую скорость потока фосфора для ПИД с щелочным металлом, если минимально детектируемая массовая скорость потока этиона  $6,1 \times 10^{-13} \text{ г}\times\text{с}^{-1}$ . Содержание фосфора в молекуле этиона 16,3 %.

**Задача 9.** Рассчитайте ЛДД ПИД на октан. Для введенного количества, равного  $2 \times 10^{-4} \text{ г}$ , отклик составляет  $3,30 \times 10^{-6} \text{ Кл}$ , для количества  $4 \times 10^{-4} \text{ г} - 5,90 \times 10^{-6} \text{ Кл}$ , для  $1 \times 10^{-11} \text{ г} - 1,68 \times 10^{-13} \text{ Кл}$  (соответствующая минимально детектируемая массовая скорость потока  $1 \times 10^{-12} \text{ г}\times\text{с}^{-1}$ ).

**Решение.** Численно линейный динамический диапазон можно выразить как отношение количества компонента, который соответствует верхней границе линейности, к количеству этого компонента, соответствующему нижней границе линейности:  $(2 \times 10^{-4}) / (1 \times 10^{-11}) = 2 \times 10^7$ . Молярный отклик для такого количества составляет  $1,92 \text{ Кл}\times\text{моль}^{-1} \pm 5 \%$ . Для количества, равного  $4 \times 10^{-4}$ , молярный отклик составляет  $1,68 \text{ Кл}\times\text{моль}^{-1}$ ; следовательно, отклонение больше 5 %.

**Задача 10.** На газовом хроматографе с ПИД с использованием метода внутреннего стандарта в крови был определен этанол. Рассчитайте его массовую концентрацию. В качестве внутреннего стандарта используется метилэтилкетон. Величину отношения  $f_i^n / f_{si}^n$  определим анализом модельной смеси с известными концентрациями веществ  $i$  и  $s$ , например анализом водных растворов этанола и метилэтилкетона одинаковых концентраций, равных  $2 \text{ мг}\times\text{мл}^{-1}$ , по-

лучим значения  $Q_i = 401 \text{ мм}^2$ ,  $Q_s = 859 \text{ мм}^2$ , тогда  $f_i^n/f_{si}^n = 2,142$ . Собственно анализом крови получены следующие данные: объем крови 1 мл, объем водного раствора метилэтилкетона с концентрацией  $1,014 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$  равен 1 мл,  $Q_i = 425 \text{ мм}^2$ ,  $Q_s = 615 \text{ мм}^2$ .

**Задача 11.** Методом газовой хроматографии идентифицирован пик пропана в пропан-бутановой смеси на приборе с ДТП, ГН – гелий. Рассчитайте массовую долю пропана методом внутренней нормализации, учитывая, что площади пиков этана, пропана, изо-бутана, бутана, изо-пентана, пентана составили 24, 1520, 336, 1280, 125 и  $18 \text{ мм}^2$  соответственно. Поправочные коэффициенты чувствительности для ДТП приведены в прил. 5.

**Задача 12.** Содержание азота в воздухе составляет 78,08 об. %. Пятью хроматографическими измерениями было получено содержание азота (об. %): 78,04; 78,05; 78,07; 78,09; 78,09. Выполните статистическую обработку результатов анализа.



## Использованная литература

1. ГОСТ 17567–81. Хроматография газовая. Термины и определения. 1981. – 13 с.
2. Яшин, Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. – М. : Транслит, 2009. – 528 с.
3. Сенченкова, Е.М. М.С. Цвет – создатель хроматографии. – М. : Янус-К, 1997. – 440 с.
4. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский [и др.]. – М. : Химия, 1993. – 464 с.
5. ГОСТ 10679–76. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава. 1977. – 35 с.
6. Гольберт, К.А. Курс газовой хроматографии / К.А. Гольперт, М.С. Вигдергауз. – М. : Химия, 1974. – 376 с.
7. Онучак, Л.А. Номенклатура в хроматографии. Основные понятия. Терминология. Термодинамические характеристики сорбционного процесса / Л.А. Онучак, А.В. Буланова, Ю.И. Арутюнов. – Самара : Самарский ун-т, 1999. – 35 с.
8. Столяров, Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. –Л. : Химия, 1978. –288 с.
9. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов [и др.]. – М. : Высш. шк., 2002. –Кн. 1. – 949 с.
10. Мак-Нейр, Г. Введение в газовую хроматографию / Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. – М. : Химия, 1970. – 277 с.
11. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М. : Бинوم: Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
12. Вигдергауз, М.С. Метрология количественных хроматографических измерений / М.С. Вигдергауз. – Куйбышев : Куйб. госуниверситет, 1989. – 44 с.
13. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии : практ. руководство / Ю.А. Золотов. –М. : Высш. шк., 2001. – 463 с.
14. Вяхирев, Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. – М. : Высш. шк., 1975. – 302 с.
15. Эткинс, П. Физическая химия : в 2 т. / П. Эткинс. – М. : Мир, 1980. – Т. 2. – 584 с.

16. Сакодынский, К.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К.И. Сакодынский, Л.И. Панина. – М. : Наука, 1977. – 168 с.
17. Крейчи, М. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии / М. Крейчи, Я. Паюрек, Р. Комерс. – М. : Мир, 1993. – 208 с.

### **Рекомендуемая литература**

1. Гольберт, К.А. Введение в газовую хроматографию / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – М. : Химия, 1990. – 352 с.
2. Царев, Н.И. Практическая газовая хроматография / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. – Барнаул : Изд-во Алтайского гос. ун-та, 2000. – 156 с.
3. МакНейр, Г. Введение в газовую хроматографию / Г. МакНейр, Э. Бонелли. – М. : Мир, 1970. – 278 с.
4. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский [и др.]. – М. : Химия, 1993. – 464 с.
5. Яшин, Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. – М. : Транслит, 2009. – 528 с.

**Таблица Стьюдента – Фишера:**  
**критерий  $t_{\alpha}$  в зависимости от  $(n - 1)$  и  $\alpha$**

$n - 1 \backslash \alpha$	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
2	3,078	6,314	12,706	63,657	636,619
3	1,886	2,920	4,303	9,925	31,598
4	1,638	2,353	3,182	5,841	12,941
5	1,533	2,132	2,776	4,604	8,610
6	1,476	2,015	2,571	4,032	6,859
7	1,440	1,943	2,447	3,707	5,959
8	1,415	1,895	2,365	3,499	5,405
9	1,397	1,860	2,306	3,355	5,041
10	1,383	1,833	2,262	3,250	4,781
11	1,372	1,812	2,228	3,169	4,587
12	1,363	1,796	2,201	3,106	4,487
13	1,356	1,782	2,179	3,055	4,318
14	1,350	1,771	2,160	3,012	4,221
15	1,345	1,761	2,145	2,997	4,140
16	1,341	1,753	2,131	2,947	4,073
17	1,337	1,746	2,120	2,921	4,015
18	1,333	1,740	2,110	2,898	3,965
19	1,330	1,734	2,103	2,878	3,992
20	1,328	1,729	2,093	2,861	3,883

**Таблица значений  $F$  для доверительной вероятности  $P = 0,95$   
(уровень значимости  $p = 0,05$ )**

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	245,95
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,43
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,72
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,62
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,53
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,46
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40

*Примечание.* Число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей – в вертикальном.

*Характеристики НЖФ для ГЖХ*

№ п/п	Торговое название, аббревиатура	Химическое название	Температурные пределы, °С		Применение
			min	max	
1	Апиезон L	Углеводороды с М от 15000	50	250–300	Универсальная НЖФ
2	SE-30	Метилсилико- новый эласто- мер	0–50	300–350	Универсальная НЖФ
3	OV-101	То же	0–20	300–325	Применение ана- логично SE-30
4	OV-17	Фенил(50 %)- метилсилико- новое масло	0–20	350–375	НФ универсаль- ного назначения, в частности, для разделения тер- пенов, стероидов, сложных эфиров
5	ПМФС-4	То же	0–20	250	Аналог OV-17 с более низкой молекулярной массой
6	Сквалан	$C_{30}H_{62}$	20	150	Для разделения неполярных со- единений
7	Вазелиновое масло	Смесь парафинов	Ком- натная	40–75	Для разделения углеводородов $C_3$ – $C_6$
8	Дибутират триэтиленгли- коля (ТЭГНМ)	–	Ком- натная	60	Для разделения предельных, эти- леновых и диено- вых углеводоро- дов $C_3$ – $C_6$
9	Трибутилфос- фат (ТБФ)	–	Ком- натная	50–75	Для разделения предельных, эти- леновых, ацетиле- новых и диеновых углеводородов $C_3$ – $C_6$
10	Трикрезил- фосфат (ТКФ)	–	20	120–160	Для разделения кислородсодержа- щих соединений

№ п/п	Торговое название, аббревиатура	Химическое название	Температурные пределы, °С		Применение
			min	max	
11	Диоктилфта- лат (ДОФ)	–	20	100	Для разделения легких углеводо- родов, спиртов, простых и слож- ных эфиров
12	Динонилфта- лат (ДОФ)	–	20	150	Применение ана- логично ДОФ
13	Tween-60	Полиоксиэти- ленсорбитан- моностеарат	0–20	150–160	Для разделения кислородсодержа- щих соединений
14	Полиэтилен- гликоль-ади- пинат (ПЭГА)	–	20	190–210	Универсальная НЖФ
15	Reoplex-400	Полипропилен- гликоль-ади- пинат	20	220	Универсальная НЖФ
16	ПЭГ-400 (Carbowax 400)	Полиэтилен- гликоль с молекулярной массой 380–420	10–20	100–125	НФ для разде- ления полярных соединений

**Индексы удерживания некоторых веществ на колонках  
с SE-30 и Carbowax 20M (ПЭГ-20M)**

Соединение	ИУ на	
	SE-30	Carbowax 20M
Диметиловый эфир	350	524
Диэтиловый эфир	362	590
Ацетальдегид	373	690
Пропиональдегид	381	734
Метанол	485	920
Фуран	500	786
Изомасляный альдегид	500	800
Этиловый спирт	500	940
Пропанол-2	500	884
Пропилметиловый эфир	512	644
2-Метилпропанол-2	512	830
Метилацетат	513	813
Этилформиат	530	806
Ацетон	530	810
Пропанол-1	535	1042
Метилвинилкетон	550	995
Масляный альдегид	550	865
Винилацетат	562	878
Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	563	688
Диэтиловый эфир	572	590
<i>изо</i> -Пропилформиат	573	838
2,3-бутандион (диацетил)	575	963
Бутанон-2	579	908
Аллилэтиловый эфир	586	767
Аллилформиат	586	957
Диизопропиловый эфир	590	649
<i>втор</i> -Бутанол	591	975
Этилацетат	595	872
Пропилформиат	606	907
Метилпропионат	611	896
2-Метилфуран	614	866
Метилбутиловый эфир	615	755
2-Метилпропанол	616	1054
3-Метилфуран	620	877

Соединение	ИУ на	
	SE-30	Carbowax 20M
Метилакрилат	625	938
Уксусная кислота	630	1500
<i>трет</i> -Амиловый спирт	631	987
Тетрагидрофуран	636	898
Бут-3-ен-1-ол	638	1137
<i>изо</i> -Пропилацетат	645	883
<i>изо</i> -Валеральдегид	649	937
Бут-2-ен-1-ол	650	1193
Тиофен	650	1035
Винилпропионат	650	960
1,1-Диметоксипропан	650	880
Бутанол-1	655	1141
<i>изо</i> -Бутилмеркаптан	660	880
2-Метилбутаналь	655	960
3-Метилбутанол-2	671	1052
Метилпропилкетон	672	969
Метилизобутират	673	913
Пентен-1-ол-3	673	1133
<i>изо</i> -Бутилформиат	673	955
2-Метилтетрагидрофуран	674	951
Аллилацетат	675	1010
<i>трет</i> -Бутилацетат	676	893
Дипропиловый эфир	676	766
Циклогексан	677	765
Метилпируват	680	1217
Этилакрилат	681	980
2,3-Пентандион	681	1044
Диэтилкетон	681	980
Пиридин	685	1180
Пентанол-2	685	1091
Тетрагидропиран	690	930
Диэтилсульфид	690	904
Этилпропионат	691	944
Валеральдегид	694	1002
2-Этилфуран	694	951
Пропилацетат	694	962
Пинаколон	695	960
Бутилформиат	696	996
2,5-Диметилфуран	697	951
Метилметакрилат	699	1008
3,4-Дигидропиран	705	982
Метилбутират	705	975
Пропионовая кислота	710	1573
1,1-Диэтоксиэтан (ацеталь)	710	880



Соединение	ИУ на	
	SE-30	Carbowax 20M
Тиазол	715	1246
N-Метилпиррол	715	1139
<i>изо</i> -Амиловый спирт	719	1184
2-Метилбутанол	721	1183
Метилизобутилкетон	725	1000
Диметилдисульфид	730	1081
<i>изо</i> -Пропилпропионат	738	950
Пиразин	739	1194
2,3-Бутиленгликоль формаль	740	1037
Метилкротонат	745	1100
Винилбутират	745	1045
<i>втор</i> -Бутилацетат	746	982
Этилизобутират	746	956
Метилизобутил карбинол	748	1142
2,3-Левобутиленгликоль	749	1530
Пиперидин	750	1042
1,3-Пропиленгликоль	750	1561
4-Метилпентанол-3	755	1054
Амиловый спирт	756	1240
<i>изо</i> -Масляная кислота	756	1240
3-Метилпентанол-3	757	1080
<i>изо</i> -Бутилацетат	758	1000
4-Метилпентанол-2	758	1124
2,3-Мезо-бутиленгликоль	759	1570
2-Метилпентаналь	760	1060
Паральдегид	763	1069
Метилизовалерат	764	1008
Метил-2-метилбутират	765	1000
Этилпропилкетон	767	1055
1,1-Диметоксибутан	770	969
Гексен-1-ол-3	770	1225
Метилбутилкетон	772	1070
2-Метилтиофен	775	1123
<i>изо</i> -Амилформиат	755	1123
2-метилтетрагидрофуранон-3	755	—
Этилпивалат	776	947
Аллилпропионат	777	1090
1,3-Бутиленгликоль	777	1128
1,3-Бутиленгликоль формаль	777	1128
3,4-Гександион	777	1123
2-Метилтиазол	780	1256
Пропилбутиловый эфир	780	870
Гексаналь	780	1084
<i>изо</i> -Бутилакрилат	781	1107

Соединение	ИУ на	
	SE-30	Carbowax 20M
2-Пропилфуран	782	1033
Диизопропилкетон	783	1007
Этилбутират	784	1024
Пропилпропионат	785	1023
Гексанол-2	785	1191
Этилпируват	785	1252
1,3-Бутиленгликоль ацеталь	786	1072
Гексиангелат	788	1621
2-Метил-5-этилфуран	791	1024
Бутилацетат	793	1057
2-Метилпентанол-2	797	1160
3-Метилпентанол-2	797	1160
Октен-1	797	830
Этиллактат	798	1338
Масляная кислота	800	1653
4-Метилтиазол	800	1263
Тетрагидротиофен	801	1130
Метилмеркаптоацетат	802	1346
Циклопентанон	802	1238
Фурфурол	802	1482
Циклопентанол	805	1283
2-Метилпиразин	805	1076
Метилвалерат	806	1076
Амилформиат	810	1107
2,3-Пентандиол	810	1553
<i>изо</i> -Пропилпивалат	810	956
Этилхлорацетат	810	1281
Октен-2	811	880
Бут-3-ен-2-ол	811	1022
2-Метилпент-2-еналь	812	1080
Бутилметилсульфид	813	1043
2,3-Гептандион	816	1138
Аллилизобутират	820	1090
Этилкротонат	823	1161
Метилгексиловый эфир	824	960
<i>изо</i> -Пропилбутират	825	1193
<i>цис</i> -Гексен-2-аль	825	1193
Метилизоамилкетон	825	1100
<i>втор</i> -Бутилэтил-формаль	826	992
2,4-Диметилпентанол-3	828	1157
1,4-Бутиленгликоль	829	1176
1,4-Бутиленгликоль формаль	829	1176

Соединение	ИУ на	
	SE-30	Carbowax 20M
2,4,5-Триметилоксазол	829	1179
1,1-Диэтокси-2-метилпропан	830	1000
<i>транс</i> -Гексен-2-аль	832	1207
Фурфуриловый спирт	834	1620
$\gamma$ -Бутиролактон	835	1640
2-Метилпентанол-1	837	1199
Этил-2-метилбутират	838	1049
4-Метилпентанол-1	838	1202
Этил-2-метилбутират	838	1049
4-Метилпентанол-1	838	1202
Метилсульфоксид	840	1554
Этилизовалерат	840	1060
<i>транс</i> -Гексен-3-ол-1	842	1343
Пропилизобутират	842	1044
Пинакол	843	—
<i>цис</i> -Гексен-3-ол-1	847	1351
2-Метилфурантиол-3	849	—
<i>транс</i> -Гексен-2-ол-1	849	—
Метилтиглат	850	1188
<i>изо</i> -Бутилпропионат	852	1071
3-Метилпентанол-1	852	1227
<i>м</i> -Ксилол	853	1147
Дипропилкетон	854	1375
<i>цис</i> -Гексен-2-ол-1	854	1375
Диаллилсульфид	854	1150
<i>изо</i> -Валериановая кислота	856	1678
Гексанол	858	1343
<i>п</i> -Ксилол	860	1140
<i>изо</i> -Амилацетат	860	1110
Аллилизотиоцианат	860	1345
2-Этилтиофен	861	1179
2-Метилбутилацетат	862	1114
Пропилпивалат	863	1028
2,5-Диметилтиофен	866	1161
3-Этилпентанол-3	866	1183
Аллилбутират	867	1161
1,1-Диметоксипентан	868	1057
Гептен-1-ол-3	868	1322
$\delta$ -Фенхен	869	—
Этилбутилкетон	869	1155
Этилбутилкетон	869	1271

Соединение	ИУ на	
	SE-30	Carbowax 20M
2,4-Диметилтиазол	869	1172
Метиламилкетон	872	1172
Метиональ	874	—
2,2-Диметилпентанол	874	1405
Циклогексанон	875	1306
Дибутиловый эфир	876	965
2-Этилтиазол	879	1300
Гептан-4-ол	879	1250
Циклогексанол	880	1375
1,1-Диэтоксипутан	880	1375
Меркаптопентанон	880	—
Пропилбутират	881	1107
Гептаналь	883	1186
2-Бутилфуран	883	1130
Сантен	883	1018
<i>изо</i> -Пропилизвалерат	883	1034
Тетрагидрофурфуриловый спирт	884	1494
<i>о</i> -ксилол	884	1191
Этилвалерат	884	1124
Циклофенхен	886	946
Гептанол-2	888	1284
Диметилтиофен	888	—
Бутилпропионат	889	1130
Фурфурилмеркаптан	890	—
Бутилакрилат	892	1189
Бутилмеркаптан	892	944
2-Ацетилфуран	892	1491
Этилбутилсульфид	893	1090
Ацетонилацетон	893	1090
2,6-Диметилпиразин	894	1500
Амилацетат	895	1161
Диметилмалонат	896	1472
Пропиллактат	897	1414
$\beta$ -Туйен	900	—
Анизол	900	1372
Ахиллен (сантолинатриен)	900	—
2,5-Диметил-4-этилоксазол	900	1231
Пренилацетат	900	1243
2,3-Диметилпиразин	900	1330
Валериановая кислота	900	1763
<i>изо</i> -Бутилизобутират	900	1084

**Относительные поправочные коэффициенты чувствительности  
детектора по теплопроводности (К) для некоторых  
углеводородов (ГН – гелий)**

Вещество	К	Вещество	К
Этан	0,87	2,2-Диметилпропан	1,06
Этилен	0,86	Бутен-1	1,02
Пропан	1,00	<i>изо</i> -Бутилен	1,00
Пропилен	0,96	<i>транс</i> -Бутилен-2	0,97
<i>n</i> -Бутан	1,00	<i>цис</i> -Бутилен-2	0,95
<i>изо</i> -Бутан	1,04	<i>изо</i> -Пентан	1,04
3-Метилбутилен-1	1,04	<i>цис</i> -Пентен-2	1,04
3-Метилбутилен-1	1,01	2-Метилбутен-2	1,04
<i>Н</i> -пентан	1,04	2,3-Диметилбутан	1,09
2-Метилбутен-1	1,04	2-Метилпентан	1,05
<i>транс</i> -Пентен-2	0,99	3-Метилпентан	1,07
2,2-Диметилбутен	1,09	Циклопентан	1,06