

# BASIC GAS CHROMATOGRAPHY

BY

H M. McNAIR

&

E J BONELLI

CONSOLIDATED PRINTERS

OAKLAND, CALIFORNIA

1967



Краткий учебник по основам газовой хроматографии. Его назначение — служить руководством для специалистов-практиков — обуславливает содержание книги. Даны определения важнейших понятий, описаны все необходимые узлы аппаратуры и манипуляции с ними. Теория изложена кратко и элементарно, причем выбраны только те ее положения, которые важны для практики. Основное внимание уделено технике работы. Большую практическую ценность представляет подробная таблица возможных неполадок хроматографической аппаратуры, методов их распознавания и устранения.

Книга предназначена для работников заводских лабораторий и научно-исследовательских институтов; особенно ее следует рекомендовать молодым специалистам.

*Редакция литературы по химии*

Инд.  $\frac{2-5-4}{75-70}$

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Быстрое внедрение хроматографии в различные области науки и техники требует ознакомления широкого круга исследователей различных специальностей и заводских работников с основами ее теории и практики применения.

Эта задача является весьма сложной, так как круг необходимых сведений охватывает многие вопросы теории равновесия растворов — пар, массопередачи, разделения смесей и принципов работы разнообразных детектирующих устройств.

Несмотря на наличие большого числа монографий и книг по хроматографии, отсутствует руководство, которое бы в достаточно элементарной форме вводило специалиста в круг совершенно необходимых знаний. Таким руководством является предлагаемая вниманию читателей книга.

Основанием для написания книги является цикл лекций, ежегодно читаемый специалистами фирмы «Varian Astogaph» для заказчиков их аппаратуры.

Авторам книги удалось сохранить достаточно высокий научный уровень изложения, несмотря на популярный характер книги, предназначенной для широкого круга читателей, которые не имеют специальной подготовки.

Весьма важным достоинством являются описание приемов работы, анализ возможностей аппаратуры, а также способов обнаружения неисправностей и т. п.

В книге отражены последние достижения в области конструирования хроматографической аппаратуры, и в частности детекторов.

К сожалению, в ряде случаев авторы не смогли избежать некоторых досадных неточностей. Не изменяя по воз-

возможности содержания текста, мы в примечаниях обратили на них внимание читателя.

В книге совершенно не отражены работы советских авторов в области хроматографии. Между тем широкую известность получили такие исследования, как хроматографическое изучение каталитических процессов учеными школы С. З. Рогинского, исследования методов адсорбционной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии, проводимые под руководством А. В. Киселева и В. Л. Тальрозе соответственно, а также многие другие работы.

В кратких примечаниях мы дополнили изложение некоторых вопросов теории и практики хроматографии, получивших недостаточное отражение в книге. Кроме того, мы обратили внимание читателей на некоторые работы советских ученых и привели список литературы по хроматографии, выпущенной на русском языке.

Мы надеемся, что эта книга будет хорошо принята советским читателем.

*А. А. Жуховицкий*  
*И. А. Ревельский*

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

Главная цель этой книги — познакомить читателя с основными аспектами газовой хроматографии, изложить содержание метода в простой и доступной для понимания форме. Кроме того, в книге приведено много полезных справочных данных, таких, как калибровочные коэффициенты для различных детекторов, сведения о химическом строении жидких фаз, рекомендации по нанесению жидких фаз и наполнению колонок.

Полное, исчерпывающее описание предмета не являлось нашей целью; мы стремились дать основы для понимания предмета и пользования соответствующей литературой с тем, чтобы читатель при желании мог продолжить свое образование.

По нашему мнению, основным достоинством метода газовой хроматографии является его простота, и мы надеемся, что настоящая книга подтвердит это и вызовет интерес к данному методу у еще большего числа людей.

Эта книга написана на основе курса лекций по газовой хроматографии, организуемых фирмой «Varian Aerograph» в разных странах мира. Первое издание книги вышло в свет в 1965 г. Второе издание (1966 г.) было расширено за счет включения большего числа литературных ссылок и справочного материала, такого, как о строении жидких фаз и их максимальных рабочих температурах. В связи с многочисленными запросами книга была выпущена большим тиражом. Впоследствии спрос на книгу настолько возрос, что понадобился выпуск третьего издания. В новом издании расширена глава, посвященная теории и детекторам; переработана глава о количественном анализе с тем, чтобы включить материал о статистической обработке данных и о методах интегрирования. Кроме того, имеется но-

вая глава с описанием лабораторных работ, благодаря чему книга может найти применение в учебных заведениях.

Мы хотели бы выразить признательность сотрудникам фирмы «Varian Aerograph» за полезные советы и те данные, которые они нам предоставили. Большая часть экспериментальной работы, необходимой для написания этой книги, была проведена в исследовательской и прикладной лабораториях фирмы «Varian Aerograph».

Февраль, 1967 г.

*Г. Мак-Нейр  
Э. Бонелли*

## I. ВВЕДЕНИЕ

---

### А. Определение понятия газовой хроматографии

*Газовая хроматография* — метод разделения летучих соединений, основанный на распределении вещества между двумя фазами; одна из этих фаз является неподвижной, с большой поверхностью, а другая — газ, протекающий через неподвижную фазу.

Если неподвижная фаза твердая, то мы говорим о *газоадсорбционной хроматографии*. Разделение в этом случае определяется адсорбционными свойствами наполнителя колонки по отношению к разделяемым соединениям, преимущественно газам. Наиболее употребляемые наполнители — силикагель, молекулярные сита, активированный уголь.

Если неподвижная фаза — жидкость, то мы говорим о *газо-жидкостной хроматографии*. В этом случае жидкая фаза распределяется в виде тонкой пленки на поверхности инертного твердого носителя и основой разделения служит распределение вещества пробы между пленкой жидкости и газовой фазой. Широкий выбор жидких фаз с рабочими температурами до  $400^{\circ}$  делает этот метод наиболее гибким и селективным видом газовой хроматографии. Он применяется для [redacted]. В дальнейшем [redacted] жидкости [redacted]

### Б. история развития метода хроматографии

Впервые хроматография была применена Рамзесем [1] в 1905 г. для разделения смесей газов и паров\*. В этих пер-

---

\* Первая работа по хроматографии была опубликована русским ученым М. Цветом в 1903 г. [6]. — *Прим. ред.*



вых экспериментах использовалась селективная адсорбция и десорбция на твердых адсорбентах, таких, как активированный уголь. В следующем году Цвет [2] получил на хроматографической колонке отдельные цветные полосы растительных пигментов, в связи с этим он и ввел термин «хроматография» (что значит «запись цвета»), который, однако, не вполне соответствует описываемым методам.

Следуя предложению Мартина и Синджа [3], которым за создание метода бумажной хроматографии впоследствии была присуждена Нобелевская премия, Джеймс и Мартин в 1952 г. ввели метод газо-жидкостной хроматографии [4, 5]. Чувствительность, скорость, точность и простота этого метода привели к феноменальному прогрессу при разделении, идентификации и определении летучих соединений. В настоящее время опубликовано около 14 000 статей по газовой хроматографии и в среднем число их увеличивается ежегодно на 1800—2000.

По приблизительным подсчетам в настоящее время в эксплуатации находится около 50 000 хроматографов.

## В. Аппаратура

Газовый хроматограф (рис. 1) состоит из следующих основных частей:

- 1) баллон с газом-носителем;
- 2) регулятор расхода;
- 3) испаритель (место ввода пробы);
- 4) колонка (термостатированная);
- 5) детектор (с соответствующим электронным устройством).

термостатированная колонка и детектора. более подробно все эти устройства описаны в

## Г. Содержание метода

В газо-жидкостной хроматографии компоненты разделяемой смеси перемещаются по колонке с потоком инертного газа (*газа-носителя*). Разделяемая смесь распределяется между газом-носителем и нелетучим растворителем

(неподвижной жидкой фазой), нанесенным на инертный твердый материал (твердый носитель) определенного зернения. Компоненты смеси в соответствии со своими коэффициентами распределения селективно удерживаются неподвижной фазой до тех пор, пока не образуют отдельных полос (т. е. зон) в газе-носителе. Эти полосы, соответствующие отдельным компонентам, выносятся из колонки с потоком газа-носителя и регистрируются детектором в виде сигналов, зависящих от времени.

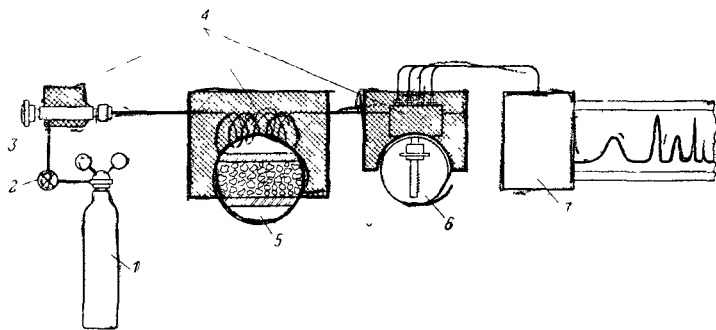


Рис. 1. Схема устройства газового хроматографа.

1 — газ-носитель; 2 — регулятор расхода; 3 — место ввода пробы; 4 — термостаты; 5 — колонка; 6 — детектор; 7 — самописец.

Преимущества такого метода заключаются в следующем:

1) колонка непрерывно регенерируется газом-носителем;

2) обычно компоненты смесей не взаимодействуют и смешиваются только с инертным газом-носителем, что облегчает их выделение и регистрацию;

3) время анализа невелико.

Недостатком же является то, что компоненты, сильно удерживаемые на данной колонке, выходят из нее очень медленно или иногда не выходят совсем. Это затруднение может быть преодолено при использовании программированного изменения температуры колонки, что позволяет

уменьшить время элюирования компонента. *Программирование температуры* представляет собой повышение температуры колонки во время анализа с целью ускорения и обеспечения большей гибкости анализа. Этот метод подробно рассматривается в гл. X.

#### Д. Запись показаний хроматографа

При использовании самописца с диаграммной лентой запись результатов хроматографического анализа называется *хроматограммой*. Обычно на оси абсцисс регистрируют

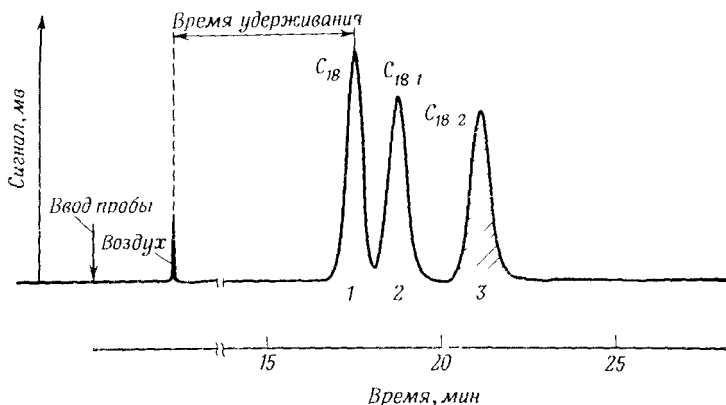


Рис 2. Типичная хроматограмма.

1 — пик эфира стеариновой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ; 2 — пик эфира олеиновой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ; 3 — пик эфира линолевой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .

Указано исправленное время удерживания.

Сигнал детектора в милливольт. Типичная хроматограмма сложной смеси приведена на рис. 2.

#### Е. Характеристики метода газовой хроматографии

Обсуждение этого метода проведено на примере хроматограммы, приведенной на рис. 2.

### 1. Скорость процесса

Время всего анализа, соответствующего типичной хроматограмме, представленной на рис. 2, составляет около 23 мин. Применение газа в качестве подвижной фазы обладает тем преимуществом, что между неподвижной и подвижной фазами быстро устанавливается равновесие, благодаря чему возможно использование больших скоростей газа-носителя. Имеются сообщения о разделении некоторых смесей за секунды, однако чаще всего продолжительность анализа в газо-жидкостной хроматографии измеряется минутами. В отдельных случаях, при разделении препаративных количеств или сложных смесей с широким диапазоном температур кипения компонентов, может потребоваться время порядка нескольких часов.

### 2. Разделение

Пикам  $C_{18}$ ,  $C_{18-1}$  и  $C_{18-2}$  соответствуют метиловые эфиры стеариновой, олеиновой и линолевой кислот. Разделить эти соединения другими методами либо чрезвычайно трудно, либо вообще невозможно. Разница температур кипения этих соединений ничтожна, и они отличаются только по степени насыщенности. Газовая хроматография позволяет разделять соединения с практически одинаковыми температурами кипения. Использование селективных неподвижных фаз позволяет достичь такого разделения, которое невозможно при использовании перегонки и других методов.

### 3. Качественный

Время удерживания — это время от начала до выхода максимума пика. Величина является характеристикой вещества в жидкой фазе. При должном контроле температуры термостата и скорости потока воспроизводимость времени удерживания может составлять около 1%. Величины времени удерживания могут быть использованы для идентификации каждого пика. Несколько соединений могут иметь одинаковое или близкое время удерживания, однако каж-

дое соединение имеет только одно определенное время удерживания. Оно не зависит от присутствия других компонентов\*.

#### 4. Количественный анализ

Площадь каждого пика хроматограммы пропорциональна концентрации соответствующего компонента, и она может быть использована для точного определения этой концентрации. Концентрации компонентов смеси, хроматограмма которой приведена на рис. 2, рассчитанные по площадям пиков 1, 2 и 3, составляют 36,7; 33 и 30,3% (относительные величины площадей пиков были измерены с помощью электромеханического интегратора типа «Disc»), в то время как истинные концентрации метиловых эфиров стеариновой, олеиновой и линолевой кислот были равны 36,4, 33,2 и 30,4% соответственно. Точность, достигаемая в газовой хроматографии, зависит от методики проведения опыта, конструкции детектора, метода интегрирования и от концентрации пробы. Более подробно эти вопросы рассматриваются в гл. VII. Относительная ошибка определения площадей основных пиков хроматограммы, измеренных вручную, может составлять около 1—2%.

#### 5. Чувствительность метода газовой хроматографии

Основной из причин широкого распространения метода газовой хроматографии является его высокая чувствительность. Простейшие конструкции детектора по теплопроводности позволяют определять около 0,01% (г. е. 100 ч. м. м.) компонента в смеси. Пламенно-ионизационный детектор дает возможность легко определять миллионные доли компонента. Электронный детектор по электронному захвату и детектор по радиоактивному излучению позволяют определять миллионные доли компонента в смеси. Хроматограммы ( $10^{-12}$  г) веществ. Дополнительным преимуществом такой высокой чувствитель-

\* Необходимо отметить, что в ряде случаев, например при анализе водных растворов, наблюдается значительное изменение времени удерживания компонентов, элюируемых после высокополярного соединения, присутствующего в смеси в большой концентрации [7, 8].— *Прим. ред.*

ности является то, что для анализа требуются небольшие пробы. Для того чтобы оценить эту высокую чувствительность, представим себе, что компонент с молекулярным весом 100 регистрируется в виде пика с шириной основания 10 сек. Если скорость газа-носителя 30 мл/мин, то элюируемый компонент будет содержаться в 5 мл (10 сек  $\times$  30 мл/мин) газа-носителя. Таким образом,  $10^{-14}$  моля компонента ( $10^{-12}$  г/100 г) содержится приблизительно в  $2 \cdot 10^{-4}$  моля газа-носителя (5 мл/22 400 мл). Это означает, что на каждые  $2 \cdot 10^{10}$  ( $2 \cdot 10^{-4}/10^{-14}$ ) молекул газа-носителя приходится одна молекула анализируемого вещества. Определение такого количества вещества относится уже к области анализа следов.

## Ж. Применение газовой хроматографии

### 1. Анализ соединений

Газовая хроматография применяется для идентификации и определения любого вещества, имеющего достаточное давление пара (1  $\div$  1000 мм) при температуре колонки  $-70 \div +400^\circ$ .

Многие твердые вещества были проанализированы по характерным продуктам их пиролиза, образующимся при более высоких температурах. Из-за высокой чувствительности метода и малых количеств требуемой пробы газовую хроматографию часто называют «масс-спектрометром бедняков». Сложные смеси, разделение которых другими методами часто является затруднительным, быстро разделяются в хроматографической колонке на отдельные компоненты, в результате чего качественный анализ занимает время по

### 2. Определение физических свойств

Многие физические свойства, такие, как поверхность адсорбента, изотермы адсорбции, теплоты растворения, коэффициенты активности, коэффициенты распределения, молекулярные веса и давление паров, могут быть легко определены с помощью методов газовой хроматографии.

Эти методы позволяют получить за несколько минут результаты, сравнимые по точности с результатами более медленных классических методов анализа.

### 3. Препаративное получение веществ

Газовая хроматография может быть использована для выделения чистых веществ в граммовых количествах. В настоящее время выпускаются приборы, позволяющие проводить автоматический ввод пробы, ее разделение и сбор фракций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsey W., Proc. Roy. Soc., **A76**, 111 (1905).
2. Tswett M., Ber. deut. botan. Ges., **24**, 316, 384 (1906).
3. Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., **35**, 1358—1368 (1941).
4. James A. T., Martin A. J. P., Biochem. J. (Proc.), **48**, vii (1951).
5. James A. T., Martin A. J. P., Analyst, **77**, 915—932 (1952).
6. Цвет М., Труды Варшавского общества естествоиспытателей, 1903 г.
7. Perry S. G., J. Chromatogr., **23**, № 3, 468—470 (1966).
8. Wills R. B. H., Palmer J. K., J. Chromatogr., **30**, № 1, 208 (1967).

## II. ХРОМАТОГРАФ

---

### ✓ А. Газ-носитель

Газ-носитель, как правило, поступает в колонку хроматографа из баллона с сжатым газом. При изотермическом газохроматографическом анализе сопротивление колонки не изменяется во время анализа. Для поддержания постоянного давления на входе в колонку и, следовательно, для сохранения постоянной скорости газа используется регулятор давления. При данной температуре постоянная скорость газа-носителя обеспечивает постоянство времени удерживания анализируемых веществ. В связи с тем что скорость газа-носителя постоянна, компоненты могут быть охарактеризованы объемом газа-носителя, прошедшего за время от начала анализа до момента выхода пика (т. е. удерживаемым объемом).

Обычно в качестве газов-носителей используют водород, гелий и азот.

Газ-носитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) быть инертным, чтобы исключить возможность взаимодействия с пробой или жидкой фазой;
- 2) обеспечивать необходимые условия для протекания реакции между компонентами анализируемых веществ;
- 3) быть легкодоступным и чистым;
- 4) иметь сравнительно низкую вязкость;
- 5) подходить для используемого диаметра колонки.

Эффективность колонки зависит от выбора соответствующей линейной скорости. Для колонок с наружным диаметром 6 мм оптимальная скорость обычно равна 75 мл/мин; для колонки диаметром 3 мм она составляет 25 мл/мин. Оптимальное значение скорости может быть легко определено экспериментально при построении простого графика



зависимости (по ван Деемтеру) высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от линейной скорости газа (рис. 3). Скорость, при которой достигается наиболее эффективное разделение, соответствует минимуму ВЭТТ или наибольшему числу тарелок. Более подробно этот вопрос рассмотрен в гл. III.

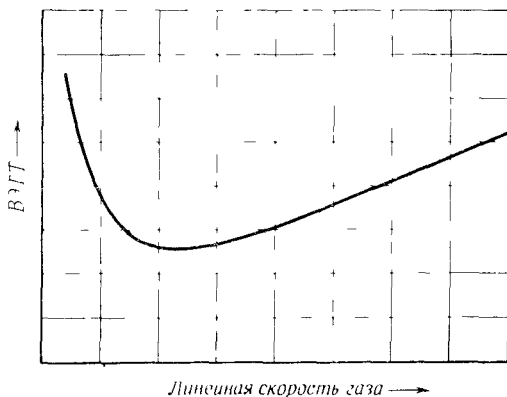


Рис. 3. График зависимости ван Деемтера.

Наиболее просто скорость газа измеряется при использовании пенного измерителя и секундомера. (Подробно эта методика описана в приложении.)

### Ввод пробы

Проба должна быть введена на колонку быстро в виде струйки. Хорошим методом проверки правильности ввода пробы является повышение температуры испарителя и уменьшение величины пробы. Если любой из этих факторов приводит к увеличению числа теоретических тарелок, это означает, что применялась неправильная методика ввода пробы. Газы обычно вводятся при помощи герметичных газовых шприцев или пробоотборных кранов (рис. 4 и 5). В последнем случае воспроизводимость лучше, чем 0,5 отн. %.



## В. Колонка

Колонка может быть изготовлена из прямой, согнутой или свернутой в спираль трубки, медной, алюминиевой, стеклянной или из нержавеющей стали.

В ряде случаев медь может оказаться непригодной, так как она адсорбирует некоторые компоненты смесей (амины, ацетилены, терпены и стероиды) или реагирует с ними.

Чаще всего применяют колонки из нержавеющей стали, для обеспечения равномерной набивки сначала трубки наполняют, а затем скручивают в спираль для увеличения длины колонок. Прямые колонки являются более эффективными, однако могут вызывать некоторые затруднения, особенно при работе в области высоких температур. При скручивании трубки, из которой изготавливают колонку, в спираль необходимо диаметр спирали делать по крайней мере в десять раз больше диаметра трубки, чтобы уменьшить дополнительное влияние диффузии и стеночного эффекта.

Длина заполненных колонок составляет примерно от нескольких десятков сантиметров до 16 м. Чем больше длина колонки, тем больше теоретических тарелок и тем лучше разделение. Однако скорость газа-носителя изменяется при протекании его через колонку, поэтому при оптимальной скорости газа-носителя в колонке небольшая часть колонки. В связи с этим для длинных колонок реально достигаемое число теоретических тарелок и разделение соответственно ухудшаются. Кроме того, при высоких давлениях необходимы колонки с очень высокими давлениями. В то же время высокие давления при скручивании обеспечивают прочность колонки. В то же время наличие длинных колонок способствует существованию длинных колонок, однако существует то, что допустимая величина пробы пропорциональна количеству жидкой фазы в колонке\*. Это озна-

\* Более точные расчеты показывают, что допустимая величина пробы пропорциональна корню квадратному из длины колонки. Так как количество фазы в колонке пропорционально ее длине, то допустимая доза также пропорциональна корню квадратному из количества фазы — Прим ред

чает, что при работе с длинными колонками можно вводить пробы большей величины (табл. 1).

Таблица 1

## Размер пробы для различных колонок

Тип колонки	Размер пробы	
	газ	жидкость <sup>1</sup>
Препаративная наружный диаметр 2,5 см, 20% жидкой фазы	0,05—5 л	0,02—2 мл
Стандартная аналитическая наружный диаметр 6 мм, 10% жидкой фазы	0,5—50 мл	0,2—20 мкл
Высокоэффективная наружный диаметр 3 мм, 2% жидкой фазы	0,1—1 мл	0,04—4 мкл <sup>a</sup>
Капиллярная наружный диаметр 1,5 мм, пленка толщиной 50 мк	0,1—10 мкл	0,004—0,5 мкл <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Пробы такого размера часто получают по потоку.

Внутренний диаметр колонок составляет от 0,25 до 50 мм и более. Чем меньше диаметр колонки, тем выше эффективность колонки. Наружный диаметр стандартных аналитических колонок составляет 3 и 6 мм; для увеличения числа теоретических колонок капиллярные и микронабивные колонки имеют наружный диаметр около 1,5 мм. Очевидный путь увеличения допустимой величины пробы, которую можно ввести в колонку, — это увеличение диаметра колонок. Препаративные разделения проводятся на колонках диаметром 9, 18 мм и более. В первом приближении размер пробы может быть увеличен пропорционально радиусу колонки\*. К сожалению, с увеличением диаметра колонки наблюдается ухудшение ее эффективности за счет молекулярной и вихревой диффузии (см. гл. III)\*\*.

\* Величина пробы пропорциональна в первом приближении квадрату радиуса колонки. — Прим. ред.

\*\* Ухудшение связано в основном с трудностью упаковки и со стеночным эффектом. — Прим. ред.

### Г. Твердый носитель

Назначением твердого носителя является обеспечение большой, однородной и инертной поверхности для распределения жидкой фазы. Целесообразно, чтобы носитель имел следующие свойства:

1) инертность (для исключения адсорбции и химического взаимодействия);

2) большую механическую прочность;

3) большую поверхность;

4) однородную форму и равномерный размер частиц.

Одним из твердых носителей, применяемых в газовой хроматографии, является хромосорб\*. Существует два основных типа хромосорба — хромосорб Р и хромосорб W.

Хромосорб Р (розового цвета) приготавливают из огнеупорного кирпича С-22, а хромосорб W (белого цвета) приготавливают из цемента, выпускаемого фирмой «Johns Manville». Хромосорб W кальцинирован и является относительно инертным носителем. Он применяется в тех случаях, когда требуется высокая эффективность колонки. Однако этот носитель обладает относительно низкой адсорбционной способностью по отношению к полярным соединениям.

Хромосорб W более инертен, чем хромосорб Р, и рекомендуется для разделения полярных соединений. Однако эффективность колонок в этом случае не так высока, как при использовании хромосорба Р. Этот носитель кальцинирован в присутствии флюса и является относительно мягким материалом. Дополнительные сведения о твердых носителях приведены в гл. IV.

### Д. Неподвижная фаза

В газо-жидкостной хроматографии наиболее важной задачей является, по-видимому, правильный выбор неподвижной фазы.

Идеальная жидкая фаза должна обладать следующими свойствами:

---

\* Хромосорб — торговое название продукта, выпускаемого фирмой «Johns Manville».

- 1) коэффициенты распределения в ней анализируемых веществ различны;
- 2) растворимость в ней анализируемых веществ находится в разумных пределах;
- 3) упругость пара жидкой фазы при температуре анализа ничтожна.

Универсальность и селективность метода газо-жидкостной хроматографии связаны с возможностью широкого выбора жидких фаз. Величина коэффициента распределения может изменяться в 50 раз для различных фаз. Это приводит к пятидесятикратным различиям в величинах времени удерживания, что способствует лучшему разделению. Дополнительная информация о неподвижных фазах приведена в гл. IV.

## Е. Температура

Для соблюдения точности необходимо всегда указывать температуру испарителя, колонки и детектора. В связи с тем что каждый из этих трех блоков имеет различное назначение, желательнее, чтобы регулирование их температуры проводилось отдельно.

### 1. Температура испарителя

Температура испарителя должна быть достаточно высокой для того, чтобы обеспечить большую скорость испарения, которая исключала бы потери эффективности, связанные с вводом пробы. С другой стороны, температура испарителя должна быть достаточно низкой, чтобы исключить термическую деструкцию анализируемых соединений. Следовательно, правильно ли выбрана температура испарителя, можно определить, увеличив ее. Если при этом эффект увеличивается или пик становится более симметричным, то температура испарителя была выбрана чересчур низкой; если же резко изменяются время удерживания, площадь пика или его форма, это значит, что температура испарителя стала слишком высока и произошла термическая деструкция или изменение строения анализируемого вещества.

## 2. Температура колонки

Температура колонки должна быть достаточно высокой для того, чтобы время анализа было небольшим, и в то же время достаточно низкой, чтобы обеспечивалось требуемое разделение. Согласно простому приближению, предложенному Гиддингсом [1], время удерживания удваивается при уменьшении температуры колонки на  $30^\circ$ . Для большинства веществ с уменьшением температуры коэффициент распределения растёт и, следовательно, улучшается разделение. В некоторых случаях, особенно для смесей с широким диапазоном температур кипения компонентов, применение низких температур становится невозможным; в таких случаях целесообразно применять программирование температуры.

## 3. Температура детектора

Влияние температуры на характеристики детектора в значительной степени зависит от типа используемого детектора. Однако общим правилом является необходимость поддержания температуры детектора и соединений между ним и колонкой достаточно высокой, чтобы исключить конденсацию анализируемых веществ жидкой фазы. Расширение или исчезновение пиков некоторых компонентов служит признаком конденсации. Стабильность и связанная с ней максимальная чувствительность детектора по теплопроводности зависят от стабильности регулятора температуры детектора. Точность регулирования должна составлять  $\pm 0,1^\circ$ . Для детекторов ионизационного типа точность поддержания температуры имеет важное значение. Температура должна быть достаточно высокой во избежание конденсации только анализируемых веществ, а также продуктов, образующихся в

## Ж. Детекторы

Детектор регистрирует присутствие каждого компонента и позволяет измерять его количество в потоке, выходящем из хроматографической колонки.

Желательными характеристиками детектора являются высокая чувствительность ко всем соединениям, низкий уровень шумов, широкий диапазон линейности показаний, нечувствительность к изменениям скорости потока и температуры, простота конструкции и, кроме того, низкая стоимость прибора. Идеального детектора не существует; однако детектор по теплопроводности и пламенно-ионизационный детектор приближаются по своим характеристикам к универсальному типу детекторов. Кроме того, специфические детекторы, такие, как детектор по захвату электронов и фосфорный детектор, обладают тем преимуществом, что позволяют селективно определять только некоторые типы соединений. Поэтому они исключительно полезны в количественном и качественном анализе.

Двумя наиболее распространенными детекторами являются детектор по теплопроводности и пламенно-ионизационный. В детекторе по теплопроводности используется в качестве чувствительного элемента вольфрамовая нить, нагреваемая при помощи постоянного тока. Газ-носитель, непрерывно протекая над ней, отводит тепло с постоянной скоростью. Если в смеси с газом-носителем над нагретой нитью находятся молекулы анализируемого вещества, то скорость отвода тепла изменяется, что вызывает изменение сопротивления нити. Это изменение легко измерить при помощи моста Уитстона, и сигнал поступает на самописец, где он регистрируется в виде пика. Принцип работы этого детектора основан на том, что теплопередача от нагретой нити зависит от молекулярного веса газа.

В пламенно-ионизационном детекторе для поддержания горения пламени используют воздух и водород. Для измерения проводимости пламени над ним располагают коллекторный электрод, к которому приложено постоянное напряжение. В случае чистого водорода проводимость очень мала; однако при сжигании органических соединений проводимость возрастает, соответственно ток усиливается и усиленный сигнал подается на самописец.

Более подробно этот детектор и другие типы детекторов рассматриваются в гл. V.



### 3. Самописец

В настоящее время для непрерывной записи результатов обычно используется самописец с диаграммной лентой. Рекомендуется применять самописцы чувствительностью  $1 \text{ мв}$ , для которых время пробега пера вдоль всей шкалы равно  $1 \text{ сек}$ .

Потенциометрический самописец, применяемый в газовой хроматографии, представляет собой автоматическое устройство с компенсационной схемой, работающее от сервомотора (рис. 6).

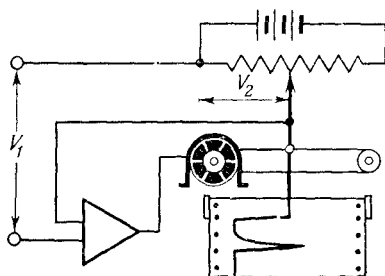


Рис. 6. Схема самопишущего потенциометра

Принцип его работы состоит в том, что входной сигнал ( $V_1$ ) непрерывно компенсируется равным и противоположно направленным сигналом ( $V_2$ ). Одновременно осуществляется протяжка диаграммной ленты в направлении, перпендикулярном направлению движения пера.

На работу самописца и, таким образом, на точность анализа могут влиять следующие характеристики самописца.

*Мертвая зона* (зона нечувствительности). Диапазон, в котором измеряемый сигнал может изменяться, не вызывая смещения пера, называется мертвой зоной (или зоной нечувствительности), величина которой обычно выражается в процентах полной шкалы самописца. Механическое сопротивление и чувствительность усилителя являются двумя факторами, определяющими величину зоны нечувствительности.

Диапазон чувствительности. Диапазон, заключенный между концами шкалы самописца, является диапазоном чувствительности самописца, и в газовой хроматографии обычно используются самописцы со шкалой на 1 мв.

Смещение нулевой точки. Смещение нулевой точки самописца наблюдается в тех случаях, когда не обеспечено необходимое экранирование самописца от электрических помех.

Скорость движения пера. Скорость движения пера характеризуют временем, необходимым для регистрации сигнала на всю шкалу. Для большинства самописцев, используемых в хроматографии, время пробега шкалы составляет 1 сек и менее.

Линейный диапазон. Границы линейного диапазона самописца определяются отношением пика с высотой, равной 100% шкалы самописца, к минимально измеряемому пику, высота которого обычно равна 0,5% шкалы. Линейный диапазон, конечно, существенно расширяется при уменьшении входного сигнала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Giddings J. C., J. of Chem. Educat., 39, № 11, 569—573 (1962).

### III. ТЕОРИЯ МЕТОДА

---

#### А. Введение

Хроматографическое разделение веществ связано с двумя факторами: эффективностью колонки и эффективностью неподвижной фазы\*.

Эффективность колонки определяется расширением пика первоначально сжатой полосы по мере прохождения ее через колонку. Расширение зависит от конструкции колонки и условий опыта и может быть количественно описано при помощи такого понятия, как высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). ВЭТТ представляет собой длину колонки, необходимую для установления равновесия между движущейся газовой фазой и неподвижной жидкой фазой.

Эффективность жидкой фазы связана с взаимодействием растворенное вещество — растворитель и определяет относительное положение полос растворенного вещества на хроматограмме. Эффективность жидкой фазы, или относительное удерживание, выражается как отношение времен удерживания компонентов (исправленные времена удерживания). Эта величина характеризуется коэффициентами распределения анализируемых компонентов в растворителе, а также температурой колонки. На рис. 7 показано изменение хроматограммы при увеличении эффективности колонки и жидкой фазы.

---

\* Вместо термина «эффективность» жидкой фазы чаще применяют термин «селективность» фазы. Селективность фазы определяется различием удерживаемых объемов.— *Прим. перев.*

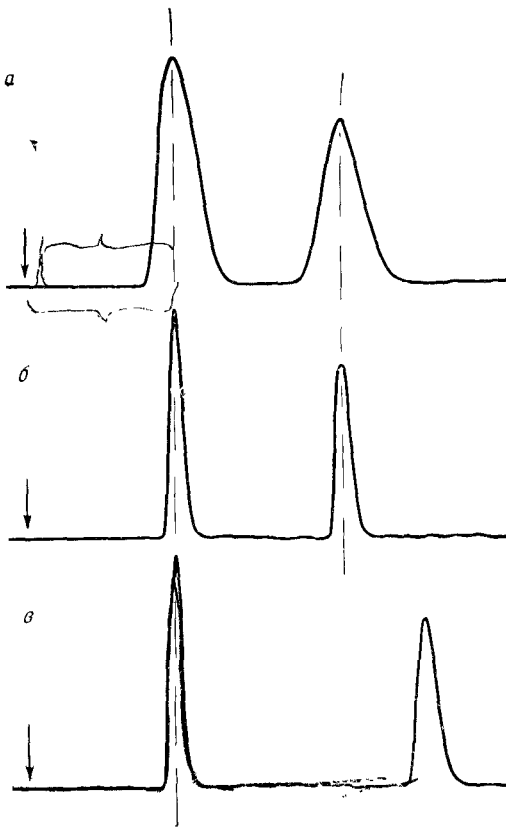


Рис. 7. Иллюстрация эффективности колонки и жидкой фазы. *a* — нормальная; *b* — повышенная эффективность колонки (больше теоретических тарелок); *v* — повышенная эффективность жидкой фазы (больше величина отношения времен удерживания компонентов).

### Б. Эффективность колонки

Эффективность колонки измеряется числом теоретических тарелок. Для сравнения эффективности колонок необходимо указывать неподвижную фазу, анализируемое вещество, температуру, скорость газа-носителя и величину пробы.

Понятие тарелок в газовой хроматографии было заимствовано из терминологии метода перегонки, в котором исторически первыми эффективными колонками были действительно колонки, состоявшие из отдельных тарелок. В лабораториях, однако, более широко используются дистилляционные колонки с наполнителем, и высота тарелки является условным теоретическим представлением, вводимым для оценки работы колонок.

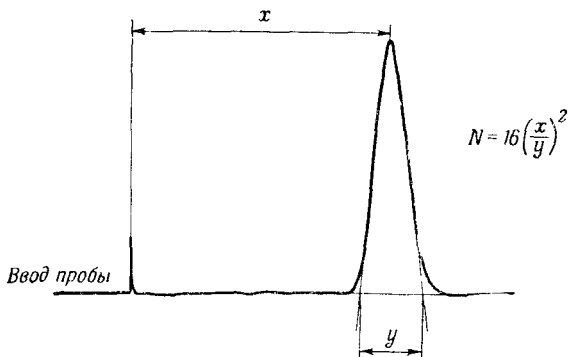


Рис. 8. Расчет числа теоретических тарелок.

В газовой хроматографии, так же как и в дистилляции, понятие тарелки является вспомогательным. Число тарелок, достигаемое в обоих методах, существенно различается и не должно рассматриваться как непосредственная мера различия их разделительной способности.

Понятие тарелок полезно при сравнении хроматографических колонок, а также при отработке стандартных условий заполнения колонок.

Число теоретических тарелок  $N$  легко определить по хроматограмме (рис. 8). Для этого проводят касательные в точках перегиба пика (эти точки лежат на уровне около  $2/3$  высоты пика):

$$N = 16 \left( \frac{x}{y} \right)^2 ,$$

где  $y$  — величина отрезка нулевой линии, заключенного

между двумя касательными,  $x$  — расстояние от точки ввода пробы до максимума пика (включая мертвый объем).

Эффективность колонки зависит от многих факторов, большинство из которых оценивают по их влиянию на величину  $N$  или высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ). Последняя связана с  $N$  уравнением

$$\underline{\text{ВЭТТ}} = L/N,$$

где  $L$  — длина хроматографической колонки (обычно в сантиметрах). Расчет ВЭТТ позволяет проводить сравнение колонок различной длины и является наиболее предпочтительной мерой эффективности колонки.

### 1. Теория скоростей

Было разработано несколько теорий для расчета формы хроматографических пиков. Мы не будем подробно рассматривать эти теории, но для детального изучения можем рекомендовать теорию скоростей, предложенную ван Деемтером [1] и развитую впоследствии Глюкауфом [2] и другими исследователями. Для оптимизации работы хроматографических колонок полезно качественное понимание уравнения ван Деемтера.

Размывание полосы происходит за счет следующих трех основных факторов:

$A$  — вихревая диффузия;

$B$  — молекулярная диффузия;

$C$  — сопротивление массопередаче (газ — жидкость).

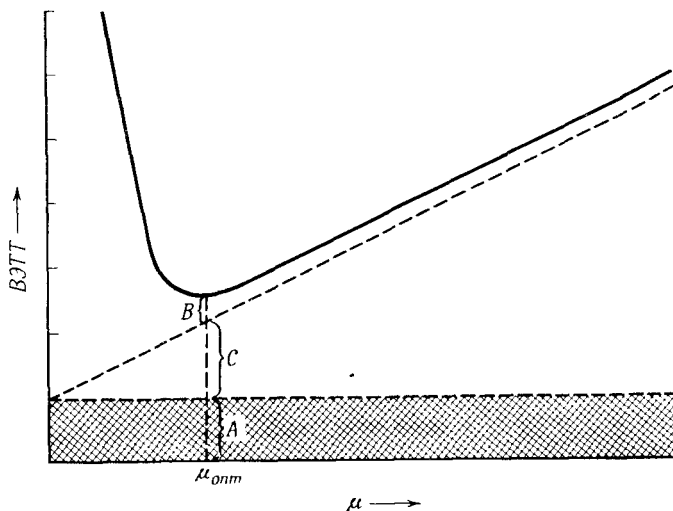
На основании этих факторов может быть выведено основное уравнение [1, 3] для высоты, эквивалентной теоретической тарелке, в случае газо-жидкостной хроматографии:

$$\text{ВЭТТ} = A + B/\mu + C \cdot \mu,$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — вышеупомянутые константы, а  $\mu$  — линейная скорость газа (или скорость потока) через хроматографическую колонку. Линейная скорость газа определяется отношением:

$$\mu = \frac{\text{Длина колонки (см)}}{\text{Время удерживания воздуха (сек)}}.$$

При построении зависимости ВЭТТ от  $\mu$  получают кривую, имеющую минимум (рис. 9). Этот минимум соответствует такой (оптимальной) скорости  $\mu$ , при которой колонка работает наиболее эффективно. Однако в связи с сжимаемостью газа-носителя  $\mu$  не постоянна по всей длине колонки, поэтому с максимальной эффективностью может работать только небольшая часть колонки. Влияние параметров



Р и с. 9. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя.

уравнения на эффективность разделения обсуждалось Кейлемансом [3, 4] и другими [1, 5, 6].

Расширенное уравнение ван Деемтера имеет следующий вид:

$$\text{ВЭТТ} = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_r}{\mu} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_{ж}} \cdot \mu,$$

где  $\lambda$  — константа, являющаяся мерой неравномерности набивки колонки;  $\gamma$  — поправочный коэффициент, учитывающий извилистость газовых каналов в колонке;  $d_p$  — средний диа-

метр частиц твердого носителя;  $D_r$  — коэффициент диффузии анализируемого вещества в газовой фазе;  $\mu$  — линейная скорость газа-носителя;  $k'$  — емкостный фактор  $= k(F_{ж}/F_r)$ ;  $k$  — коэффициент распределения анализируемого вещества, выраженный в виде отношения количества вещества, растворенного в единице объема жидкой фазы, к количеству вещества, растворенного в единице объема газовой фазы;  $F_{ж}$  — доля поперечного сечения, занятая жидкой фазой;  $F_r$  — доля поперечного сечения, занятая газовой фазой;  $d_f$  — эффективная толщина пленки жидкой фазы, которой покрыты частицы твердого носителя;  $D_{ж}$  — коэффициент диффузии анализируемого вещества в жидкой фазе.

## 2. Вихревая диффузия $A = 2\lambda d_p$

Во всякой заполненной колонке молекулы анализируемого вещества и газа-носителя продвигаются самыми различными путями. В связи с этим время пребывания молекул



Рис. 10. Иллюстрация вихревой диффузии.

кул анализируемого вещества в колонке также различно (рис. 10), что способствует размыванию пика. Размывание пика, таким образом, зависит от размера частиц наполнителя, их формы, способа упаковки в колонке и ее диаметра.

Одним из очевидных способов уменьшения члена  $A$  может показаться применение частиц меньшего размера. Однако с точки зрения константы  $\lambda$ , характеризующей способ упаковки частиц, диаметр следовало бы увеличить, так как равномерную набивку легче получить с помощью частиц большего диаметра [7]. Большая величина  $\lambda$  (табл. 2) для частиц малого размера может быть связана с характером образующихся каналов.

Другим фактором, лимитирующим размер частиц, является перепад давления на колонке. С уменьшением размера



Таблица 2  
Влияние размера частиц (меш) на  $\lambda$

Размер	$\lambda$
200—400 ( $d_p = 0,07—0,04$ мм)	~8
50—100 ( $d_p = 0,3—0,15$ мм)	~3
20—40 ( $d_p = 0,8—0,4$ мм)	~1

частиц перепад давления возрастает. Желательно, чтобы вся колонка работала при линейной скорости газа-носителя, соответствующей оптимальной эффективности, тогда как большой перепад давления снижает эффективность из-за изменения скорости по длине колонки.

Для минимизации члена  $A$  (т. е. увеличения эффективности колонки) необходимо использовать мелкие частицы одинакового размера (позволяющие поддерживать малый перепад давления на колонке при малой величине  $\lambda$ ) и колонки меньшего диаметра. Методика заполнения должна обеспечивать высокую плотность набивки без разрушения частиц.

### 3. Молекулярная диффузия $B = 2\gamma D_r/\mu$

Член молекулярной диффузии пропорционален коэффициенту диффузии  $D_r$  анализируемого вещества в газе-носителе.

Увеличение диффузии анализируемого вещества приводит к размыванию полосы и, следовательно, к потере эффективности разделения. Молекулярная диффузия зависит от свойств как анализируемого вещества, так и газа-носителя. Ее можно уменьшить, увеличив плотность газа путем увеличения давления или молекулярного веса газа. В связи с этим применение более плотного газа-носителя, такого, как азот или аргон, предпочтительнее, чем применение водорода

или гелия\*, хотя при выборе газа-носителя имеются и другие факторы, такие, например, как требования к детектору и время анализа, которые могут привести к предпочтительности легких газов-носителей.

Диффузия анализируемого вещества в жидкой фазе неизмеримо мала по сравнению с диффузией в газовой фазе, и ею можно пренебречь.

Поправка  $\gamma$  на извилистость пути учитывает действительное увеличение линейной скорости, которое имеет место в заполненных колонках. При этом принимается во внимание разница между путем по прямой линии и средним реальным путем молекулы. С увеличением размера частиц  $\gamma$  возрастает и стремится к 1.

Для уменьшения члена  $B$  необходимо увеличивать линейную скорость  $\mu$  и использовать газ-носитель с большим молекулярным весом.

$$4. \text{ Сопротивление массопередаче } C = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_f^2}{D_{ж}} \cdot \mu$$

Важное влияние количества жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, отражено членом  $C$ , в выражении которого толщина пленки жидкой фазы  $d_f$  входит во второй степени. Очевидно, поддерживая величину  $d_f$  небольшой, можно уменьшить член  $C$ .

$d_f$  влияет также на величину  $k'$ , где  $k' = K \frac{F_{ж}}{F_{г}}$ . Это усложняет влияние  $d_f$  на  $C$ . В любой данной колонке  $F_{ж} + F_{г} = \text{const}$ , поэтому изменение  $d_f$  приводит к изменению  $F_{ж}$ ,  $F_{г}$  и  $\frac{F_{ж}}{F_{г}}$ .

Таким образом, член  $C$  является сложной функцией толщины пленки.

Применение жидкой фазы с большим коэффициентом  $D_{ж}$  приводит к уменьшению члена  $C$ . Поэтому более эффективные колонки получаются при использовании жидкостей с низкой вязкостью.

\* Это справедливо для малых скоростей, когда размывание пика в основном обуславливается продольной диффузией. — *Прим. ред.*

Для минимизации члена  $C$  необходимо использовать тонкую равномерную пленку жидкости с низкой вязкостью. Скорость потока должна быть достаточно низкой и коэффициент распределения достаточно большим для того, чтобы обеспечить установление равновесия между жидкой и газовой фазами.

### 5. Выводы

Выводы, которые были получены на основании предложенной ван Деемтером теории скоростей, представляют практический интерес и могут быть использованы для улучшения эффективности колонок.

а) Диаметр частиц. Эффективность колонки возрастает при использовании однородных частиц малого размера. Твердыми носителями, обеспечивающими наибольшую эффективность, являются носители типа диатомовых земель с размером частиц 100—120 меш.

б) Скорость потока. Для достижения максимальной эффективности колонка должна работать при оптимальной скорости потока, которую определяют по графику зависимости ВЭТТ от скорости потока. Минимум на кривой ВЭТТ отвечает оптимальной линейной скорости газа или потока.

На практике работа при скоростях, несколько превышающих оптимальную, уменьшает время анализа и практически не влияет на величину ВЭТТ.

в) Газ-носитель. Выбор газа-носителя обычно определяется применяемым детектором. Однако для достижения максимальной эффективности необходимо использовать газ с большим молекулярным весом\*. В тех случаях, когда сократить время анализа важнее, чем достигнуть максимальной эффективности, более предпочтительным является низкомолекулярный газ-носитель, такой, например, как гелий или водород.

г) Неподвижная жидкая фаза. Необходимо использовать жидкость с низкой вязкостью, низкой упругостью пара и хорошей абсолютной растворимостью компонентов ана-

---

\* При больших скоростях газа-носителя эффективность будет выше при использовании низкомолекулярных газов, так как размывание в случае больших скоростей газа определяется внешней диффузией.— Прим. ред.

лизируемой пробы. Для достижения разделения необходимо, чтобы растворимость компонентов в данной фазе была различной.

д) Количество жидкой фазы. Низкое процентное содержание (1—10%) неподвижной фазы на твердом носителе (тонкая пленка) позволяет сократить время анализа и снизить рабочую температуру. Однако в этом случае уменьшается допустимая величина пробы и могут потребоваться высокоинертные твердые носители.

е) Давление. На практике в большинстве случаев применяют выходное давление из колонки, равное атмосферному, так что входное давление определяется при достижении оптимальной скорости потока.

Однако наибольшая эффективность достигается при малых величинах отношений давления на входе к выходному давлению.

ж) Температура. Разделение обычно улучшается при снижении температуры колонки, но время анализа при этом возрастает. Снижение температуры уменьшает также разложение веществ, однако может привести к увеличению адсорбции.

Обычно полезно одновременное уменьшение количества жидкой фазы и снижение температуры. Ограничением в этом случае является увеличение числа непокрытых активных центров твердого носителя и необходимость применения чувствительных детекторов.

з) Диаметр колонки. Эксперименты с капиллярными и препаративными колонками показывают, что эффективность улучшается с уменьшением внутреннего диаметра.

Так, в настоящее время для достижения наибольшей эффективности чаще используются колонки с внешним диаметром 3 мм и даже 1,5 мм, а не получившие ранее более широкое распространение колонки с внешним диаметром 6 мм.

## В. Селективность фазы

Замечательно, что при выборе соответствующей жидкой фазы газовая хроматография позволяет проводить разделение веществ с одинаковым давлением пара. В этом, т. е. в возможности применения селективных жидких фаз, за-

ключается основное преимущество газовой хроматографии перед дистилляцией. В настоящее время выпускается множество селективных фаз и при выборе необходимой фазы следует принимать во внимание факторы, перечисленные ниже.

### 1. Силы взаимодействия и коэффициент распределения

Существуют четыре вида сил взаимодействия, которые могут принимать участие в процессе газохроматографического разделения [4, 8].

а) *Ориентационные силы (силы Кeesома)*. Это силы, возникающие при взаимодействии двух постоянных диполей. «Водородная связь» является наиболее важным типом ориентационных сил, играющих важную роль в газовой хроматографии\*.

б) *Индукционные силы (силы Дебая)*. Это силы, возникающие при взаимодействии постоянного диполя одной молекулы и наведенного диполя соседней молекулы; как правило, они очень малы.

в) *Дисперсионные, или неполярные силы (силы Лондона)*. Это силы, возникающие при синхронных колебаниях мгновенных диполей двух взаимодействующих молекул. Они проявляются во всех случаях и являются единственным источником энергии взаимодействия для двух неполярных соединений. Силы Лондона слабее, чем силы Кeesома и Дебая\*\*.

г) *Специфические силы взаимодействия*. Это силы, возникающие при образовании химической связи или при комплексообразовании между растворенным веществом и растворителями.

Все перечисленные силы взаимодействия определяют достигаемое разделение. Их суммарный эффект выражается коэффициентом распределения  $k$ , который можно представить отношением

---

\* Водородная связь — специфический вид взаимодействия, в котором наряду с электростатическим взаимодействием существенную роль играет электронное взаимодействие.— *Прим. ред.*

\*\* Соотношение энергий дисперсионного и ориентационного взаимодействия зависит от числа валентных электронов и величины дипольного момента.— *Прим. ред.*

$$k = \frac{\text{Количество определяемого вещества в единице объема жидкой фазы}}{\text{Количество определяемого вещества в единице объема газовой фазы}}$$

Величина коэффициента распределения  $k$  сильно возрастает, когда большая часть вещества задерживается жидкой фазой. При этом скорость перемещения вещества вдоль колонки мала, так как перемещение вещества в жидкой фазе незначительно, и по колонке движется только та малая часть вещества, которая находится в газовой фазе.

Таким образом, хроматографическое разделение двух компонентов возможно только в том случае, если они различаются по коэффициентам распределения. Чем больше разница в величинах  $k$ , тем меньше число тарелок и длина колонки, которые требуются для разделения.

## 2. Эффективность жидкой фазы и температура

Эффективность жидкой фазы измеряется с помощью относительного удерживания  $\alpha$ , которое равно отношению исправленных времен удерживания или коэффициентов распределения. Относительное удерживание отличается от фактора разделения ( $SF$ ), который представляет собой отношение неисправленных времен удерживания (рис. 11).

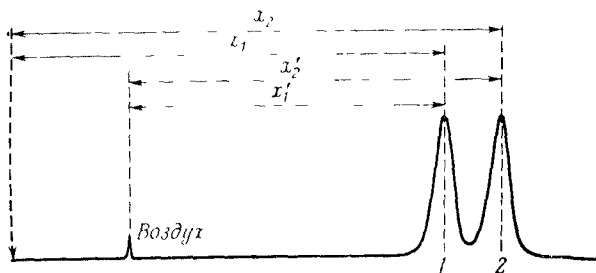


Рис. 11. Расчет эффективности жидкой фазы.

$x_2$  — удерживаемый объем (неисправленный);  $x_2'$  — исправленный удерживаемый объем;  $\alpha$  — эффективность жидкой фазы  $\alpha = \frac{x_2'}{x_1'}$ ;  $SF$  — фактор разделения

$$SF = \frac{x_2}{x_1}$$

Как  $\alpha$ , так и  $k$  зависят от температуры. Однако в ограниченном диапазоне температур величина  $\alpha$  остается постоянной. Коэффициент распределения  $k$  уменьшается при повышении температуры, т. е. доля вещества в газовой фазе возрастает и время удерживания уменьшается. В результате этого разделение ухудшается, так как уменьшается участие жидкой фазы, определяющее процесс разделения; в газовой фазе никакого разделения не происходит. Для достижения лучшего разделения необходимо применять более низкие температуры. При снижении температуры возрастает взаимодействие с неподвижной фазой, улучшается разделение и увеличивается время анализа. Молекулы вещества должны проводить как минимум 50% времени в неподвижной фазе с тем, чтобы время удерживания этого вещества превышало вдвое время удерживания воздуха.

### 3. Разделение

Истинное разделение двух соседних пиков характеризуется коэффициентом разделения  $R$ , который является мерой эффективности как колонки, так и жидкой фазы. Он определяет как остроту пиков, так и расстояние между их максимумами (рис. 12).

Если  $R = 1$ , то разделение двух пиков равной площади

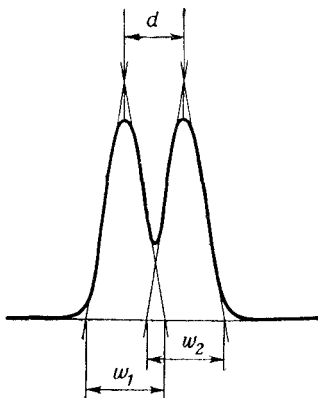


Рис. 12. Определение коэффициента разделения по хроматограмме

$$R = \frac{2d}{w_1 + w_2}$$

составляет примерно 98% полного разделения. Если  $R = 1,5$ , то достигается почти полное (без перекрытия) разделение пиков (99,7% полного разделения).

#### 4. Число тарелок, необходимое для достижения требуемого разделения

Число тарелок и соответственно длина колонки могут быть вычислены с помощью следующего уравнения:

$$N = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{k_2' + 1}{k_2'} \right)^2,$$

где  $k_2'$  — емкостный фактор для пика 2, определяемый в виде отношения

$$k_2' = \frac{\text{Приведенное время удерживания } x_2'}{\text{Время удерживания воздуха}};$$

$R$  — требуемый коэффициент разделения;  $\alpha$  — эффективность жидкой фазы.

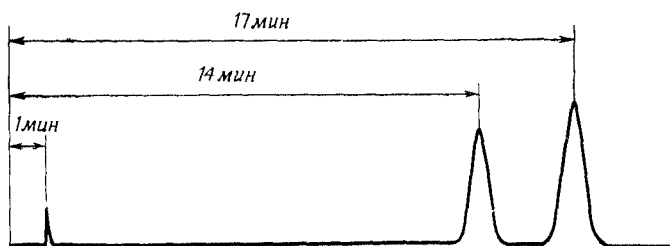


Рис. 13. Расчет числа тарелок, необходимых для разделения.

*Пример.* Разделение, представленное хроматограммой на рис. 13, было достигнуто на колонке длиной  $L_1 = 3$  м. Какая минимальная длина колонки ( $L_2$ ) необходима для получения коэффициента разделения, равного 1,5?

$$N_1 = 16 \left( \frac{x}{y} \right)^2 = 16 \left( \frac{17}{1} \right)^2 = 3024 \text{ тарелки};$$

$$\alpha = \frac{17 - 1}{14 - 1} = 1,231; \quad k_2' = \frac{17 - 1}{1} = 16;$$



$$N_2 = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{k_2' + 1}{k_2'} \right)^2 = 16(1,5)^2 \left( \frac{1,231}{1,231 - 1} \right)^2 \times \\ \times \left( \frac{16 + 1}{16} \right)^2 = 36(28,4)(1,13) = 1155 \text{ тарелок};$$

$$L_2 = L_1 \frac{N_2}{N_1} = 3 \cdot \frac{1155}{3024} = 1,14 \text{ м.}$$

### ЛИТЕРАТУРА

1. van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A., Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956).
2. Glueckauf E., Ion Exchange and Its Applications, Soc. of Chem. Ind., London, 1955, p. 34.
3. Keulemans A. I. M., Kwantes A., V. P. C. Symp., Butterworths, London, 1957, p. 15.
4. Keulemans A. I. M., Gas Chromatography, Reinhold Publ. Corp., New York, 1957. (Есть русский перевод книги: Кейлеманс А., Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.)
5. van Deemter J. J., Gas Chrom. Discuss. Group. Cambridge, Engl., Oct. 4, 1957.
6. Littlewood A. B., Preprint T 208, 2nd Gas Chrom. Symp. Amsterdam, May 19, 1958.
7. Klinkenberg A., Sjenitzer F., Chem. Eng. Sci., 5, 258 (1956).
8. Keulemans A. I. M., Kwantes A., Zaai P., Anal. Chim. Acta, 13, 357 (1955).

Принятые авторами определения характеристик разделения и эффективности и соответственно терминология несколько отличаются от принятых в советской литературе и требуют, кроме того, дополнительных разъяснений.

Разделение пиков зависит от многих причин, которые целесообразно разделить на две группы. К первой относятся связанные целиком со свойствами жидкой фазы, т. е. с характеристиками равновесия в системе сорбент — газ. Ко второй относятся связанные с особенностями динамики и кинетики процессов в колонке. Первая группа определяет расстояние между пиками, вторая — ширину пиков.

Достигнутое в результате действия всех факторов разделение характеризуется отношением расстояния между пиками к сумме их ширин. В настоящей книге в качестве характеристик этого распределения предлагается величина  $R$ , называемая коэффициентом разделения:

$$R = \frac{2d}{W_1 + W_2},$$

где  $d$  — расстояние между пиками,  $W$  — ширина пика, определяемая по способу, указанному на рис. 12.

Во многих работах, в особенности в СССР, применяется для характеристики разделения величина  $K_1 = \frac{d}{W_1' + W_2'}$ .  $K_1$  носит название критерия разделения,  $W'$  — ширина пика, измеряемая между точками, в которых концентрация в  $e$  раз меньше максимальной. Очевидно, что критерий разделения  $K_1$  отличается от коэффициента разделения  $R$  лишь множителем.

Так как соседние пики имеют обычно близкое значение  $W'$ , то

$$K_1 = \frac{d}{2W'}.$$

$d$  определяется статистическими характеристиками, а  $W'$  — в основном кинетическими.  $d$  и  $W'$  можно измерять в любых, но одина-

ковых единицах. Целесообразно вводить в качестве таковых объем газа-носителя ( $см^3$ ). Тогда расстояние между пиками равно разности объемов удерживания  $\Delta V_g$ . Так как  $V_g = SL\Gamma$  (где  $S$  — сечение колонки,  $L$  — длина колонки,  $\Gamma$  — так называемый коэффициент Генри), то

$$\Delta V_g = SL\Delta\Gamma.$$

$W'$  определяется числом теоретических тарелок ( $n$ ) согласно уравнению

$$W' = 2 \sqrt{2} S\Gamma \sqrt{n \cdot L}.$$

Таким образом,

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\Delta\Gamma}{2\Gamma} \sqrt{n}.$$

Согласно этому выражению, критерий разделения определяется двумя множителями. Первый носит название критерия селективности  $K_c$ :

$$K_c = \frac{\Delta\Gamma}{2\Gamma},$$

второй множитель определяется числом тарелок  $n = \frac{L}{H}$ .

Число тарелок определяет эффективность колонки. Вместо критерия селективности в этой книге используется понятие *эффективности неподвижной фазы*, т. е. величина  $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$ . Очевидно, что критерий селективности может быть легко выражен через эффективность фазы.

В книге вводится также другое понятие — *селективность фазы*, — которое впервые было предложено Байером [1]. Идея критерия селективности по Байеру может быть понята, если детально разобрать смысл объема удерживания.

Исправленный на объем неадсорбирующегося пика удерживаемый объем, отнесенный к единице веса нанесенной фазы, как это может быть выведено из уравнений, представленных в книге, равен

$$\frac{k}{\rho},$$

где  $k$  — коэффициент распределения;  $\rho$  — удельный вес жидкой фазы.

Коэффициент распределения  $k$  определяется свойством раствора адсорбата в жидкой фазе. Известно [2], что упругость пара компонента раствора ( $p_i$ ) определяется выражением

$$p_i = N_i \gamma_i p_i^0,$$

где  $N_i$  — мольная доля компонента;  $p_i^0$  — упругость пара чистого компонента;  $\gamma_i$  — коэффициент активности, определяющий откло-

нение раствора от идеального. Так как  $p_i$  определяется концентрацией в газовой фазе, а  $N_i$  — концентрацией в растворе, то

$$k \sim \frac{N_i}{p_i} \sim \frac{1}{\gamma_i p_i^0}.$$

Отсюда следует, что для идеальных растворов ( $\gamma_i = 1$ ) коэффициент распределения, и следовательно объем удерживания, определяется упругостью пара чистого вещества и обратно пропорционален ей.

Однако разделение, основанное на различии в упругости пара, происходит и при перегонке. Чтобы выделить дополнительный вклад в разделение, обусловленный специфическим взаимодействием растворителя с адсорбентом, Байер ввел понятие коэффициента селективности, определяемого отношением коэффициентов активности разделяемых компонентов.

Простая, излагаемая в книге теория зависимости высоты тарелки от скорости потока (уравнение ван Деемтера) передает некоторые важные черты явления. Однако это уравнение не дает полного описания процесса разделения. В частности, коэффициенты этого уравнения при расчете нередко оказываются отрицательными.

В последние годы появился ряд работ [3, 4], посвященных развитию теории ван Деемтера. Так, Гиддингс вывел более точное выражение для члена  $A$ , описывающего вихревую диффузию:

$$A = 2\lambda d_p.$$

Причиной вихревой диффузии является непостоянство микроскопической скорости молекулы при ее движении вдоль трубки. Действительно, в отдельных местах слоя наполнителя истинная скорость потока больше, в других (например, тупиковых) меньше. Поэтому при движении молекулы вдоль слоя ее микроскопическая скорость колеблется вокруг некоторой средней величины. Это означает, что молекула совершает блуждания в разные стороны от координаты, отвечающей ее средней скорости. По Эйнштейну, между коэффициентом диффузии  $D$ , величиной блуждания  $\Delta$  и временем блуждания  $\tau$  существует соотношение

$$D \sim \frac{\Delta^2}{\tau}.$$

Расстояние, которое проходит молекула до перемены направления блуждания, имеет величину порядка  $d_p$ , а время, затрачиваемое на это, равно  $\frac{\Delta}{\mu}$ . Таким образом,  $D \sim d_p \cdot \mu$ . Как следует из выражения для первого члена ( $A = 2\lambda d_p$ ) уравнения ван Деемтера, между высотой тарелки и коэффициентом диффузии имеет место связь  $H \sim \frac{D}{\mu}$ .

Кроме переходов молекулы в пределах какого-либо слоя наполнителя от одного зерна к другому, возможны блуждания

молекул от одного продольного слоя наполнителя к другому. Из-за поперечной диффузии (перпендикулярно направлению потока) молекула может оказаться в другом слое зерен. Пусть на длине  $L$  молекула совершает  $n$  блужданий первого сорта (в поперечном направлении) и  $m$  — второго сорта (в продольном направлении). Тогда  $\Delta := \frac{L}{n+m}$  (величина  $n$  определяется числом зерен на длине  $L$ :  $n \sim \frac{L}{d_p}$ ; величина  $m$  определяется отношением времени пребывания в газовой фазе к времени, затрачиваемому на поперечное диффузионное перемещение на расстояние  $d_p$ :  $m = \frac{t}{\tau}$ , где  $t = \frac{L}{\mu}$ ). Согласно закону диффузии,  $\tau \sim \frac{d^2}{D}$ . Так, мы получаем

$$\Delta = \frac{K''}{K''' \cdot \frac{1}{d} + \frac{D}{\mu \cdot d_p^2}},$$

где  $K''$  и  $K'''$  — постоянные. Отсюда  $H \sim \frac{D}{\mu} \sim \frac{\Delta^2}{\tau \mu} \sim \Delta$ .

Таким образом, член, введенный Гиддингсом в уравнение ван Деемтера вместо члена  $A$ , определяется выражением

$$H = \frac{\mu d_p^2}{D + K''' \cdot \mu \cdot d_p}.$$

При больших скоростях  $\mu$  этот член сводится к обычному выражению для вихревой диффузии ( $H \sim d_p$ ), так как за малое время  $t$  число поперечных шагов  $m$  будет мало по сравнению с  $n$ . При малых скоростях  $H \sim \frac{\mu \cdot d_p}{D}$ .

Выражение, введенное Гиддингсом, лучше описывает форму кривой  $H(\mu)$  по сравнению с членом, описывающим вихревую диффузию. При расчетах по уравнению, в которое вместо члена  $A$  введена формула Гиддингса, возникают лишь положительные значения коэффициентов.

Второе изменение в уравнении ван Деемтера определяется необходимостью учета внешней массопередачи. В приведенной авторами формуле учитывается лишь внутренняя массопередача. Между тем наряду с диффузионным сопротивлением пленки жидкой фазы имеется диффузионное сопротивление вне зерен носителя и вне пор внутри их. Какие условия определяют относительную роль диффузионного сопротивления жидкой пленки? Этот вопрос имеет большое практическое значение. В частности, с ним связана возможность применения хроматографии для разделения веществ с высокой температурой кипения.

Скорость внутренней диффузии в пленке зависит прежде всего от величины градиента концентрации абсорбата в ней. Если коэффициент распределения  $k$  велик, то на внешней поверхности пленки концентрация абсорбата велика и градиент концентрации, а следовательно, и скорость диффузии, также велики. Таким образом, роль внутренней диффузии велика для веществ с низкой растворимостью и мала для веществ с высокой растворимостью.

В теории внешней массопередачи показано, что для случая диффузии из потока газа к поверхности зерен диффузионное сопротивление  $\delta$  связано с диаметром зерен, коэффициентом диффузии и линейной скоростью следующим образом:

$$\delta \sim \sqrt{\frac{D \cdot d_p^{3/2}}{\mu}}$$

На основе этого уравнения может быть выведен [4] член уравнения ван Деемтера, описывающий внешнюю массопередачу к зерну.

$$\frac{bk'^2}{1+k'^2} \cdot \frac{d_p^{3/2}}{D^{1/2}} \sqrt{\mu}$$

Роль этого члена особенно велика для веществ с высокой температурой кипения и, следовательно, как правило, с высоким коэффициентом распределения.

Одна из главных трудностей, возникающих при анализе таких веществ, — малые скорости движения по слою, т. е. длительное время анализа. Для уменьшения времени анализа необходимо увеличивать скорость потока, однако при этом, согласно уравнению ван Деемтера, возрастает высота тарелки и, следовательно, размывание полосы. При этом в основном играет роль внешняя массопередача, так как внутренняя для высококипящих веществ протекает быстро. Следовательно, увеличение скорости потока требует мер для ускорения внешней массопередачи. Наиболее радикальным является уменьшение давления в десятки и сотни раз, так как коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению. Это обстоятельство определило развитие вакуумной хроматографии, позволяющей увеличить скорость потока и сократить время анализа высококипящих веществ без заметного увеличения высоты тарелки. Другим путем ускорения анализа высококипящих веществ, как это ни парадоксально, является увеличение давления до сотен атмосфер. При этом как бы делается шаг в сторону жидкостной хроматографии, так как при высоких давлениях газ-носитель имеет большое сродство к адсорбату, коэффициент распределения уменьшается и, следовательно, время анализа тоже уменьшается. В последнее время появилось несколько исследований по хроматографии в условиях высокого давления.

Так как скорость движения полосы по слою определяется не только коэффициентом  $k$ , но и величиной  $\chi$  (долей свободного сечения), уменьшение количества нанесенной жидкой фазы также позволяет применить метод хроматографии к высококипящим веществам.

При обработке опытных данных по уравнению ван Деемтера и, в частности, при расчете постоянных этого уравнения возникает следующий вопрос: какое значение скорости следует использовать — начальное, конечное или среднее? Этот вопрос возникает в связи с тем, что скорость потока  $\mu$  в достаточно длинных колонках изменяется, возрастая от начала к концу колонок. Это возрастание является следствием постоянства массовой скорости и уменьшения давления (и, следовательно, плотности) с длиной колонки.

Чтобы ответить на этот вопрос, следует рассмотреть поочередно все слагаемые в уравнении ван Деемтера. Первый член  $A$  в записи ван Деемтера вообще не содержит скорости. В записи Гиддингса он зависит от отношения  $\frac{D}{\mu}$ , которое, однако, не зависит от давления и постоянно по длине колонки, так как числитель и знаменатель обратно пропорциональны давлению. Поэтому скорость может быть взята, например, на выходе, и тогда рассчитанное значение  $D$  будет отвечать одной атмосфере. Не трудно убедиться, что все члены уравнения ван Деемтера, кроме члена внутренней диффузии, также зависят от  $\frac{D}{\mu}$  и в них величина скорости может быть взята также равной скорости на выходе колонки. При расчете члена, отвечающего внутренней диффузии, необходимо брать среднюю скорость. Способ расчета средней скорости см., например, в работе [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по газовой хроматографии, под ред. Лейбнитца Штруппе, изд-во «Мир», М., 1969.
2. Кейлеманс А., Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
3. Giddings J. C., Dynamics of Chromatography, Part I, Principles and Theory, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, Marcel Dekker, Inc., New York, 1965.
4. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., Гостоптехиздат, 1962.

## IV. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ

---

### А. Введение

Действительное разделение компонентов смеси достигается в колонке, которая является главной составной частью хроматографа. В связи с этим успех или неуспех какого-либо разделения будет зависеть главным образом от выбора колонки. В газо-жидкостной хроматографии применяются как капиллярные, так и заполненные (или набивные) колонки. Капиллярные колонки представляют собой полые трубки малого диаметра, на стенки которых нанесена тонкая пленка жидкости. Набивные колонки заполняются твердым инертным носителем, на который в виде тонкой пленки нанесена нелетучая жидкость. Трубка колонки может быть изготовлена из стекла, металла или полимерного материала; обычно ее скручивают в спираль в соответствии с размерами термостата хроматографа.

Твердый носитель, тип и количество жидкой фазы, метод заполнения, длина и температура колонки являются важными факторами, от которых зависит достижение требуемого разделения. Размеры колонки определяют общее количество газа и жидкости, которое будет находиться внутри ее. Аналитические колонки представляют собой обычно трубки длиной 1—10 м с наружным диаметром 1,5—6 мм. Увеличение длины колонки улучшает разделение и иногда значительно.



## Б. Неподвижная жидкая фаза

Не существует безошибочного метода выбора наилучшей жидкой фазы для данного частного разделения. При выборе неподвижной фазы главным образом руководствуются накопленным опытом, причем часто наилучшую фазу определяют в результате подбора. Важные данные по технологии приготовления колонок уже были опубликованы в литературе; мы приведем краткий обзор имеющихся сведений, чтобы помочь читателю избежать непроизводительных затрат времени.

### 1. Свойства идеальной жидкой фазы

а) Хороший растворитель для компонентов смеси. (Если растворимость мала, компоненты выходят быстро и разделение плохое.)

б) Избирательная растворимость компонентов пробы.

в) Малая летучесть. (Для обеспечения продолжительной жизни колонки давление паров жидкой фазы при рабочей температуре должно быть 0,01—0,1 мм рт. ст.)

г) Термическая стабильность. (Нестабильности может способствовать каталитическое влияние твердого носителя при повышении температуры).

д) Химическая инертность при температуре колонки к представляющим интерес компонентам смеси.

### 2. Выбор жидкой фазы

Выбор жидкой фазы зависит от состава смеси. Чем больше известно о составе пробы (предполагаемые компоненты, диапазон температур кипения, строение соединений), тем легче выбрать соответствующую колонку и условия анализа.

Для достижения эффективного разделения жидкая фаза должна быть похожа по химическому строению на компоненты смеси. Например, углеводороды лучше разделяются на жидкой фазе, которая также является углеводородом; парафины — на сквалане (углеводород с длинной цепью); полярные соединения — на полярной жидкой фазе; спирты — на халькомиде (амид).

Если компоненты смеси относятся к соединениям различных классов, но мало отличаются по температуре кипения, то необходимо использовать жидкие фазы различной полярности. Изменением полярности фазы можно добиться такого соотношения сил взаимодействия, при котором будет достигнуто эффективное разделение.

Таблица 3

## Классификация анализируемых веществ

Класс I	Класс II
Вода	Спирты
Глицерин, глицерин и т. д.	Жирные кислоты
Аминспирты	Фенолы
Оксикислоты	Первичные и вторичные амины
Полифенолы	Оксимы
Двухосновные кислоты	Нитросоединения с атомами водорода в $\alpha$ -положении
	Нитрилы с атомами водорода в $\alpha$ -положении
	$\text{NH}_3$ , $\text{HF}$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{HCN}$
Класс III	Класс IV
Простые эфиры	$\text{CHCl}_3$
Кетоны	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Альдегиды	$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$
Сложные эфиры	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
Третичные амины	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ и т. д.
Нитросоединения, не содержащие атома водорода в $\alpha$ -положении	• Ароматические углеводороды
Нитрилы, не содержащие атома водорода в $\alpha$ -положении	Непредельные углеводороды
	Класс V
	Насыщенные углеводороды
	$\text{CS}_2$
	Меркаптаны
	Сульфиды
	Галогенуглероды, не отнесенные к классу IV, такие, как $\text{CCl}_4$

В табл. 3 приведено разделение соединений по функциональным группам на пять классов, предложенное Эвеллом с сотр. [6].

К классу I отнесены соединения, которые могут образовывать водородные связи. Класс II состоит из соединений,

содержащих как донорный атом (O, N, F), так и активный атом водорода. Соединения, молекулы которых содержат донорный атом, но в состав которых не входит активный атом водорода, отнесены к классу III. В класс IV входят соединения, молекулы которых содержат активный атом водорода, но не содержат донорного атома. Соединения, не проявляющие способности к образованию водородных связей, составляют класс V.

Таблица 4

Классификация жидких фаз<sup>a</sup>

Класс А (I)	Класс В (II)
FFAP	Тетрацианэтилпентаэритрит
20М-ТРА	Зонил Е-7
Карбовакс	Этофат
Юкон	$\beta$ , $\beta'$ -Оксидипропионитрил
Версамид 900	ХЕ-60
Халькомид	ХФ-1150
Квадрол	Амин 220 (Amin 220)
TNEED	Эпон 1001
Маннит	Цианэтилсахароза
Диглицерин	
Касторвакс	
Класс С (III)	Класс D (IV и V)
Все полиэфиры	•SE-30
Дибутилтетрахлорфталат	•SF-96
SAIB	DC-220 •
Трикрезилфосфат	DOW-11
STAR	Сквалан
Бензилцианид	Гексадекан
Лексан	Апиезоны
Пропиленкарбонат	
QF-1	
Полифениловый эфир	
Диметилсульфолан	

<sup>a</sup> Пояснения к фирменным названиям некоторых жидких фаз приведены в конце книги. — Прим. ред.

В табл. 4 приведены некоторые обычно применяемые жидкие фазы, названия которых расположены в соответствии с классификацией, данной в табл. 3.

Анализируемое вещество будет удерживаться более сильно той жидкой фазой, которая является наиболее близкой к нему в соответствии с классификацией, приведенной

в табл. 4. Как правило, это отвечает большей растворимости вещества в жидкой фазе и обычно лучшему разделению (табл. 5).

Таблица 5

## Влияние выбора жидкой фазы на характеристики удерживания

Анализируемое вещество (класс)	Жидкая фаза (класс)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>● III</li> <li>● IV</li> <li>V</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C</li> <li>● D</li> <li>С или D</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Квазиидеальные системы; вещества разделяются по температурам кипения</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● IV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>C</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>I</li> <li>II</li> <li>III</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A или B</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Обычно вещество удерживается жидкой фазой</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>II</li> <li>IV</li> <li>V</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>D</li> <li>B</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>I</li> <li>IV</li> <li>V</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>D</li> <li>A</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Анализируемое вещество не удерживается жидкой фазой; часто растворимость очень мала</li> </ul>

Рассмотрим этанол (т. кип.  $78^\circ$ , класс II) и 2,2-диметилпентан (т. кип.  $79^\circ$ , класс V). Для получения хорошего разделения выбираем по табл. 4 жидкую фазу, указанную в списке B (или A) или с противоположной стороны в списке D. В случае фазы из класса B этанол будет селективно удерживаться и парафин выйдет первым. Для фазы из класса D порядок выхода будет обратным и спирт выйдет первым.

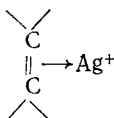
Если, кроме того, в смеси присутствовал бы третий компонент — бензол (т. кип.  $80^\circ$ , класс IV), то более предпочтительным было бы применение полярной жидкой фазы из класса B или A. В этом случае большая поляризуемость бензола (индукционные силы взаимодействия) приводит к увеличению его времени удерживания по сравнению с па-

рафином\* и элюирование должно происходить в следующем порядке: парафин, бензол, этанол. Это разделение связано не только с ориентационными, но и с индукционными силами.

### 3. «Суперселективные» жидкие фазы

Некоторые жидкие фазы можно рассматривать как «суперселективные». Селективность некоторых из этих фаз обусловлена образованием комплексов с отдельными анализируемыми веществами, что обеспечивает эффективное разделение.

а) *Комплексы нитрата серебра.* Ионы серебра образуют комплексы с олефинами следующего типа:



В качестве селективных фаз для разделения олефинов использовались насыщенные растворы нитрата серебра в этиленгликоле, глицерине, триэтиленгликоле [1, 8] или бензилцианиде [11]. Бензилцианид обладает преимуществами по сравнению с гликолями, так как он не гигроскопичен и не требует применения сухого газа-носителя. Парафины не задерживаются и быстро проходят через колонку, в то время как ацетилены реагируют с образованием ацетиленидов серебра и остаются на колонке. Температура колонки должна быть ниже 40°; в противном случае аддукты с AgNO<sub>3</sub> не образуются и растворы серебра являются нестабильными.

б) *Комплексы перхлората ртути.* Перхлорат ртути был использован для удаления ненасыщенных соединений благодаря его способности к образованию π-комплексов

\* Взаимодействие бензола с полярными жидкими фазами определяется в основном не поляризуемостью бензола, а так называемым донорно-акцепторным взаимодействием. Это взаимодействие заключается в том, что электроны молекулы бензола (донор) частично переходят к положительному иону полярной молекулы (акцептор). — *Прим. ред.*

с парафинами, олефинами и ароматическими углеводородами [7].

в) *Тетрацианэтилпентаэритрит* (ТЦЭП). ТЦЭП очень селективен по отношению к ароматическим углеводородам. Парафины до  $C_{13}$ ,  $\alpha$ -олефины до  $C_{13}$ , циклопарафины до  $C_{10}$  и циклоолефины до  $C_{10}$  элюируются совместно раньше бензола.

г) *Бентон-34* для разделения *o*-, *m*- и *n*-изомеров [2, 10, 12, 13]. Бентон-34 — глина, которая представляет собой продукт замещения катионов природной монтмориллонитовой глины ионами диметилдиоктадециламмония. Этот продукт смешивают либо с эфиром фталевой кислоты, либо с силиконовым маслом и в таком виде используют для нанесения на твердый носитель. На колонке длиной 4,6 м и диаметром 3 мм, наполненной хромосорбом W зернением 80—100 меш, пропитанным 5% бентона-34 и 5% динонилфталата, при 110° разделяются три изомера ксилола и этилбензола. На колонках с бентоном-34 были разделены также изомеры диэтилбензола, этилтолуола и дихлорбензола. Природа селективности бентона-34 может быть связана с его слоистой структурой. Легкость адсорбции анализируемого вещества между слоями набухшей глины, нанесенной на поверхность носителя, по-видимому, зависит от геометрической формы молекул анализируемого вещества.

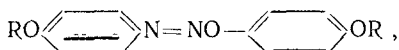
Бентон-34 не удерживает *n*-изомеры, так что они элюируются раньше *m*- и *o*-изомеров.

д) *Жидкие кристаллы*. Жидкие кристаллы являются промежуточными между кристаллическими твердыми веществами и нормальными изотропными жидкостями. Они могут существовать в двух фазах — смектической и нематической. При повышении температуры твердое вещество проходит смектическое и нематическое жидкие состояния, прежде чем образует нормальную жидкую фазу [4, 5].

В нематической фазе молекулы могут свободно перемещаться только в параллельных плоскостях. В связи с такой упорядоченной структурой нематические жидкие кристаллы и проявляют селективное средство по отношению к линейным молекулам. Они удерживают *n*-замещенные бензолы больше, чем *o*- или *m*-изомеры.

Типичным примером жидкого кристалла может служить

следующее соединение:



где R есть  $\text{CH}_2$  или *n*- $\text{C}_3\text{H}_7$  или *n*- $\text{C}_7\text{H}_{15}$ .

*n*-Азоксанизол является нематической жидкостью в области 120—135°.

#### 4. Особые случаи хроматографического разделения

Хроматограммы, приведенные на рис. 14—17, иллюстрируют трудности, возникающие иногда при выборе жидкой фазы, необходимой для разделения определенной смеси. Жидкие фазы, указанные в подписях под рисунками, оказались единственными, с помощью которых удалось осуществить каждое из разделений. См. также табл. 6.

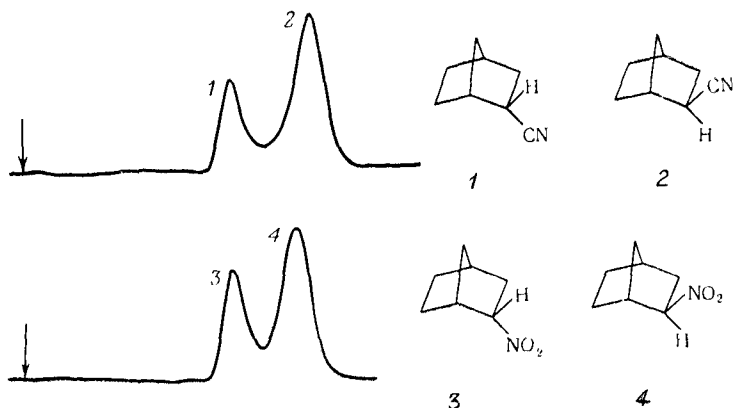


Рис. 14. Разделение *экзо*- и *эндо*-норборнилов.

Колонка длиной 3,3 м, заполненная хромосорбом W (зернением 60—70 меш), предварительно обработанным соляной кислотой, диметилдихлорсианом и пропитанным 20% FFAP. Температура 140°.

## В. Твердые носители

### 1. Свойства твердых носителей

Назначением твердого носителя является удерживание тонкой равномерной пленки жидкой фазы. Оптимальный твердый носитель должен обладать следующими характеристиками:

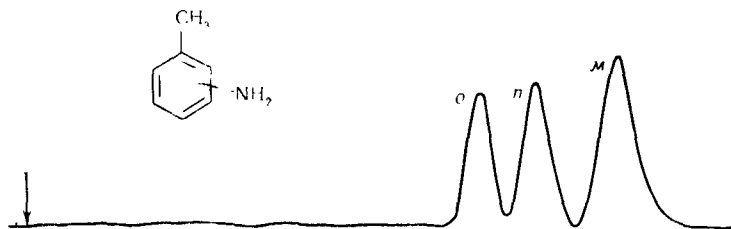


Рис. 15. Разделение *o*-, *m*- и *p*-толуидинов.

Колонка длиной 3,3 м, заполненная хромосорбом W (зернением 60—80 меш), предварительно обработанным щелочью и пропитанным 5% карбовакса 20 М. Температура 140°.



Рис. 16. Разделение гексанового и гексинового производных.

1 — 2,5-диметил-2,5-(диизобутилперокси)гексин; 2 — 2,5-диметил-2,5-(диизобутилперокси)гексан.

Колонка длиной 7 м, заполненная хромосорбом W (зернением 60—80 меш), предварительно обработанным кислотой, диметилдихлорсиланом и пропитанным 30% тетрацанэтилпентаэритрита. Температура 105°.

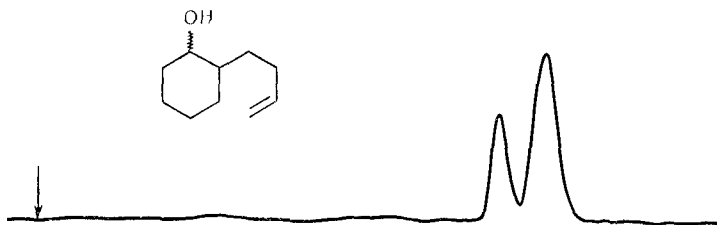


Рис. 17. Разделение эпимеров.

Колонка длиной 3,3 м, заполненная хромосорбом W (зернением 60—80 меш), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 15% зонила (Zonul) E-7. Температура 120°.



**Неподвижные жидкие фазы, рекомендуемые в зависимости от состава смеси**

Анализируемые вещества	Неподвижная фаза <sup>a</sup>
<p align="center"><i>Кислоты</i></p> <p>C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub> (свободные) Желчные и мочева Метилловые эфиры жирных кислот</p>	<p>FFAP SE-30 DEGS FFAP Апиезон L Тетрацианэтилпентаэритрит EGSS-X</p>
<p align="center"><i>Спирты</i></p> <p>C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> C<sub>1</sub> — C<sub>18</sub> Диолы — полиолы</p>	<p>Халькомид (Hallcomid) M-18 OL Карбовакс (Carbowax) 600 или 1540 FFAP Карбовакс (Carbowax) 20M FFAP QF-1</p>
<p align="center"><i>Альдегиды</i></p> <p>C<sub>1</sub> — C<sub>5</sub> C<sub>5</sub> — C<sub>18</sub></p>	<p>Этофат (Ethofat) Карбовакс (Carbowax) 20M</p>
<p align="center"><i>Алкалоиды</i></p>	<p>QF-1 SE-30</p>
<p align="center"><i>Производные аминокислот</i></p> <p>N-Бутилтрифторацетиловые эфиры</p>	<p>DEGS/EGSS-X</p>
<p align="center"><i>Амины (см. Азотсодержащие соединения)</i></p>	
<p align="center"><i>Бораны</i></p>	<p>Апиезон L</p>
<p align="center"><i>Эфирные масла</i></p> <p>Обычные</p>	<p>FFAP Карбовакс (Carbowax) 20M</p>
<p align="center"><i>Эфиры</i></p> <p>Простые Сложные смешанные</p>	<p>Карбовакс (Carbowax) 20M Дионилфталат Порапак Q</p>

Анализируемые вещества	Неподвижная фаза <sup>a</sup>
<i>Гликоли</i> <i>Галогенсодержащие соединения</i>	Порапак Q Карбовакс (Carbowax) 20M QF-1 (FS-1265) FFAP
Фреоны	Дибутилтетрахлорфталат Юкон полярный (UCON Polar) 2000
<i>Углеводы</i>	
Алифатические C <sub>1</sub> — C <sub>5</sub>	Пропиленкарбонат Карбовакс (Carbowax) 400 Трибутилфосфат
C <sub>5</sub> — C <sub>10</sub>	Дидецилфталат SE-30
Ароматические Оксисоединения Олефины C <sub>1</sub> — C <sub>6</sub>	Тетрацианэтилпентаэритрит Дибутилтетрахлорфталат 2,4-Ксиленилфосфат
C <sub>6</sub> и выше Полициклические	AgNO <sub>3</sub> /Бензилцианид Диметилсульфолан Пропиленкарбонат Карбовакс 20M SE-30 } на носителе, обработанном ди- FFAP } метилдихлорсиланом PMPE (5 колец)
<i>Кетоны</i>	Лексан (Lexan) FFAP
√ <i>Азотсодержащие соединения</i>	
Амины Амиды Аммиак	Дауфакс (Dowfax) 9N9/КОН Версамид (Versamid) 900 Этофат (Ethofat) или карбовакс (Carbowax) 600 на хромосорбе Т
<i>Нитрилы</i>	Тетрацианэтилпентаэритрит FFAP XF-1150
<i>Металлоорганические соединения</i>	FFAP SE-30

Анализируемые вещества	Неподвижная фаза <sup>a</sup>
<i>Пестициды</i>	Dow 11 QF-1 (FS-1265) SE-30 OV-1, OV-17
<i>Фосфорсодержащие соединения</i>	SE-30 STAP
<i>Силаны</i>	SF-96 FFAP
<i>Стероиды</i>	STAP XE-60 QF-1 (FS-1265) SE-30 OV-1, OV-17
<i>Производные сахаров</i> Триметилсилиловые эфиры	QF-1, SE-52
<i>Серусодержащие соединения</i>	Карбовакс (Carbowax) 20M FFAP Динонилфталат Порапак (Porapak) Q
Вода	Порапак (Porapak) Q
<i>Газы</i>	
Ag и O <sub>2</sub>	Колонка длиной 2 м с активированными молекулярными ситами 5A при -72°
H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , He, N <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	Колонка длиной 6,5 м с молекулярными ситами 13X
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , COS	Силикагель или порапак Q
Изотопы H <sub>2</sub>	Колонка длиной 2 м с активированными молекулярными ситами 13X
CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	Колонка длиной 0,8 м с силикагелем (внутренняя колонка) и колонка длиной 6,5 м с молекулярными ситами 13X (наружная)
N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NO	Порапак (Porapak) Q

<sup>a</sup> Расшифровка названий и обозначений некоторых жидких фаз приведена в конце книги.

- 1) большой удельной поверхностью (от 1 до 20  $m^2/g$ );
- 2) малым и одинаковым диаметром пор (10  $\mu k$  и менее);
- 3) инертностью, т. е. минимальным химическим или адсорбционным взаимодействием с пробой;
- 4) одинаковыми по форме и размерам частицами (для обеспечения эффективной упаковки);
- 5) механической прочностью (носитель не должен измельчаться при заполнении колонки).

Пока что не был описан материал, который удовлетворял бы всем перечисленным требованиям; однако в продаже находится несколько подходящих твердых носителей. Обычно приходится выбирать между инертностью и эффективностью (большой удельной поверхностью) носителя.

Сырьем для большинства твердых носителей, применяемых в газовой хроматографии, является диатомит, известный также под названием диатомового кремнезема, диатомовой земли или кизельгура. Диатомит состоит из панцирей диатомовых микроскопических одноклеточных водорослей, которые по своему химическому составу представляют в основном микроаморфную, содержащую воду окись кремния при наличии небольших примесей, главным образом окислов металлов. Отдельные панцири диатомовых водорослей очень малы, пористы и обладают большой поверхностью.

Существует пять типов хромосорба\*: А, G, P, W и T. Каждый из них изготавливается как в необработанном, так и в обработанном виде и с различным размером частиц.

*Хромосорб А* предназначен для использования в препаративной газовой хроматографии. Он обладает достаточно большой емкостью по отношению к жидкой фазе (до 25%), механической прочностью и небольшой адсорбционной активностью поверхности. По размерам частиц он бывает трех видов: 10—20, 20—30 и 30—40 меш. Это позволяет использовать длинные колонки с небольшим перепадом давления.

*Хромосорб G* применяется для разделения полярных соединений. Благодаря малой удельной поверхности и высокой прочности он явился хорошей заменой для легких хрупких носителей, таких, как хромосорб W.

\*См. примечание на стр. 22.

В связи с меньшей удельной поверхностью и большей плотностью на хромосорб G наносится меньшее количество жидкой фазы (5% фазы на хромосорбе G соответствует 12% на хромосорбе W).

*Хромосорб Р* изготавливается из выпускаемого фирмой «Johns Manville» огнеупорного кирпича С-22. Он представляет собой относительно твердый кальцинированный диатомит розового цвета. Хромосорб Р обладает большей адсорбционной активностью по сравнению с другими видами хромосорба и поэтому используется в основном для разделения углеводов, по отношению к которым он является наиболее эффективным.

*Хромосорб Т* представляет собой фторуглеродный полимер, полученный отсеиванием тефлона 6\*. Этот носитель рекомендуется использовать при разделении высокополярных или реакционноспособных соединений, таких, как вода, гидразин, двуокись серы и галогены. Поверхность такого носителя инертна по отношению к перечисленным соединениям, благодаря чему пики получают симметричными. Однако в связи с относительно невысокой эффективностью колонок, заполненных хромосорбом Т, его следует использовать только в тех случаях, когда требуется очень инертный носитель.

● *Хромосорб W* — кальцинированный диатомитовый носитель, выпускаемый фирмой «Johns Manville» в связи с производством фильтрующих материалов типа целита, например целита 545. Хромосорб и по своим свойствам похож на целит 545. Он имеет белый цвет, является более хрупким, чем хромосорб G. Поверхность его относительно инертна, и он используется для разделения полярных соединений.

Поверхность диатомитовых носителей покрывают силаноловыми (Si—OH) и силоксановыми (Si—O—Si) группами, которые могут образовывать водородные связи с жидкой фазой и анализируемыми веществами.

Сравнение необработанных твердых носителей приведено на рис. 18. *Эффективность* характеризовалась числом теоретических тарелок, рассчитанных для *n*-гексана. Наименьшая эффективность получена для колонки с хромосорбом Т.

---

\* Изготовитель — фирма «Du Pont».

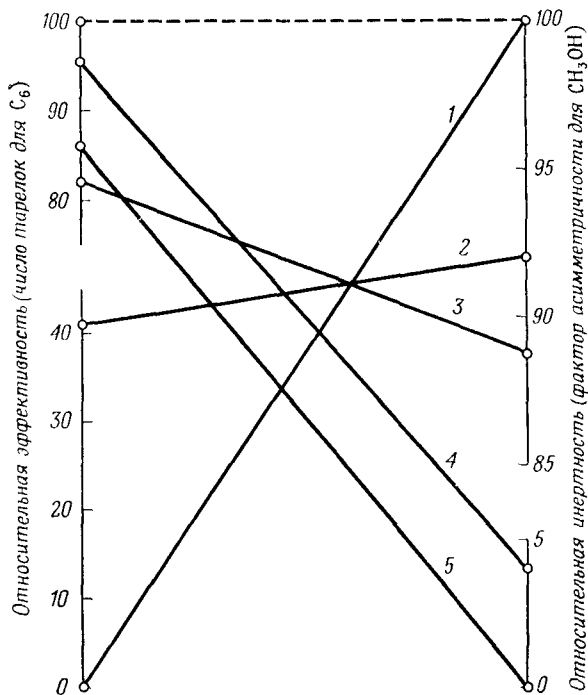


Рис. 18. Сравнение необработанных твердых носителей.  
 1 — хромосорб Т; 2 — хромосорб G; 3 — хромосорб W; 4 — огнеупорный кирпич;  
 5 — хромосорб Р.

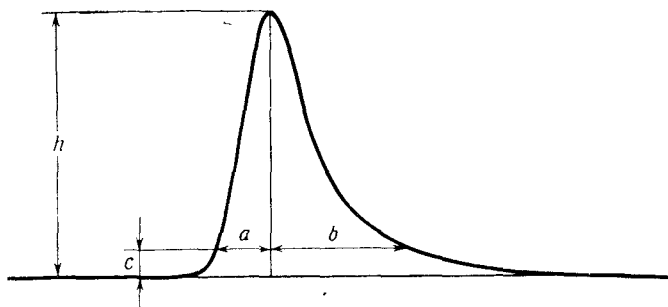


Рис. 19. Расчет фактора асимметрии.

$$\text{Фактор асимметрии} = \frac{a}{b} 100; c = 0,1 h.$$

Число тарелок, полученное на этом носителе, было вычтено из соответствующего числа тарелок для других носителей, и, таким образом, для хромосорба Т эффективность была приравнена 0%. Огнеупорный кирпич, тщательно отсеянный от пыли, оказался наиболее эффективным, и ему была приписана величина эффективности, равная 100%. Эффективность других носителей, выраженная в процентах, занимала промежуточное положение между хромосорбом Т и огнеупорным кирпичом (без пыли). Таким образом, в порядке уменьшения эффективности носители располагаются в следующий ряд: огнеупорный кирпич, хромосорб Р, W, G и Т. *Инертность* (и, следовательно, возможность анализа полярных соединений) определялась по измерению фактора асимметричности для метанола, как показано на рис. 19. При расчете этого фактора производится сравнение правой части основания (*b*) пика с его левой частью (*a*). Ширина основания измеряется на высоте (*c*), равной 10% высоты пика. Каждый из носителей пропитывали 15% сквалана и исследовали в колонке длиной 3,3 м. В порядке убывания инертности носители располагаются следующим образом: хромосорб Т, G, W, огнеупорный кирпич и хромосорб Р. Величины 100 и 0%, как видно из рис. 18, были приписаны хромосорбу Т и Р соответственно; инертность остальных носителей заключена между значениями для хромосорба Т и Р.

Свойства некоторых носителей приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Химический состав некоторых носителей [3]

	Огнеупорный кирпич С22	Целит 545	Хромосорб Р	Хромосорб W
SiO <sub>2</sub>	89,7	89,9	89,2	91,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	3,6	5,1	4,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,55	1,65	1,50	1,15
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,30	0,30	0,25
CaO	1,30	1,75	0,90	0,40
MgO	0,9)	0,70	1,00	0,65

Таблица 8

## Физические свойства некоторых носителей

Хромосорб	Насыпной вес	Плотность при подпрессовке	Удельная поверхность, $M^2/g$	pH
T	0,42	0,49	7,8	—
G	0,47	0,58	0,5	8,5
W	0,18	0,24	1,0	8,5
A	0,40	0,48	2,7	7,1
P	0,38	0,47	4,0	6,5

• 2. Влияние поверхности твердого носителя

Известно, что диатомитовые носители не являются инертными и существенно различаются по адсорбционной и каталитической активности. Адсорбция может быть обнаружена по появлению асимметричных и искаженных пиков. Каталитический эффект может привести к появлению дополнительных пиков.

Гидроксильные и окисные группы на поверхности носителя могут быть дезактивированы небольшим количеством полярной жидкой фазы, которое зависит, однако, от содержания неподвижной фазы на носителе и является трудно воспроизводимым. Более общий метод — связывание гидроксильных групп соответствующим реагентом. Активный водород гидроксидов может быть замещен силильными группами диметилдихлорсилана (ДМХС) или гексаметилдисилазана (ГМДС), как показано на рис. 20 и 21 соответственно.

О влиянии такой обработки на свойства носителя можно судить по данным, представленным на рис. 22. Аэропак 30 больше всех приближается по своим свойствам к идеальному носителю, пригодному для разделения неполярных и полярных соединений. Аэропак 30 представляет собой хромосорб W, нейтрализованный, обработанный диметилдихлорсиланом [9] и с частицами одинакового размера (подробности приготовления см. в приложении).



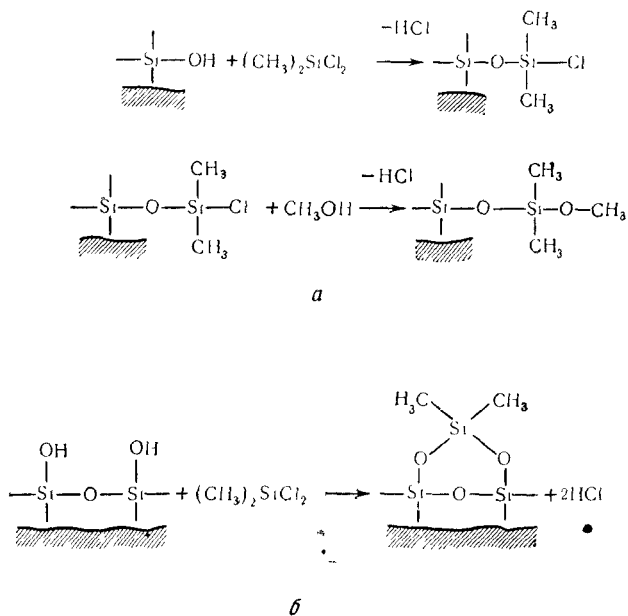


Рис. 20. Взаимодействие поверхности твердого носителя с диметилдихлорсианом (ДМХС).  
*a* — единичные гидроксильные группы; *b* — соседние гидроксильные группы.

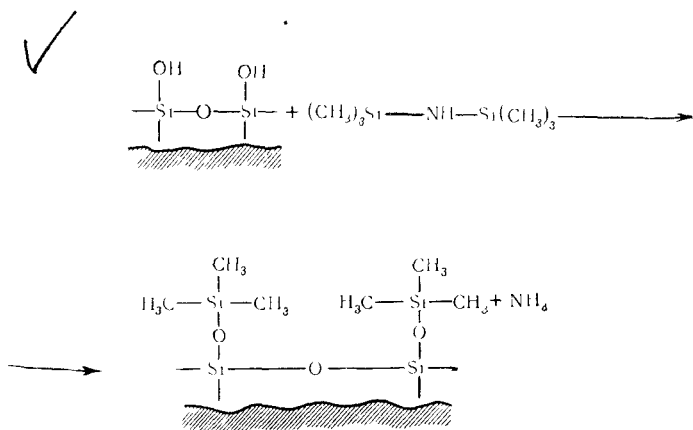


Рис. 21. Взаимодействие поверхности твердого носителя с гексаметилдисилазаном (ГМДС).

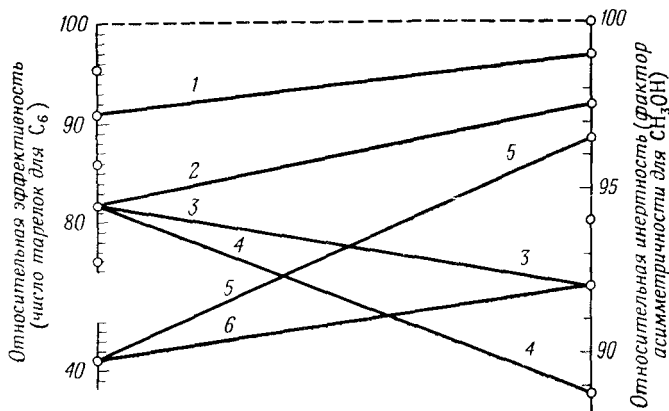


Рис. 22. Сравнение обработанных твердых носителей.

1 — аэропак 30; 2 — хромосорб W, обработанный диметилдихлорсиланом (ДМХС); 3 — хромосорб W, обработанный гексаметилдисилазаном; 4 — хромосорб W; 5 — хромосорб G, обработанный диметилдихлорсиланом; 6 — хромосорб G.

### 3. Размер частиц

Согласно уравнению ван Деемтера (гл. III), очевидным путем снижения величины  $A$  является уменьшение диаметра частиц  $d_p$ . Однако с уменьшением диаметра частиц возрастает перепад давления на колонке, что в конечном счете ограничивает возможности анализа. Эффективность колонки возрастает также при использовании узких фракций (по диаметру частиц) носителя. Чем более равномерно наполнение, тем меньше член  $A$ . Для колонок диаметром 3 мм наиболее предпочтителен носитель с размером частиц 100—120 или 80—100 меш, а для колонок диаметром 6 мм — носитель 40—60 и 60—80 меш.

Частицы носителей обычно замеряются при просеивании через стандартные сита ASTM. Число меш соответствует числу отверстий на единицу длины в дюймах. Частицы, которые проходят через сита 60 меш, но не проходят через сита 80 меш, характеризуются величиной 60—80 меш.

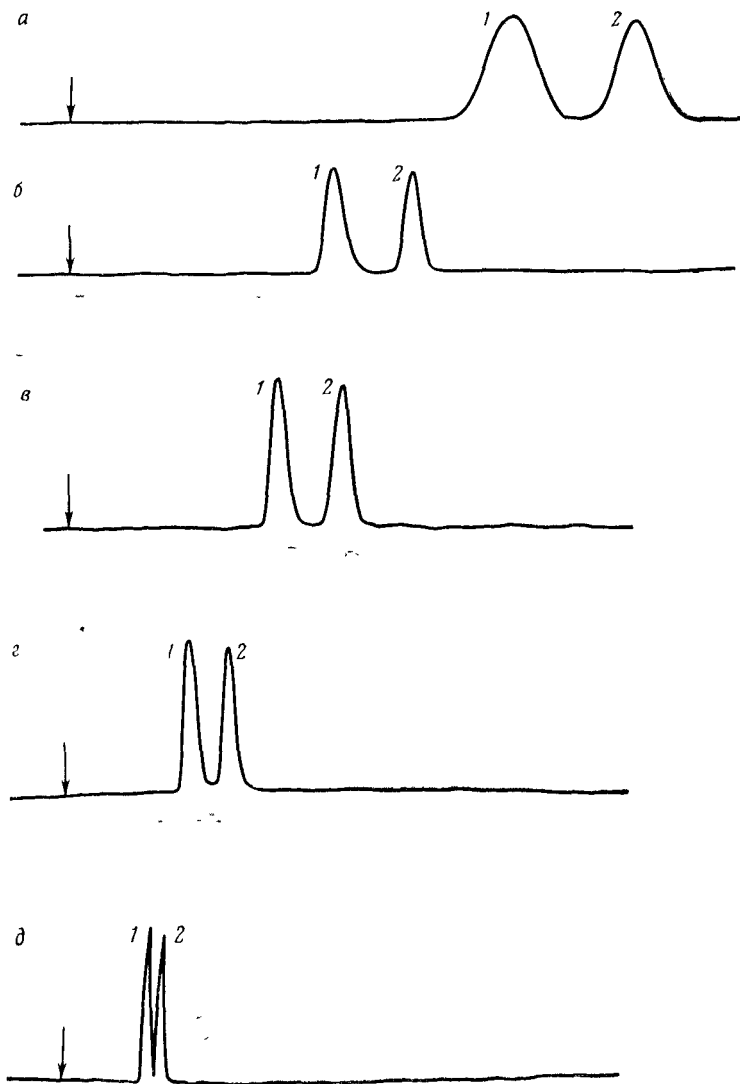
### Г. Содержание неподвижной фазы

Количество жидкой фазы должно быть достаточным для того, чтобы покрыть частицы носителя тонким равномерным слоем. При избытке жидкой фазы происходит накапливание

ее в промежутках между частицами и эффективность колонки снижается. Для носителей на основе диатомовых земель эффективность резко падает при нанесении жидкой фазы в количествах, превышающих 30% от веса носителя. Несколько лет назад нанесение жидкой фазы на диатомитовые носители в количествах 15—30% было общепринятым. В настоящее время наблюдается тенденция применять колонки с небольшим процентом жидкой фазы (2—10%) и сокращать время анализа. На тефлоновых носителях максимальное количество жидкой фазы составляет около 10% по весу. Стекланные шарики обладают настолько небольшой поверхностью, что в этом случае количество фазы должно составлять меньше 0,25% по весу.

Время удерживания пропорционально количеству нанесенной жидкой фазы (в граммах), поэтому при нанесении меньших количеств фазы анализ ускоряется. (Изменение времени удерживания в зависимости от содержания жидкой фазы показано на рис. 23.) Однако слишком малые количества неподвижной фазы могут привести к тому, что активные центры поверхности носителя окажутся не покрытыми пленкой жидкости. Это может вызывать необратимую адсорбцию или разложение пробы. Для исключения подобных явлений необходимо использовать высокоинертные носители типа аэропак 30 или газ-хром Р с малыми количествами жидкой фазы. Как тефлон, так и стекланные шарики являются инертными, однако эффективность колонок с такими носителями недостаточна для обеспечения анализа смесей стероидов, пестицидов или природных соединений.

При выборе количества жидкой фазы необходимо иметь также в виду летучесть пробы. Вещества с низкой летучестью (типа стероидов) лучше разделяются на колонках с небольшими количествами жидкой фазы: 3% и менее. Для соединений с высокой летучестью (типа легких углеводов) требуются большие количества жидкой фазы: 20—30%, так как растворимость их в жидких фазах мала. Чем больше количество жидкой фазы, тем более длительное время соединения находятся в жидкости и тем лучше условия для разделения.



Р и с. 23. Зависимость времени удерживания от количества жидкой фазы.

Процентное содержание жидкой фазы (при  $50^\circ$ ): а—30%; б—20%; в—10%; г—5%; д—1%.

### Д. Температура колонки

Коэффициент распределения очень сильно зависит от температуры. В большинстве случаев повышение температуры на  $30^\circ$  приводит к уменьшению коэффициента распределения в два раза, и, таким образом, вдвое увеличивает скорость перемещения компонента. Непосредственным

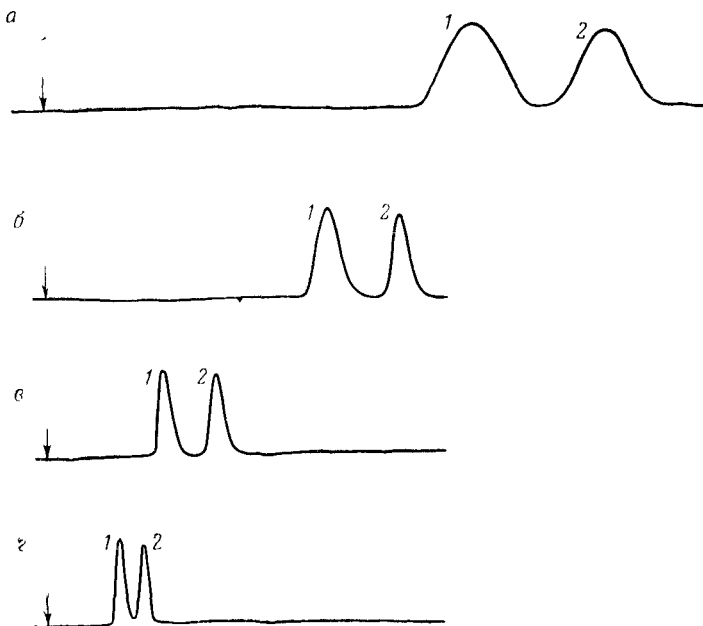


Рис. 24. Зависимость времени удерживания от температуры.  
20% жидкой фазы: а—при  $30^\circ$ ; б—при  $40^\circ$ ; в—при  $50^\circ$ ; г—при  $60^\circ$ .

результатом повышения температуры является сокращение времени анализа (рис. 24).

В общем случае разделение может быть улучшено при снижении температуры. Выбор оптимальной температуры определяется тем, что она не должна быть слишком высокой, чтобы не ухудшилось разделение, и в то же время она не должна быть слишком низкой, чтобы существенно не

увеличивалось время удерживания. Температура устанавливается примерно равной средней температуре кипения смеси. При использовании большого количества жидкой фазы требуется применение высоких температур; повышение температуры необходимо также в случае жидкой фазы с большой удерживающей способностью.

При выборе температуры колонки необходимо также иметь в виду максимальную и минимальную рабочие температуры используемой жидкой фазы. Некоторые жидкости разлагаются и не могут быть использованы выше определенных температур; другие просто испаряются, что приводит к постепенному изменению процентного содержания жидкой фазы.

Максимально допустимые температуры для ряда жидких фаз приведены в приложении. Эти температуры не должны быть превышены, так как в противном случае колонка может выйти из строя. Для некоторых жидких фаз существуют минимальные рабочие температуры: 150° для версамида 900, 60° для карбовакса 20 М и жидкой фазы FFAP, 80° для апиэзона L.

Для того чтобы колонка работала эффективно, необходимо, чтобы температура колонки была выше температуры плавления жидкой фазы. Рекомендации по приготовлению колонок также приведены в приложении.

#### ЛИТЕРАТУРА

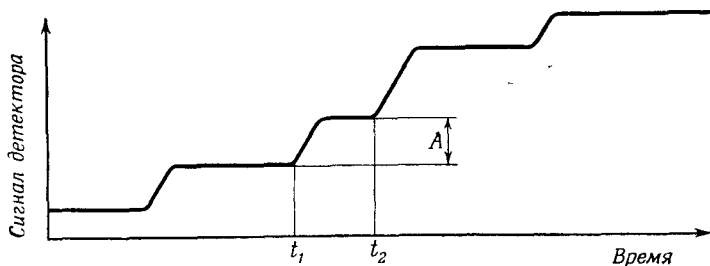
1. Bednas M. E., Russell D. S., Can J. Chem., **36**, 1272 (1958).
2. Blake C. A., Anal. Chem., **35**, 1759 (1963).
3. Blandenet G., Robin J., J. Gas Chromatog., **2**, 225 (1964).
4. Dewar M. J. S., Schroeder J. P., J. Am. Chem. Soc., **86**, 5235 (1964).
5. Dewar M. J. S., Schroeder J. P., J. Org. Chem., **30**, 3485 (1965).
6. Ewell R. N., Harrison J. M., Berg L., Ind. Eng. Chem., **36**, 871 (1944).
7. Ferrin C. R., Chase J. O., Hurn R. W., Gas Chromatog. N. Brenner, et. al., eds., Academic Press, New York, 1962, p. 423.
8. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J., J. Chromatog., **1**, 509 (1958).
9. Horning E. C., Moscatelli E. A., Sweely C. C., Chem. a. Ind. (London), 751 (1959).
10. Mortimer J. V., Gent P. L., Nature, **197**, 789 (1963).
11. Spencer S. F., Anal. Chem., **35**, 592 (1963).
12. Van de Craats F., Anal. Chim. Acta., **14**, 136 (1956).
13. White D., Nature, **179**, 1075 (1957).

### А. Введение

Хроматографический детектор — это устройство, которое регистрирует в потоке газа-носителя разделенные компоненты смеси и измеряет количество каждого из них.

Детекторы могут быть *интегральные* и *дифференциальные*.

Сигнал интегрального детектора пропорционален общей массе вещества в элюированной полосе. Когда через детек-



Р и с. 25. Интегральная хроматограмма.

$A$  — расстояние, пропорциональное массе компонента, элюированного за интервал времени  $t_2 - t_1$ .

тор проходит чистый газ-носитель, на диаграммной ленте записывается горизонтальная прямая линия. При прохождении полосы компонента перо самописца перемещается поперек диаграммной ленты на расстояние, пропорциональное массе компонента в полосе. Когда элюируется полоса следующего компонента, перо снова перемещается перпендикулярно диаграммной ленте. Хроматограмма, полученная с помощью интегрального детектора, состоит из серии ступеней, высота которых пропорциональна массе компонента,

соответствующего данной ступени (рис. 25). Примером интегрального детектора может служить бюретка для титрования.

Сигнал дифференциального детектора пропорционален концентрации или массовой скорости потока элюируемого компонента. Наиболее подходящим примером детектора, реагирующего на концентрацию (концентрационный детек-

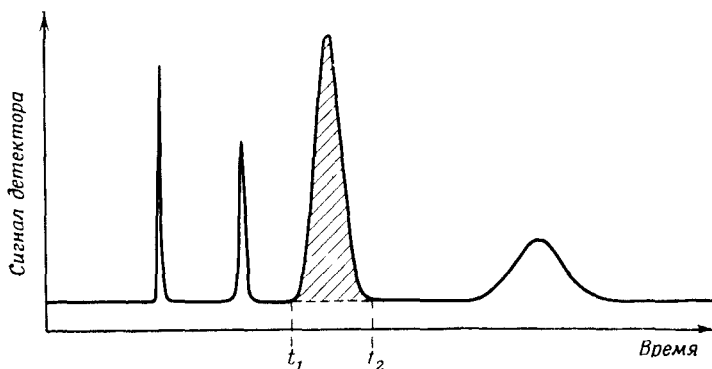


Рис. 26. Дифференциальная хроматограмма.

Заштрихованная площадь пропорциональна массе компонента, элюированного за интервал времени  $t_2 - t_1$ .

тор), является детектор по теплопроводности (катарометр). Пламенно-ионизационный детектор является примером детектора, реагирующего на массовую скорость (поточковый детектор). Хроматограмма, полученная с помощью дифференциального детектора, состоит из серии пиков, соответствующих отдельным компонентам. Площадь каждого пика пропорциональна массе соответствующего компонента (рис. 26). Дифференциальные детекторы получили более широкое распространение в связи с их большей точностью и удобством применения.

В случае идеального концентрационного детектора должна существовать зависимость

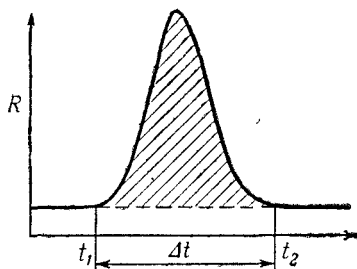
$$R = K_1 C, \tag{1}$$

где  $R$  — сигнал детектора (например, в милливольтгах);



$K_1$  — константа пропорциональности;  $C$  — концентрация компонента, проходящего через детектор.

Если построить зависимость сигнала  $R$  от времени  $t$ , то получим кривую, показанную на рис. 27. Обозначив



Р и с. 27. Зависимость сигнала детектора от времени.

заштрихованную площадь через  $A$ , находим

$$A = \int_{t_1}^{t_2} R dt. \quad (2)$$

Подставив в выражение (2) значение  $R$  из формулы (1), получим

$$A = \int_{t_1}^{t_2} K_1 C dt = K_1 \int_{t_1}^{t_2} C dt. \quad (3)$$

Теперь предположим, что полоса компонента имеет форму «пробки» (рис. 28), в которой концентрация компонента  $C$  постоянна и равна  $M/V$  (где  $M$  — масса компонента и  $V$  — объем «пробки»). При  $C = \text{const}$  можно записать

$$A = K_1 C \int_{t_1}^{t_2} dt = K_1 C (t_2 - t_1) = K_1 C \Delta t. \quad (4)$$

Но  $C = M/V$ , поэтому

$$A = (K_1 M/V) \Delta t. \quad (5)$$

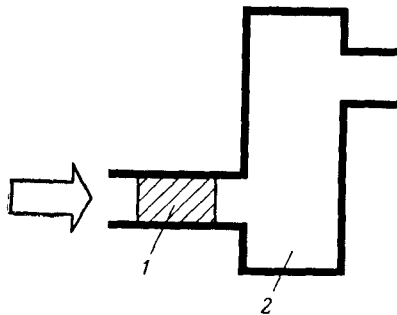
Учитывая, что  $V = F \cdot t$ , где  $F$  — скорость газа-носителя, получаем  $\Delta t = V/F$  и

$$A = (K_1 M_i V) (V/F) = K_1 M_i/F. \quad (6)$$

Таким образом,

$$A = K_1 M_i' F. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что площадь пика прямо пропорциональна массе компонента. Это выражение позволяет рассчитать содержание компонентов в весовых процентах, если известно отношение площадей пиков хроматограммы. При этом необходимо знать соответствующий поправочный коэффициент  $f$  (см. гл. VII). Из выражения (7) вытекает еще



Р и с. 28. Ввод пробы в виде «пробки».  
1 — пробка вещества; 2—детектор.

одно важное следствие: для концентрационного детектора площадь пика обратно пропорциональна скорости газаносителя. Поэтому для проведения точного количественного анализа с помощью детекторов по теплопроводности необходимо поддерживать скорость постоянной.

Для детекторов, реагирующих на массовую скорость потока  $dm/dt$ , таких, как пламенно-ионизационный детектор, справедлива зависимость

$$R = K_2 (dm/dt), \quad (8)$$

где  $K_2$  — новая константа пропорциональности;  $m$  — мгновенное значение массы компонента внутри детектора.

По аналогии с предыдущими рассуждениями получим

$$A = \int_{t_1}^{t_2} R dt = \int_{t_1}^{t_2} K_2 (dm/dt) dt = K_2 \int_{t_1}^{t_2} (dm/dt) dt. \quad (9)$$

Сокращая  $dt$  под знаком интеграла и интегрируя, находим, что

$$A = K_2 M. \quad (10)$$

Из выражения (10) следует, что для потокового детектора площадь пика пропорциональна массе элюированного компонента. Однако в отличие от концентрационного детектора площадь пика для потокового детектора *не зависит от скорости газа-носителя*. Поэтому для пламенно-ионизационного детектора поддержание постоянной скорости не имеет такого значения, как в случае детектора по теплопроводности.

## Б. Характеристики детектора

В связи с тем что хроматографические детекторы значительно отличаются по принципу работы, сравнение их вызывает затруднения. Однако существуют некоторые общие характеристики, позволяющие проводить сравнение различных детекторов. К ним относятся:

- 1) чувствительность;
- 2) уровень шумов;
- 3) линейный диапазон;
- 4) природа сигнала.

Кроме того, существуют второстепенные характеристики, которые также следует принимать во внимание. Детектор должен быть по возможности простым, недорогим, прочным и нечувствительным к изменениям температуры и скорости газового потока. Универсальный детектор должен реагировать на все виды соединений. В ряде случаев возникает также потребность в специфичных детекторах, таких, например, как детектор по электронному захвату или фосфорный, которые обладают селективной чувствительностью только к определенным классам соединений.

### 1. Чувствительность

Для *концентрационных* детекторов чувствительность выражается величиной сигнала детектора  $R$  (обычно в милливольтгах) на единицу концентрации компонента. Димбат, Портер и Стросс [1] приняли за единицу чувствительности сигнал, равный  $1 \text{ мв}$  при концентрации  $1 \text{ мг}$  на  $1 \text{ см}^3$  газа-носителя. В этом случае чувствительность детектора  $S$  может быть выражена в следующих единицах:

$$\text{мв}/(\text{мг}/\text{см}^3) = (\text{мв} \cdot \text{см}^3)/\text{мг}.$$

Обычно чувствительность детекторов по теплопроводности составляет от 1000 до 10 000  $(\text{мв} \cdot \text{см}^3)/\text{мг}$ .

Димбат, Портер и Стросс вывели выражение также для определения чувствительности как функции легко измеряемых параметров:

$$S = (A \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3)/\omega, \quad (11)$$

где  $S$  — чувствительность детектора  $[(\text{мв} \cdot \text{см}^3)/\text{мг}]$ ;  $A$  — площадь пика  $(\text{см}^2)$ ;  $c_1$  — чувствительность самописца  $(\text{мв}/\text{см}$  *диаграммной ленты*);  $c_2$  — обратная величина скорости *диаграммной ленты*  $(\text{мин}/\text{см})$ ;  $c_3$  — скорость газаносителя  $(\text{мл}/\text{мин})$ ;  $\omega$  — вес компонента  $(\text{мг})$ .

Для *поточковых* детекторов единица чувствительности Димбата  $S'$  должна быть модифицирована следующим образом:

$$\text{мв}/(\text{мг}/\text{сек}) = (\text{мв} \cdot \text{сек})/\text{мг}.$$

Аналогично величине  $S$  чувствительность *поточкового* детектора  $S'$  может быть выражена как

$$S' = (A \cdot c_1 \cdot c_2)/\omega. \quad (12)$$

Необходимо отметить, что  $S'$  не зависит от скорости газового потока, в то время как  $S$  пропорциональна этой скорости.

### 2. Уровень шумов

Выходной сигнал детектора может быть увеличен практически почти до любой желаемой величины с помощью электронного усиления. Поэтому чувствительность детек-

тора может быть получена в принципе сколь угодно большой. Однако электрические шумы, присущие детектору и электронным приборам, также усиливаются и наступает момент, когда уровень шумов настолько возрастает, что перекрывает сигнал детектора. Поэтому уровень шумов ограничивает величину наименьшей концентрации (или массовой скорости) компонента, которая может быть определена.

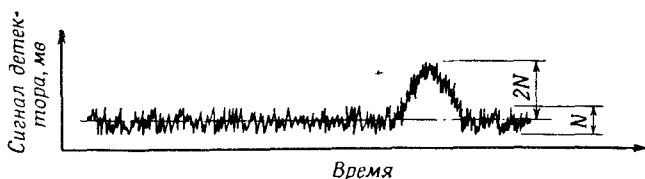


Рис. 29. Минимально детектируемое количество вещества.

На рис. 29 приведен пример записи сигнала детектора. Беспорядочные всплески высокой частоты представляют собой электрический шум в усиленном сигнале; величина расстояния между крайними значениями всплесков шума обозначена через  $N$ .

Очевидно, сигнал детектора по отношению к компоненту должен быть больше  $N$ , чтобы его можно было отличить от фонового шума. Минимально определяемой концентрацией является такая концентрация, для которой сигнал детектора равен удвоенной величине шума. Например, если уровень шума равен  $4 \text{ мкв}$ , то минимально определяемой концентрации будет соответствовать сигнал детектора, равный  $8 \text{ мкв}$ . Многие хроматографисты предпочитают использовать минимально определяемую концентрацию как меру чувствительности детектора вместо выражения чувствительности в единицах  $(\text{мв} \cdot \text{см}^3)/\text{мг}$ . Это оправдано, так как именно уровень шумов детектора в конечном счете определяет нижний предел чувствительности. Детектор может быть чрезвычайно чувствительным, однако если уровень его шумов при этом также чрезвычайно велик, то высокая чувствительность детектора бесполезна.

### 3. Линейный диапазон

Точность количественного анализа во многом определяется формой зависимости между концентрацией и сигналом детектора. Чем ближе эта зависимость к линейной, тем точнее анализ.

Рассмотрим, например, пламенно-ионизационный детектор, реагирующий на массовую скорость потока. Напомним, что

$$R = K_2(dm/dt). \quad (8)$$

Если бы значения  $R$  были отложены на графике в зависимости от  $dm/dt$ , то мы получили бы прямую линию с наклоном  $K_2$ . Однако диапазоны значений  $R$  и  $dm/dt$  на практике обычно столь широки, что более удобным является построение этого графика в логарифмической шкале:

$$\log R = \log K_2 + \log (dm/dt). \quad (13)$$

Уравнение (13) является уравнением вида  $y = a + bx$ , где  $b = 1$ , поэтому его графическим изображением служит прямая с тангенсом угла наклона, равным 1.

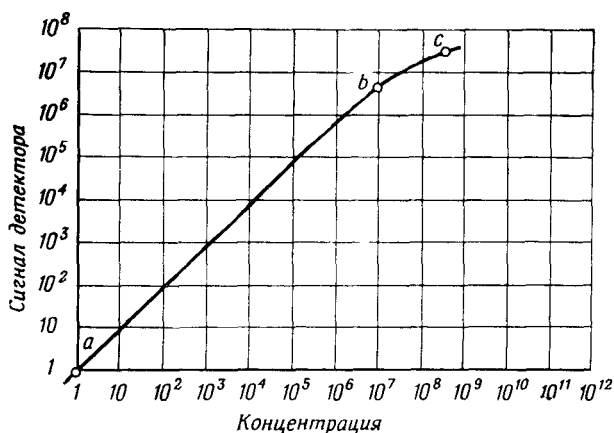
*Линейность* показаний детектора может быть определена как тангенс угла наклона кривой зависимости сигнала детектора, построенной в логарифмической шкале. В случае идеальной линейности этот наклон должен быть равен 1,00. На практике линейность пламенно-ионизационных детекторов составляет 0,95—0,99.

*Линейный диапазон* может быть определен как отношение наибольшей концентрации к наименьшей, между которыми заключена область линейных показаний детектора. Термин «линейный динамический диапазон» (ЛДД) иногда применяется как синоним выражения «линейный диапазон».

Для иллюстрации терминов «линейность» и «линейный диапазон» на рис. 30 приведен график в логарифмической шкале на основе данных, полученных для пламенно-ионизационного детектора. Значения сигнала детектора и массовой скорости приведены в произвольных единицах.

Измеренный тангенс угла наклона между точками  $a$  и  $b$  равен 0,97; следовательно, по определению линейность показаний детектора равна 0,97. Точка  $b$  представляет наибольшую массовую скорость, для которой линейность на-

ходила в пределах 0,95—1,00 (5% выбраны произвольно как допустимое отклонение от линейности). За точкой  $b$  линейность становится ниже 0,95. Линейный диапазон по



Р и с. 30. Линейный диапазон пламенно-ионизационного детектора.  
 $b/a = 10^7$ ;  $c/b = 50$ .

определению равен  $\frac{b}{a}$ , или  $10^7$ . Таким образом, данную кривую можно использовать при изменениях концентрации компонента в десять миллионов раз.

#### 4. Сигнал

Сигнал детектора определяется различными физико-химическими характеристиками анализируемых веществ и принципом работы детектора. Детектор по теплопроводности реагирует на разность теплопроводностей пробы и газа-носителя. Теплопроводность зависит от молекулярного веса. Это означает, что сигнал детектора изменяется для соединений с различным молекулярным весом, и поэтому необходимо использование поправочных коэффициентов (см. гл. VII).

Сигнал пламенно-ионизационного детектора различен для простых эфиров, сложных эфиров и углеводородов. Он

различен для одинаковых количеств различных веществ.

Каждый детектор требует калибровки для определения поправочных коэффициентов, необходимых для проведения количественного анализа.

## В. Детектор по теплопроводности (катарометр)

### 1. Принцип действия

Принцип действия детектора по теплопроводности основан на том, что нагретое тело теряет тепло со скоростью, зависящей от состава окружающего газа. В связи с этим

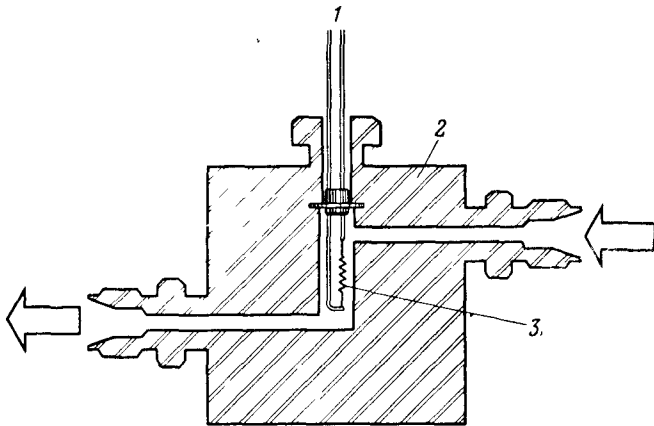


Рис. 31. Схема ячейки по теплопроводности.

1 — вывод к источнику напряжения и внешней мостовой схеме; 2 — блок детектора; 3 — нить катарометра.

скорость теплоотдачи может быть использована для определения состава газа. Первый прибор для определения чистоты газов был запатентован в 1915 г. Шейкспиром и назван катарометром (от греческого слова «катарос», что значит чистый). Детектор по теплопроводности был введен в газовую хроматографию Классоном [10] в 1946 г., и в настоящее время он является наиболее распространенным детектором.



На рис. 31 показана типичная ячейка по теплопроводности, состоящая из спиральной металлической нити, установленной внутри камеры в металлическом блоке.

Нагретая нить может терять тепло в результате следующих процессов:

- 1) передачи тепла газовому потоку;
- 2) конвекции (свободной и вынужденной);
- 3) излучения;
- 4) отвода тепла через металлические контакты на концах нити.

Отвод тепла на концах нити незначителен в связи с малой поверхностью контакта. Потери тепла за счет излучения пропорциональны  $(T_f^4 - T_b^4)$ , где  $T_f$  — абсолютная температура нити,  $T_b$  — абсолютная температура блока. Расчеты, проведенные для типичной температуры нити  $400^\circ$ , температуры блока  $300^\circ$  при диаметре нити  $0,001$  см и общей длине нити, не скрученной в спираль,  $10$  см, показали, что потери тепла в результате излучения составляют всего лишь около  $10^{-6}$  кал/сек. Следовательно, ими можно пренебречь. Свободной конвекцией также можно пренебречь в связи с небольшим внутренним диаметром камеры, где помещается нить.

Основными процессами, при которых происходит унос тепла, являются вынужденная конвекция и передача тепла газовому потоку, которая зависит от теплопроводности газа. С этими двумя процессами связано 75% или даже больше общих потерь тепла. Потери тепла, обусловленные вынужденной конвекцией, можно свести к минимуму, если соответствующим образом расположить нить внутри камеры (например, в так называемых камерах «диффузионного» типа, хотя диффузионные ячейки обладают нежелательно большой инерционностью). При использовании таких газов-носителей, как гелий или водород, превалируют потери тепла путем передачи его от нити к газу. В дальнейшем изложении предполагается, что единственной причиной тепловых потерь служит теплопроводность в газе-носителе.

Тепло отводится в тот момент, когда молекулы газа ударяются о нагретую нить и отскакивают от нее с возросшей кинетической энергией. Чем больше число таких столкновений в единицу времени, тем больше скорость отвода тепла. Теплопроводность газов зависит от подвижности их моле-

кул, т. е. от скорости, с которой молекулы газов могут диффундировать к нагретой нити и от нее. Скорость молекул является функцией молекулярного веса: чем меньше молекула, тем больше ее скорость и тем выше теплопроводность газа. Поэтому водород и гелий, имеющие наименьшие размеры молекул, обладают самой большой теплопроводностью.

Таблица 9  
Теплопроводность некоторых газов

Газ	$\lambda \cdot 10^5$	Молекулярный вес
Водород	41,6	2
Гелий	34,8	4
Метан	7,2	16
Азот	5,8	28
Пентан	3,1	72
Гексан	3,0	86

В табл. 9 приведены теплопроводности (в единицах СГС при  $0^\circ$ ) некоторых газов и показано, как уменьшается теплопроводность с увеличением молекулярного веса.

## √ 2. Чувствительные элементы детектора по теплопроводности

Основным элементом ячейки по теплопроводности служит металлическая нить, скрученная в спираль и расположенная внутри камеры в металлическом блоке. Нить изготавливают из материала, электрическое сопротивление которого резко изменяется с температурой, т. е. из материала, имеющего высокий температурный коэффициент сопротивления. Нить нагревают, пропуская через нее постоянный ток. В типичной ячейке по теплопроводности при газе-носителе гелии и силе тока  $175 \text{ ма}$  температура нити может на  $100^\circ$  превышать температуру блока. Температура нити определяется равновесием, устанавливающимся между входной электрической мощностью  $I^2R$  и мощностью тепловых потерь, связанных с отводом тепла окру-

жающим газом. В том случае, когда через ячейку протекает чистый газ-носитель, потери тепла постоянны и поэтому температура нити также постоянна.

При изменении состава газа, например при наличии анализируемого вещества, температура нити изменяется, что вызывает соответствующее изменение электрического сопротивления. Изменение сопротивления измеряется с помощью моста Уитстона.

Для изготовления нити выбирают металлы с высоким температурным коэффициентом сопротивления, как мы отмечали выше, и стойкие по отношению к химической коррозии. Обычно это платина, вольфрам и сплавы вольфрама.

Таблица 10

## Характеристики нитей

Нити, изготавливаемые фирмой «Gow-Mac»	Сопротивление (в ненагретом состоянии), ом	Относительная чувствительность	Максимальный рекомендуемый ток, ма	
			N <sub>2</sub>	He
W (вольфрам)	20	1,0	175	350
WX (вольфрам + 3% рения)	31	2,0	150	300
W-2 (вольфрам, две спирали)	40	2,2	125	300

В табл. 10 приведены характеристики некоторых обычно применяемых нитей.

В некоторых ячейках по теплопроводности предпочитают использовать вместо металлических нитей термисторы. Термисторы представляют собой спекшиеся смеси окислов марганца, кобальта и никеля с добавками микроэлементов для обеспечения желаемых электрических свойств. Они обладают значительно более высоким температурным коэффициентом, причем в отличие от металлов у термисторов этот коэффициент отрицателен. Термистор укрепляют в форме маленького шарика на платиновых проволочках и для обеспечения химической инертности покрывают стеклом. Термисторы обладают очень высокой чувствительностью, однако они применимы в ограниченном темпера-

гурном диапазоне и обладают плохой стабильностью. Их чувствительность уменьшается с ростом температуры, поэтому они обычно применяются при комнатной температуре. Более подробные сведения о термисторах можно найти в книге [17].

### 3. Электрическая схема

Изменение сопротивления нити должно быть измерено и преобразовано в выходной сигнал. На рис. 32 показана простая схема моста Уитстона. Если все четыре нити  $S_1$ ,  $S_2$ ,

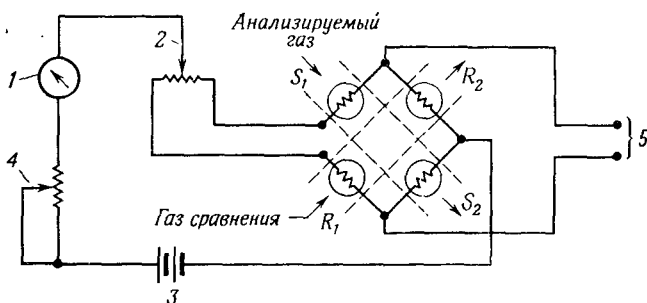


Рис. 32. Схема моста Уитстона для детектора по теплопроводности. 1 — измеритель тока; 2 — регулировка баланса; 3 — источник питания; 4 — регулировка тока; 5 — самописец.

$R_1$  и  $R_2$  находятся при одинаковой температуре и поэтому имеют одинаковое сопротивление, то мост сбалансирован и выходной сигнал равен нулю. Однако если сопротивления  $S_1$  и  $S_2$  в связи с изменением состава газа изменяются, то происходит разбаланс моста и возникает выходной сигнал. Большинство блоков детекторов содержит пару специально подобранных нитей ( $S_1$  и  $S_2$ ) в измерительной линии и такую же пару нитей ( $R_1$  и  $R_2$ ) в сравнительной линии. Это обеспечивает увеличение чувствительности в два раза по сравнению с мостами, в которых используются всего две нити, а также способствует стабилизации моста по отношению к колебаниям комнатной температуры. Каналы, соответствующие сравнительной и измерительной линиям, высверли-

ваются в цельнометаллическом блоке, обладающем большой теплопроводностью. Это обеспечивает стабилизацию температуры.

#### 4. Факторы, влияющие на чувствительность

Чувствительность ячейки по теплопроводности в зависимости от параметров ячейки определяется следующим выражением:

$$S = K \cdot I^2 \cdot R \frac{\lambda_c - \lambda_s}{\lambda_c} (T_f - T_b), \quad (14)$$

где  $S$  — чувствительность;  $K$  — константа ячейки, зависящая от ее геометрии;  $I$  — сила тока;  $R$  — сопротивление нити;  $\lambda_c$  — теплопроводность газа-носителя;  $\lambda_s$  — теплопроводность анализируемого газа;  $T_f$  — температура нити;  $T_b$  — температура блока детектора.

Из рассмотрения этого выражения становится очевидным, какие факторы и как влияют на чувствительность детектора.

а) *Сила тока.* Член  $I^2$  показывает, что увеличение силы тока в нити приводит к значительному увеличению выходного сигнала; кроме того, увеличение силы тока обуславливает возрастание температуры и сопротивления  $R$  нити. В конечном счете при увеличении силы тока в 2 раза чувствительность возрастает в 4—8 раз. Конечно, слишком сильное увеличение тока приводит к нестабильности нулевой линии и может вызвать перегорание нити.

б) *Газ-носитель.* Член  $\left(\frac{\lambda_c - \lambda_s}{\lambda_c}\right)$  возрастает с увеличением  $\lambda_c$ . Поэтому необходимо выбирать газ-носитель с максимально возможной теплопроводностью. Для органических соединений наиболее высокая чувствительность детектирования достигается при применении водорода или гелия в качестве газа-носителя.

в) *Температура.* Повышение температуры нити  $T_f$  (вызываемое увеличением силы тока  $I$ ) приводит к повышению чувствительности детектора. Однако температуру блока детектора следует поддерживать возможно более низкой с тем, чтобы максимизировать разницу  $(T_f - T_b)$ . В то же

время температура блока детектора должна быть достаточно высокой, чтобы избежать конденсации пробы внутри детектора.

*Вывод.* Для повышения чувствительности детектора по теплопроводности необходимы увеличение силы тока в нити, уменьшение температуры блока и выбор газа-носителя с высокой теплопроводностью.

#### **5. Рекомендации по работе с детекторами по теплопроводности**

а) Прежде чем включить ток, необходимо удостовериться в том, что газ-носитель проходит через детектор. Если поток газа-носителя, отводящего тепло, отсутствует, детектор может выйти из строя.

б) Перед сменой колонки, прокладки в месте ввода пробы и вообще перед любым соединением газовой линии с атмосферой необходимо выключать ток, иначе небольшие количества воздуха, проникающие в систему, могут окислить нагретые металлические нити и вывести их из строя.

в) Сильные помехи, дрейф нулевой линии или невозможность сбалансировать мост могут быть вызваны коррозией нитей. Если нити сильно прокорродировали, их следует заменить. Однако если дрейф нулевой линии резко возрастает, необходимо немедленно выключить ток и проверить систему на герметичность. Если система не герметична, то причиной внезапного дрейфа нулевой линии может быть начавшееся окисление нити воздухом, попавшим в камеру детектора. Воздух может диффундировать в систему даже при избыточном давлении газа-носителя. Если электрический ток выключен тотчас после начала дрейфа нулевой линии и герметичность системы налажена, то эти же нити могут быть использованы для дальнейшей работы.

г) Сильные шумы и дрейф нулевой линии могут быть также вызваны конденсацией на нити высококипящих компонентов. В этом случае следует охладить блок детектора до комнатной температуры, отсоединить колонку, поставить резиновую прокладку для ввода проб и гайку на вход детектора, затем ввести растворитель (бензол или толуол) в количестве, достаточном для заполнения каналов, и оста-

вить на ночь. Хорошим растворителем для силиконовых полимеров является горячий ксилол.

д) Такие вещества, как HCl, хлор, фтор, алкилгалогениды, фторорганические и другие реакционноспособные соединения, быстро выводят из строя стандартные нити. При работе с этими соединениями следует использовать блок детектора из никеля, а нити — покрытые тефлоном. В этом случае чувствительность уменьшается в 2—3 раза.

е) Детекторы по теплопроводности являются чувствительными к скорости газового потока. Для поддержания постоянной скорости газа-носителя необходимо использовать двухступенчатые регуляторы давления. Если при использовании детектора по теплопроводности разделение проводят с программированием температуры, то необходимо применять дифференциальный регулятор расхода, поскольку при повышении температуры газ-носитель расширяется. Для обеспечения стабильности нулевой линии во время программирования температуры необходимо использовать баллоны с высоким давлением газа.

#### Характеристики детектора по теплопроводности

Минимальное детектируемое количество	2—5 мкг (100 миллионных долей в 25 мкл жидкости или 100 миллионных долей в 5 мл газа)
Чувствительность	Ко всем веществам, за исключением газа-носителя
Линейный диапазон	10 000
Стабильность показаний	Хорошая
Газ-носитель	Гелий, водород, азот
Максимальная рабочая температура	450°

**Заключение.** Детектор не разрушает пробы, стабильный, средней чувствительности, недорогой, простой в обращении. Требуется хорошего регулирования температуры и скорости газового потока.

## Г. Ионизационные детекторы

### 1. Общий принцип работы

Принцип работы ионизационных детекторов основан на том, что электропроводность газа прямо пропорциональна концентрации в нем заряженных частиц. На рис. 33 в общем виде представлена электрическая схема ионизационного детектора.

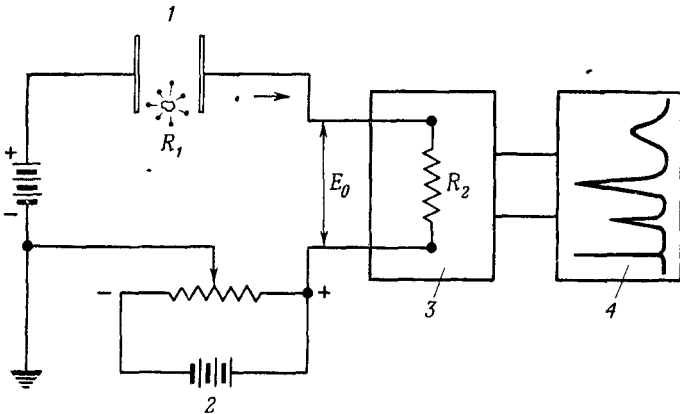


Рис. 33. Электрическая схема ионизационного детектора.

1—источник ионизации; 2—источник компенсационного напряжения; 3—электрометр; 4—самописец.

Газ, выходящий из колонки, проходит через пространство между электродами мимо источника ионизации, который ионизирует часть молекул в газовом потоке. Присутствие заряженных частиц (положительных ионов, отрицательных ионов, электронов) в межэлектродном пространстве обуславливает ток  $I$ , протекающий через это пространство и измерительное сопротивление  $R_2$ . Результирующее напряжение  $E_0$  на участке  $R_2$  усиливается с помощью электрометра и поступает на самописец.

Пространство между электродами можно представить как переменное сопротивление  $R_1$ , величина которого определяется количеством имеющихся заряженных частиц. Если в межэлектродном пространстве протекает чистый газ-но-



ситель, то концентрация заряженных частиц и, следовательно, величина тока будут постоянными. Этот ток называется «фоновым током». Фоновый ток целесообразно свести к минимуму, чтобы можно было более точно измерить небольшие изменения тока (легче измерить разность малых величин, чем такую же разность больших величин). Фоновый ток можно скомпенсировать противоположно направленным током такой же величины от источника «компенсационного напряжения». Таким образом, когда протекает только чистый газ-носитель, то тока нет, сигнал отсутствует и самописец записывает прямую нулевую линию. При прохождении компонента смеси через электродное пространство происходит ионизация молекул компонента. При этом количество заряженных частиц возрастает и сопротивление  $R_1$  падает, что приводит к появлению тока, в свою очередь вызывающего сигнал, который регистрируется самописцем в виде пика.

## 2. Пламенно-ионизационный детектор

а) *Принцип работы.* На рис. 34 показано схематически устройство типичного пламенно-ионизационного детектора (ПИД), в котором выходящий из колонки газ смешивается с водородом и сжигается в атмосфере воздуха или кислорода. Ионы и электроны, образованные в пламени, попадают в межэлектродное пространство, уменьшают его сопротивление, в результате чего во внешней цепи возникает ток. Впервые ПИД был выпущен в 1958 г. Первое время предполагали, что механизм образования заряженных частиц основан на термической ионизации. Полученные недавно доказательства показывают, что термическая ионизация, по-видимому, играет небольшую роль в общем механизме ионизации. В работе Стернберга и сотр. [2] проводится исчерпывающее обсуждение теорий пламенной ионизации.

б) *Сигнал детектора.* ПИД чувствителен фактически ко всем соединениям, за исключением тех, которые перечислены в табл. 11; следует обратить особое внимание на отсутствие чувствительности к воздуху,  $H_2O$  и  $CS_2$ . Нечувствительность к воздуху и воде делает ПИД особенно подходящим для анализа загрязнений в воздухе или водных смесях, таких, как алкогольные напитки, биологические

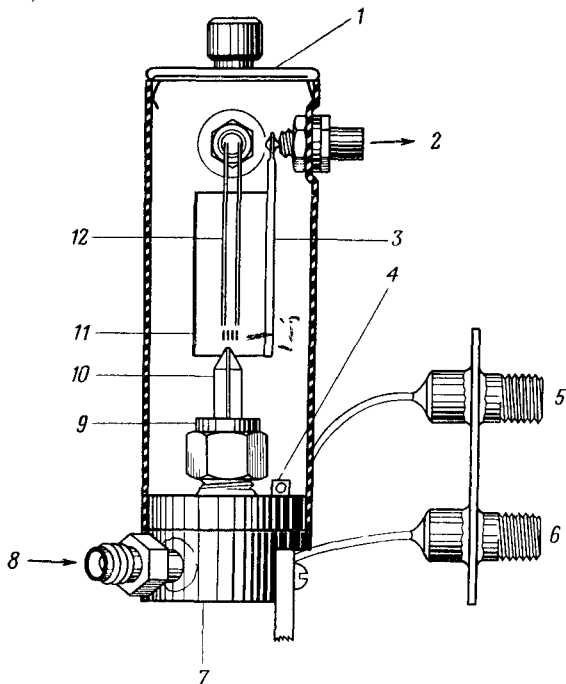


Рис. 34. Пламенно-ионизационный детектор.

1—цилиндрическая крышка; 2—вывод к электрометру; 3—положительный электрод (цилиндр); 4—сопло для подачи воздуха; 5—водород; 6—воздух или кислород; 7—основание детектора; 8—подсоединение колонки; 9—крепежная гайка; 10—кварцевая насадка; 11—спираль поджига пламени; 12—отрицательный электрод.

Таблица 11

**Вещества, к которым  
пламенно-ионизационный детектор  
не чувствителен или мало чувствителен**

He	CS <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Ar	COS	CO
Kr	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
Ne	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Xe	NO	SiCl <sub>4</sub>
O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	SiHCl <sub>3</sub>
N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>

системы и т. п. Аналогично из-за отсутствия «пика растворителя» сероуглерод может быть использован как растворитель при работе с ПИД.

Точный количественный анализ может быть проведен только при использовании поправочных коэффициентов чувствительности, учитывающих специфичность каждого компонента (табл. 12). Расчет этих коэффициентов чувстви-

Таблица 12

## Количественный анализ с пламенно-ионизационным детектором

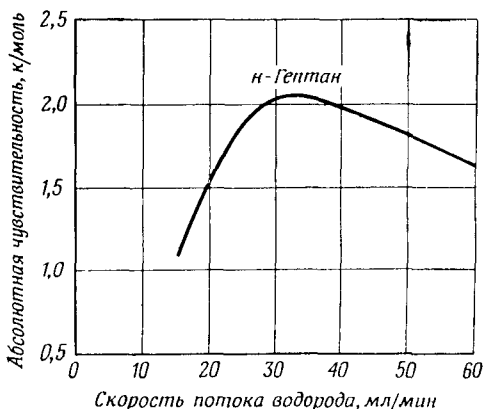
Смесь	Исходный состав, вес. %	Площадь пика, %	Поправочный коэффициент	Вычисленный состав, вес. %
I	Хлороформ	43,9	16,8	42,0
	Четыреххлористый углерод	40,6	11,7	37,6
	n-Гептан	7,5	33,2	9,9
	Толуол	8,0	38,3	10,5
II	Хлористый метил	37,9	21,1	37,2
	n-Бутан	30,1	74,2	37,7
	Четыреххлористый углерод	31,5	4,7	25,2

тельности и специфических величин для ПИД дается в гл. VII, посвященной количественному анализу.

в) *Зависимость чувствительности детектора от скорости потока.* Работа ПИД зависит от правильного выбора скоростей газов. Необходимо, чтобы соотношение скорости потоков водорода, газа-носителя и воздуха составляло 1 : 1 : 10. Таким образом, если скорость газа-носителя равна 30 мл/мин, то скорость потока водорода должна быть равна 30 мл/мин, а воздуха — 300 мл/мин. Не следует превышать определенного верхнего предела скорости газа-носителя; в противном случае высокая скорость сжигаемого газа (газ-носитель + водород) может вызвать колебание пламени горелки (что приведет к биениям нулевой линии) или полностью его погасить. Максимальная скорость газа-носителя для колонки с наружным диаметром 3 мм равна 30 мл/мин, а для колонки с диаметром 6 мм она составляет

80 мл/мин. При более высоких скоростях необходимо использовать горелки с более широкими соплами для того, чтобы уменьшить линейную скорость газа-носителя в горелке.

На рис. 35 приведена зависимость чувствительности ПИД (в кулонах на моль) от скорости потока водорода (мл/мин). Необходимо отметить, что чувствительность различна для разных соединений, но форма кривой чувствительности имеет общий характер для всех соединений: кривая достигает максимума при скорости водорода около 30 мл/мин.



Р и с. 35. Зависимость чувствительности пламенно-ионизационного детектора от скорости потока  $H_2$ .

Для приведенной кривой скорость газа-носителя была равна 30 мл/мин. Из рис. 35 видно, что чувствительность ПИД зависит от скорости водорода и что каждый детектор следует откалибровать, чтобы определить скорость потока водорода, соответствующую максимуму чувствительности.

г) *Минимально детектрируемое количество.* Для определенных условий эксперимента [3] чувствительность ПИД по *n*-пропану составляла 30 мка/(мг/сек). Уровень шумов составлял  $5 \cdot 10^{-8}$  мка. Разделив удвоенную величину шума на чувствительность ПИД, получим

$$\frac{2(5 \cdot 10^{-8})}{30} \frac{\text{мка}}{\text{мка}/(\text{мг}/\text{сек})} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ г}/\text{сек}.$$

Это типичная величина для минимально детектируемого с помощью ПИД количества, причем  $10^{-12}$  —  $10^{-11}$  — нормальный диапазон значений нижнего предела детектирования. Необходимо отметить, что минимальное детектируемое количество чаще дается в единицах скорости массового потока, а не массы. Величины, приведенные в единицах скорости массового потока, могут быть переведены в единицы массы умножением на ширину пика (в секундах) по нулевой линии.

д) *Линейный диапазон.* ПИД имеет наиболее широкий линейный диапазон по сравнению с другими детекторами, получившими распространение. Линейный диапазон находится между  $10^6$  и  $10^7$  (график линейной зависимости сигнала ПИД приведен на рис. 30). Сочетание высокой чувствительности и широкого линейного диапазона обусловило применение ПИД для анализа микропримесей.

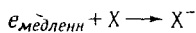
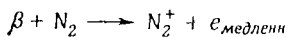
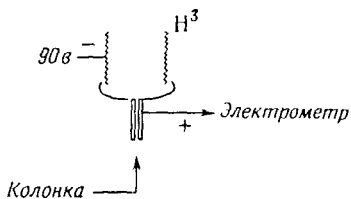
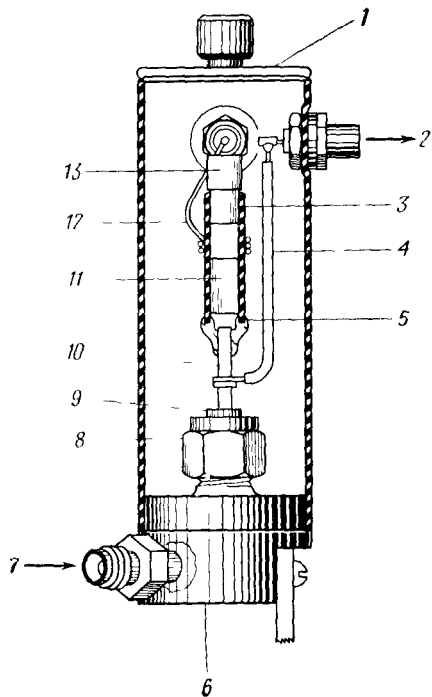
#### Характеристики пламенно-ионизационного детектора

Минимальное детектируемое количество	От $1 \cdot 10^{-12}$ до $10 \cdot 10^{-12}$ г/сек
Чувствительность	Чувствителен к органическим соединениям и не чувствителен к постоянным газам и воде
Линейный диапазон	$10^3$ — $10^7$
Стабильность показаний	Средняя (относительно не чувствителен к изменениям скорости и температуры)
Максимальная рабочая температура	$400^\circ$
Газ-носитель	Азот или гелий

*Заключение.* Детектор средней стоимости (требуется регулятор потока для  $\text{H}_2$  и воздуха), он характеризуется средней стабильностью и высокой линейностью, разрушает пробу.

### 3. Детектор по электронному захвату

а) *Принцип работы.* Детектор по электронному захвату (рис. 36) измеряет не увеличение тока, а его уменьшение. При протекании азота через детектор происходит ионизация молекул азота под действием тритиевого источника и образуются медленные электроны. Под влиянием постоян-



потеря электронов  $\longrightarrow$  уменьшение тока

Р и с. 36. Детектор по электронному захвату.

1 — цилиндрическая крышка; 2 — вывод к электрометру; 3 — трубка из ковара диаметром 3 мм; 4 — анод; 5 — стеклянный изолятор; 6 — основание детектора; 7 — подсоединение колонки; 8 — крепежная гайка; 9 — тефлоновая втулка в основании детектора; 10 — трубка из ковара диаметром 1,5 мм; 11 — тритиевая фольга (катод); 12 — катод; 13 — тефлоновая заглушка на выходе из камеры детектора.

ного напряжения (так называемого напряжения ячейки) эти медленные электроны перемещаются к аноду. Возникает постоянный ток, который усиливается в электрометрическом усилителе. При вводе пробы, содержащей соединения, способные захватывать электроны, происходит уменьшение этого тока. Уменьшение тока служит мерой количества и сродства к электрону для данного вещества.

б) *Сигнал детектора.* Детектор по электронному захвату является чрезвычайно чувствительным к определенным соединениям, таким, как алкилгалогениды, сопряженные карбонилы, нитрилы, нитраты и металлоорганические соединения, однако он фактически не чувствителен к углеводам, спиртам, кетонам и т. п. Благодаря селективной чувствительности к галогенсодержащим соединениям этот детектор особенно пригоден для анализа пестицидов.

Последние исследования показали, что некоторые пестициды могут быть определены в субпикограммовых количествах ( $10^{-13}$  г).

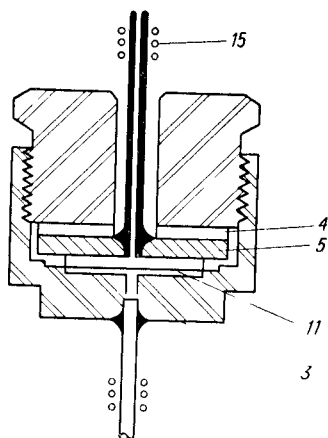
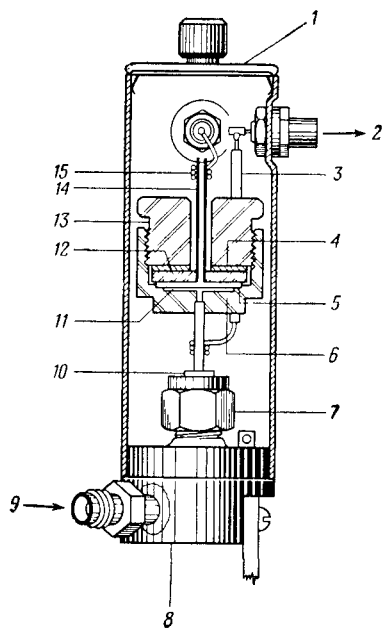
#### Характеристики детектора по электронному захвату

Минимальное детектируемое количество	0,0000001 мкг
Чувствительность	Переменная
Линейный диапазон	500
Стабильность показаний	Средняя
Максимальная рабочая температура	225°
Газ-носитель	N <sub>2</sub> или Ag + 10% CH <sub>4</sub> (для источника с пульсирующим напряжением)

*Заключение.* Детектор недорог и прост по конструкции. Он легко загрязняется и легко очищается. Чувствителен к воде, и поэтому газ-носитель должен быть сухим. Можно применять источник как постоянного, так и пульсирующего напряжения [3]. В детекторе находится тритиевый источник (H<sup>3</sup>) с активностью 250 мкюри.

#### 4. Гелиевый детектор [4]

Гелиевый детектор (рис. 37) был разработан для определения следов постоянных газов. Расположение его основных узлов такое же, как и в детекторе по сечению иониза-



Р и с. 37. Гелиевый детектор

1 — цилиндрическая крышка; 2 — вывод к электрометру; 3 — анод; 4 — тефлоновый изолятор; 5 — тефлоновая прокладка; 6 — нижний электрод; 7 — крепежная гайка; 8 — основание детектора; 9 — подсоединение колонки; 10 — тефлоновая втулка в основании детектора; 11 — тритиевая фольга активностью 250 мкюри, 12 — верхний электрод; 13 — прижимная гайка; 14 — выходная капиллярная трубка; 15 — катод.



ции молекул (см. разд. 6); потенциал, приложенный к электродам, равен 400 в; газ-носитель — гелий.

Сочетание тритиевого  $\beta$ -источника и высокого градиента напряжения (4000 в/см) приводит гелий в метастабильное состояние с потенциалом ионизации 19,8 эв. Все вещества, для которых этот потенциал ионизации меньше, будут ионизироваться и давать положительный сигнал.

#### Характеристики гелиевого детектора

Минимальное детектируемое количество	$10^{-12}$ г или 10 миллиардных долей в пробе объемом 3 мл
Чувствительность	Чувствителен ко всем соединениям. Используется главным образом для анализа постоянных газов
Линейный диапазон	$10^4$
Стабильность показаний	Плохая (чувствителен к колебаниям температуры и газового потока)
Максимальная рабочая температура	225°
Газ-носитель	Сверхчистый и сухой гелий

*Заключение.* Высокая чувствительность детектора требует применения очень чистой системы, свободной от паров воды, без уноса фазы с колонки и без обратной диффузии воздуха; все это сильно увеличивает стоимость детектора; он может быть использован только с колонками, заполненными порпаком или другими твердыми сорбентами.

#### 5. Фосфорный детектор

В связи с тем что интерес химиков к применению хлоруглеводородных пестицидов уменьшился, более широко стали использоваться фосфорорганические пестициды, что потребовало создания селективных фосфорных детекторов [5, 6].

Разработка такого детектора сотрудниками фирмы «Va-gian Aegogarth» привела к созданию надежного, простого, стабильного устройства с большим сроком жизни. Фосфорный детектор (рис. 38) состоит из обычного пламенно-ионизационного детектора и помещаемого на конец кварцевой

горелки небольшого стержня из соли щелочного металла. При обеспечении точного регулирования скорости водорода и воздуха этот детектор может быть очень чувствитель-

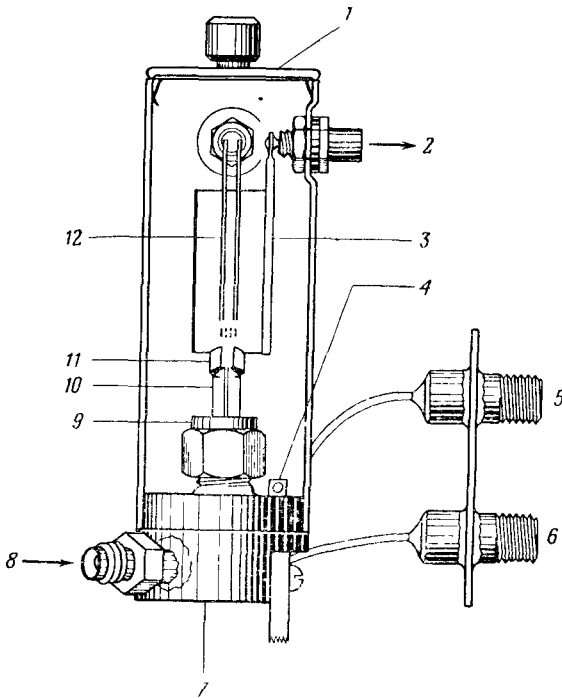


Рис. 38. Фосфорный детектор.

1 — цилиндрическая крышка; 2 — вывод к электрометру; 3 — анод; 4 — сопло для подачи воздуха; 5 — водород; 6 — воздух или кислород; 7 — основание детектора; 8 — подсоединение колонки; 9 — крепежная гайка; 10 — кварцевый наконечник горелки; 11 — солевой наконечник; 12 — катод.

ным к фосфорсодержащим соединениям и полностью нечувствительным к другим органическим веществам.

Чувствительность описанного селективного детектора к фосфору в 3000 раз выше, чем чувствительность пламенно-ионизационного детектора.

### Характеристики фосфорного детектора

Минимальное детектируемое количество (в расчете на паратион)	0,00001 мкг
Чувствительность	Чувствителен к фосфорсодержащим соединениям*
Линейный диапазон	10 <sup>1</sup>
Стабильность показаний	Средняя
Максимальная рабочая температура	300°
Газ-носитель	Азот или гелий

*Заключение.* Прибор имеет умеренную стоимость (требуется регулятор расхода для водорода и воздуха), селективен и высокочувствителен; разрушает пробу, стабильность средняя, линейность высокая.

### 6. Детектор по сечению ионизации

Этот детектор был впервые разработан фирмой «Shell Development Company» в 1957 г., и его конструкция позволяла проводить анализ только больших объемов газа. Он был сравнительно нечувствителен, но характеризовался высокой линейностью показаний; его линейный динамический диапазон был заключен между минимально детектируемыми количествами и концентрацией пробы в газе-носителе до 90 %.

Сигнал этого детектора может быть рассчитан на основе химических данных; необходимо лишь знать сечения ионизации отдельных атомов, входящих в состав молекулы анализируемого вещества, и количество введенной пробы [7—9].

Вероятность столкновения  $\beta$ -частиц, вылетающих из тритиевой фольги активностью 250 мкюри, с электронами

---

\* Необходимо отметить, что фосфорный детектор (более общее название — термоионный) не обладает абсолютной селективной чувствительностью по отношению к фосфорсодержащим соединениям. Чувствительность большая, чем к другим соединениям, наблюдается лишь при строго определенных параметрах опыта (скорость водорода, конструкция детектора) [21]. При изменении этих параметров детектор может обладать повышенной и селективной чувствительностью (такой же, как и к фосфорсодержащим соединениям в этих измененных условиях) к галоген- и азотсодержащим соединениям [19, 20]. — *Прим. ред.*

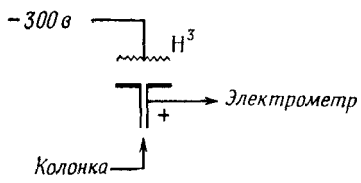
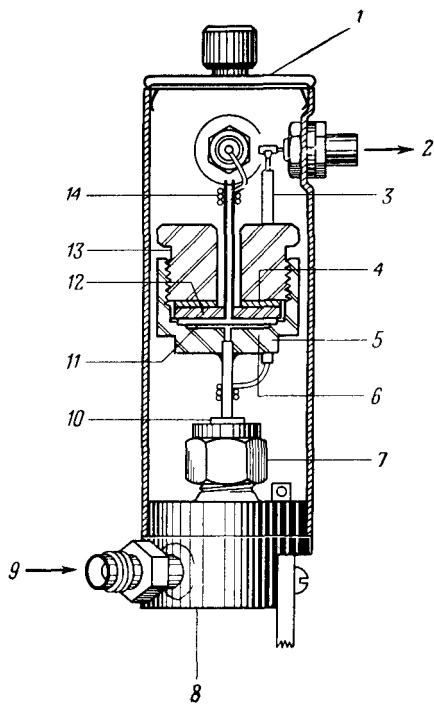
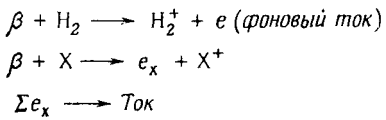


Рис. 39. Детектор по сечению ионизации молекул.

1 — цилиндрическая крышка; 2 — вывод к электрометру; 3 — анод; 4 — тefлоновый изолятор; 5 — тefлоновая прокладка; 6 — нижний электрод; 7 — крепежная гайка; 8 — основание детектора; 9 — подсоединение колонки; 10 — тefлоновая втулка в основании детектора; 11 — тритиевая фольга активностью 250 мкюри; 12 — верхний электрод; 13 — прижимная гайка; 14 — катод.



молекул газа-носителя ( $H_2$  или He) относительно мала, т. е. сечения ионизации  $H_2$  и He очень малы. Электроны, возникающие в результате этих столкновений, тотчас же собираются на аноде, в результате чего возникает небольшой фоновый ток. Любая другая молекула, попадающая в детектор, обладает большей плотностью электронов, в связи с чем создаются условия для более вероятного столкновения с  $\beta$ -частицами. В этом случае будет зафиксировано увеличение тока.

Рекомендуется использовать газы-носители с небольшим размером молекул, такие, как  $H_2$  или смесь гелия с 3% метана. (Метан необходим для разрядки метастабильных атомов гелия, иначе могут быть получены аномальные результаты.) При использовании в качестве газов-носителей веществ с большими молекулярными массами чувствительность уменьшается.

#### Характеристики детектора по сечению ионизации

Минимальное детектируемое количество	20 мкг
Чувствительность	Чувствителен ко всем соединениям (за исключением газа-носителя)
Линейный диапазон	$5 \cdot 10^4$
Стабильность показаний	Хорошая (не чувствителен к колебаниям температуры)
Максимальная рабочая температура	225°
Газ-носитель	$H_2$ (или He + 3% $CH_4$ )

*Заключение.* Детектор простой, надежный, менее чувствителен, чем катарометр, может быть использован только до 225°, применяется радиоактивный источник.

#### Д. Детектор по плотности

Детектор по плотности, разработанный Мартином [14], был одним из первых хроматографических детекторов. Сложная конструкция этого детектора препятствовала его широкому распространению. Детектор по плотности, описанный в 1960 г. Нереймом [15], мало отличался от перво-

го по принципу работы, однако по конструкции был значительно проще. Эта модель в настоящее время имеется в продаже.

Детекторы по плотности при использовании в хроматографии обладают рядом преимуществ:

- 1) принцип их работы прост, отклик быстрый;
- 2) для количественного анализа калибровка не требуется;

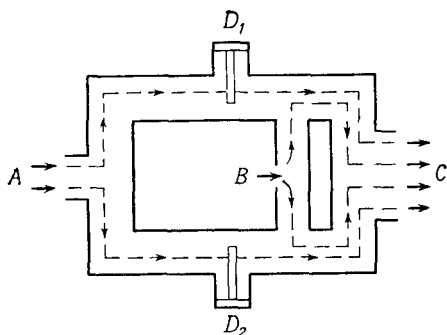


Рис. 40. Детектор по плотности.

A — газ сравнения (чистый газ-носитель); B — газ, поступающий из колонки;  
C — общий выход газа; D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> — детектирующие элементы.

3) применяются легкодоступные газы-носители (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>);

4) проба в детекторе не разрушается.

Детектор по плотности может быть установлен в любом хроматографе, если имеется в распоряжении соответствующий источник питания. Легче всего его установить в хроматографе с двумя параллельными колонками, так как в этом случае имеются в распоряжении два регулируемых потока газа-носителя (рис. 40).

Газ сравнения входит в точке A, в то время как газ из колонки входит в точке B; общий выход в точке C. Чувствительные элементы установлены в потоке газа сравнения в точках D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> и подключены в мост Уитстона. В связи с тем что проба никогда не контактирует с чувствительными элементами, детектор по плотности может быть использо-

ван для анализа корродирующих веществ. Если газ, выходящий в точке  $B$ , имеет ту же плотность, что и газ сравнения, то газовые потоки находятся в равновесии и сигнал отсутствует. Если в потоке газа, входящего в точку  $B$ , присутствует анализируемое вещество с плотностью, большей, чем плотность газа-сравнения, то поток, идущий от точки  $B$  вниз, уменьшает скорость нижнего потока  $AD_2$ , в то время как скорость верхнего потока  $AD_1$  увеличивается. Этот разбаланс потоков вызывает изменение сопротивления чувствительных элементов  $D_1$  и  $D_2$ , что приводит к разбалансу моста. Вещества с меньшей плотностью, чем плотность газа-носителя, обогащают поток, идущий от точки  $B$  вверх, в результате чего возникает обратное явление: скорость потока  $AD_1$  уменьшается,  $AD_2$  возрастает.

Чувствительность зависит частично от разности плотностей газа-носителя и анализируемого вещества. Азот является наиболее предпочтительным газом-носителем, за исключением тех случаев, когда необходимо определять  $CO$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ . В этом случае в качестве газа-носителя необходимо использовать двуокись углерода или аргон. По мнению авторов статьи [12], наиболее предпочтительным газом-носителем является шестифтористая сера. Водород и гелий не следует использовать в сочетании с детектором по плотности, так как может происходить диффузия компонентов пробы к чувствительным элементам.

Детектор по плотности может быть использован в широком диапазоне скоростей газа-носителя. Необходимо, однако, чтобы скорость газа сравнения была на 15—20 мл/мин больше скорости газа в колонке. В этом случае предотвращается контакт анализируемых веществ с чувствительными элементами детектора. Существует оптимальная (соответствующая максимуму чувствительности) скорость газа в сравнительной линии. Скорость газа, протекающего через колонку, выбирается в зависимости от состава анализируемой пробы и применяемой колонки.

С детектором по плотности могут быть использованы различные типы чувствительных элементов: две или четыре нити W-2, два термистора или два элемента «Fil The» (комбинация термистора и металлической нити). Детекторы по плотности, в которых используются элементы «Fil The», обладают большей чувствительностью по сравнению с теми

детекторами, в которых установлены только металлические нити или только термисторы. Чувствительность детекторов по плотности, в которых установлены элементы «Fil The», сравнима с чувствительностью катарометра на термисторах. При использовании нитей чувствительность уменьшается с температурой линейно, а в случае термисторов и элементов «Fil The» — логарифмически.

Рози считал, что в отличие от чувствительности катарометров чувствительность детекторов по плотности определяется следующим выражением:

$$S_d = \frac{A \cdot B \cdot C \cdot D}{E \cdot F},$$

где  $A$  — площадь пика ( $см^2$ );  $B$  — скорость газа в измерительной линии ( $мл/мин$ );  $C$  — величина, обратная скорости диаграммной ленты ( $мин/см$ );  $D$  — чувствительность самописца ( $мв/см$ );  $E$  — объем газообразной пробы ( $мл$ );  $F$  — разность молекулярных весов анализируемого вещества и газа-носителя. Цифровое значение  $S_d$  примерно в 15 раз меньше  $S$  катарометра. Так, например, детектор по плотности с  $S_d = 20$  сравним с катарометром с  $S = 300$ .

Замечательной особенностью детектора по плотности является то, что количественный анализ может быть проведен без калибровки детектора. По величине сигнала этого детектора может быть непосредственно рассчитана концентрация (в весовых процентах), если площади пиков умножить на поправочные коэффициенты, величины которых связаны с молекулярными весами анализируемого вещества и газа-носителя:

$$\text{Вес компонента} = X \cdot A \cdot K,$$

$$K = \frac{M_S}{M_S - M_{cg}},$$

где  $A$  — площадь пика;  $M_S$  — молекулярный вес анализируемого вещества;  $M_{cg}$  — молекулярный вес газа-носителя;  $X$  — константа данного прибора.

Для такого расчета необходимо, чтобы пики на хроматограмме были полностью разделены и вещества, соответствующие пикам, были известны.

Детекторы по плотности могут быть использованы для определения молекулярного веса. Филлипс и Тиммс [16]



определяли молекулярные веса ряда органических соединений\* с погрешностью меньше  $\pm 0,8$  отн. %.

### Характеристики детектора по плотности

Минимальное детектируемое количество	Переменное, зависит от чувствительных элементов и газа-носителя
Чувствительность	Ко всем веществам, отличающимся по молекулярному весу от газа-носителя
Линейный диапазон	$10^3$
Стабильность показаний	Хорошая
Газ-носитель	$N_2$ , $CO_2$ , Ag или другие, за исключением He или $H_2$ **
Температура	Чувствительность лучше при температурах, не превышающих $150^\circ$

*Заключение.* Детектор не разрушает пробы, стабильный, умеренной чувствительности, простой в работе. Требуется хорошее регулирование температуры и скорости газа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Dimbat M., Porter P. E., Stross F. H., Anal. Chem. - 28, 290 (1956).
2. Sternberg J. C., Gallaway W. S., Jones D. T. C., Gas Chromatography. Third International Symposium, Instrument Society of America, Academic Press, 1962, p. 231—267.
3. Hartmann C. H., Oaks D. M., Research Notes, Winter Issue, 1965.
4. Hartmann C. H., Dimick, Keene P., Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pennsylvania, March 1965.
5. Giuffrida Laura, Journal of the Association of Official Agricultural Chemists, 47, № 2 (1964).
6. Coahran D. R., American Chemical Society Regional Meeting Corvallis, Oregon, June 1965.

\* Следует отметить, что в этом случае необходимо было определение объема и давления пробы.— *Прим. ред.*

\*\* При работе с детектором по плотности конструкции Мартина применение  $H_2$  и He в качестве газов-носителей возможно, но чувствительность анализа в таком случае меньше, чем при использовании азота в качестве газа-носителя.— *Прим. ред.*

7. Lovelock J. E., Shoemaker G. R., Zlatkis A., Anal. Chem., **35**, № 4 (1963).
8. Simmonds P. G., Lovelock J. E., Anal. Chem., **35**, № 10 (1963).
9. Lovelock J. E., Shoemaker G. R., Zlatkis A., Anal. Chem., **36**, № 8 (1964).
10. Claesson S., Ark. Kemi. Min. Geol., A23, № 1, 133 (1946).
11. Guillemain C. L., Auricourt F., J. Gas Chromatogr., **1**, № 10: 24 (1963).
12. Guillemain C. L., Auricourt F., J. Gas Chromatogr., **2**, 156 (1964).
13. Guillemain C. L., Auricourt F., J. Gas Chromatogr., **4**, 338 (1966).
14. Martin A. J. P., James A. T., Biochem J. (London), **63**, 138 (1956).
15. Nerheim A. G., пат. США 3050984.
16. Phillips C. S. G., Timms P. L., J. Chromatogr., **5**, 131 (1961).
17. Ногаре С. Д., Джувет Р. С., Газо-жидкостная хроматография, Теория и практика, изд-во «Недра», Л., 1966.
18. Condon R. D., et al., Gas Chromatography 1960, R. P. W. Scott, ed., Butterworths, Washington, 1960, p. 30.
19. Gremer E., J. Gas Chromatogr., **5**, № 7, 329 (1967).
20. Aue W. A., Gehrke C. W., Tindler R. C., Stalling D. L., Ruyle C. D., J. Gas Chromatogr., **5**, № 7, 381 (1967).
21. Hartmann C. H., Aerograph Research Notes, Summer — 66.

Наряду с рассмотренными в гл. V детекторами большой интерес представляют такие детекторы, как микрокулонометрический, двух-пламенный термоионный, пламенно-фотометрический и детектор по электропроводности, обладающие высокой чувствительностью и селективностью.

В настоящее время эти детекторы начинают получать все большее распространение при анализе галоген-, серу-, фосфор- и азот-содержащих соединений, присутствующих в малых концентрациях в различных смесях.

Рассмотрим кратко каждый детектор в отдельности.

### *Микрокулонометрический детектор*

Микрокулонометрический метод анализа обеспечивает абсолютное и стехиометрическое определение количества хлора, серы, азота или фосфора, поступающего в ячейку для титрования. Если известна формула анализируемого вещества, то по вычисленному количеству одного из этих элементов можно определить количество данного вещества, присутствующее в анализируемой пробе.

Наряду с высокой чувствительностью (порядка  $10^{-9}$  г хлора, серы, азота или фосфора) детектор обладает очень высокой селективностью к веществам, содержащим перечисленные элементы.

Принцип работы системы микрокулонометрического детектирования (в сочетании с хроматографической колонкой) состоит в следующем. Компонент смеси, выходящий из колонки в потоке газа-носителя (азота), смешивается с дополнительным потоком газа (кислорода или водорода), в атмосфере которого при высокой температуре в конверсионной печи происходит превращение этого компонента в соответствующий продукт конверсии, позволяющий проводить селективное определение данного элемента с помощью кулонометрической ячейки, помещенной в конце системы.

Ионы определяемого элемента изменяют концентрацию титранта в электролите в зависимости от количества этого элемента, присутствующего в потоке. Возникающий электрический разбаланс регистрируется с помощью пары индикаторных электродов (электрод сравнения и индикаторный электрод). Напряжение разбаланса подается на вход высокочувствительного усилителя микрокулонометра, который подает напряжение обратного знака (компенсирующее напряжение) на пару генераторных электродов (анод, катод).

За счет этого компенсирующего напряжения происходит генерирование соответствующего титранта до восстановления его первоначальной концентрации в электролите.

Напряжение компенсации, поступающее с усилителя, регистрируется самописцем в виде пика (зависимости тока от времени). Площадь пика соответствует количеству электричества, необходимому для проведения титрования определенного количества данного элемента.

Схема ячейки для кулонометрического титрования приведена на рис. 1.

Известны два варианта микрокулонометрического детектирования компонентов, элюируемых из хроматографической колонки, — окислительный и восстановительный.

В *окислительном* варианте в поток газа-носителя перед входом в конверсионную печь добавляют поток кислорода и при  $800^{\circ}$  происходит конверсия компонентов смеси до углекислого газа, воды, хлористого водорода и двуокиси серы, которые в газовом потоке поступают в соответствующую ячейку. Присутствующий в молекуле компонента фосфор переходит в этом случае в практически нелетучее соединение  $P_4O_{10}$  [1], а азот (в виде окислов) и бром (в виде  $NBr$  и  $NOBr$ ) улавливаются с помощью соответствующих поглотителей.

Для определения хлора используют кулонометрическую ячейку, в которой индикаторный и генераторный (анод) электроды изготовлены из серебра, генераторный катод представляет собой платиновую спираль, а электрод сравнения — серебро, погруженное в насыщенный раствор ацетата серебра. В качестве электролита используется 70—75%-ный водный раствор уксусной кислоты. Хлористый водород, попадающий в ячейку, вызывает осаждение ионов серебра в виде  $AgCl$ . Двуокись серы в этом случае не регистрируется.

Для детектирования двуокиси серы применяется другая кулонометрическая ячейка, индикаторный и генераторные электроды которой изготовлены из платины, а электрод сравнения представляет собой платину, погруженную в насыщенный раствор триодида (раствор иода в иодистом калии). Электролитом служит 0,04—0,05%-ный раствор иодистого калия в 0,4%-ной уксусной кислоте. Двуокись серы, попадающая в ячейку, автоматически титруется иодом до сульфата. К хлористому водороду ячейка нечувствительна. Таким образом, в окончательном варианте при использовании двух кулонометрических ячеек возможно раздельное и селективное детектирование серу- и галогенсодержащих соединений.

В *восстановительном* варианте в качестве газа-носителя используются водород, в атмосфере которого в кварцевой трубке при температуре  $950^{\circ}$  происходит конверсия компонентов смеси с образованием углеводородов, хлористого водорода, воды, сероводорода, фосфина и частично аммиака [1] (для определения азота конверсия до аммиака проводится в присутствии никелевого катализатора [2]). Для титрования в этом случае используется такая же кулонометрическая ячейка, что и для определения хлористого водорода в окислительном варианте. В этом случае ионы серебра осаждаются в виде  $AgCl$ ,  $Ag_2S$ ,  $Ag_2PH$ . При определении фосфора в электролит добав-

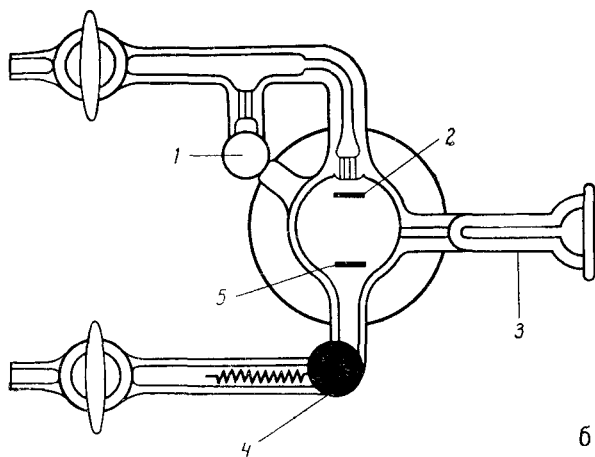
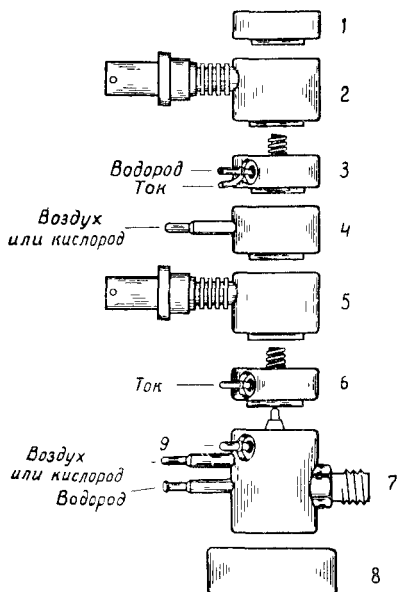


Рис 1. Общий вид (а) и схема (б) микрокулометрической ячейки

1 — электрод сравнения; 2 — индикаторный электрод; 3 — капилляр для ввода пробы с потоком газа-носителя; 4 — генераторный катод; 5 — генераторный анод.

ляют поверхностноактивное вещество для улучшения перемешивания электролита газом-носителем (в связи с малой растворимостью фосфина в электролите).

Для раздельного определения хлора, серы и фосфора, если они присутствуют одновременно в молекуле вещества, используются селективные поглотители — хлористый водород поглощается сили-



Р и с. II. Схема двухпламенного термоионного детектора.

1 — цилиндрическая крышка; 2 — блок верхнего электрода; 3 — блок верхней горелки; 4 — дополнительный блок подачи воздуха или кислорода; 5 — блок нижнего электрода; 6 — блок нижней спирали; 7 — основание нижней горелки; 8 — нагреватель основания детектора; 9 — поляризующее напряжение.

кагелем, сероводород — окисью алюминия или аскаритом. В этом случае регистрируется только фосфин. При отсутствии поглотителей регистрируется суммарное количество всех трех элементов.

Благодаря высокой селективности микрокулонометрическая система детектирования обладает рядом дополнительных преимуществ: 1) программирование температуры возможно при использовании даже одной колонки, так как детектор не чувствителен к улетучивающейся жидкой фазе; 2) в связи с нечувствительностью к улетучиванию фазы возможно применение менее высококипящих, однако более селективных жидких фаз; 3) многократный ввод одной и той же пробы позволяет анализировать каждый компонент на содержание хлора, серы, фосфора и азота, что расширяет возможности идентификации\*.

\* Заслуживает внимания микрокулонометрический детектор для газовой хроматографии конструкции, предложенной Кричмаром и

### *Двухпламенный термоионный детектор*

По сравнению с однопламенным термоионным детектором этот детектор обладает примерно в 100—1000 раз большей селективностью (хотя и несколько меньшей чувствительностью). Впервые схема такого детектора была описана в работе Кармена [3]. В настоящее время детектор такого типа выпускается фирмой «Microtek Instruments Co.».

Схема двухпламенного термоионного детектора приведена на рис. II.

Чувствительность верхнего пламени к фосфору и галогенсодержащим соединениям примерно в 200 000 раз выше, чем к углеводородам и другим органическим соединениям. Относительная чувствительность к галоген- и фосфорсодержащим соединениям регулируется с помощью изменения рабочих параметров (в частности, скорости потоков водорода, воздуха или кислорода).

Вместо солевого наконечника, используемого в однопламенном термоионном детекторе, в двухпламенном детекторе над верхним пламенем помещают платиновую сетку, пропитанную соответствующей солью. Таким образом, сгорание вещества происходит в нижнем пламени и в верхнее пламя попадают только продукты сгорания.

Применение двухканального усилителя и двухперьевого самописца позволяет проводить одновременную запись сигналов с нижнего и верхнего пламени.

### *Пламенно-фотометрический детектор*

Возможности определения следовых количеств фосфор- и серусодержащих соединений в различных средах существенно возрастают при использовании пламенно-фотометрического детектора, предложенного Броуди и Чанеом [4].

Принцип работы такого детектора (рис. III) состоит в следующем. Компонент, выходящий из хроматографа, после смешения с кислородом или воздухом сгорает в пламени, обогащенном водородом. Для регистрации анализируемых веществ применяется фотометрическое детектирование пламенной эмиссии фосфор- и серусодержащих соединений (при длинах волн 526 и 394 мкм соответственно) в водородно-воздушном пламени.

Специфичность достигается за счет применения соответствующих оптических фильтров и такого расположения горелки, которое позволяет экранировать фотоумножитель от первичного пламени.

Наличие около горелки стандартного коллекторного электрода позволяет осуществлять одновременную запись сигналов пламенно-фотометрического и пламенно-ионизационного детекторов (при использовании двухканального усилителя и двухперьевого самописца).

---

Степаненко [8]. По данным авторов, чувствительность этого детектора примерно на порядок выше, чем у детекторов других конструкций.

Пламенно-фотометрический детектор обладает высокой чувствительностью и селективностью к фосфор- и серусодержащим соединениям. Чувствительность его составляет примерно  $10^{-9}$  г для серусодержащих соединений и около  $10^{-10}$  —  $10^{-11}$  г — для фосфорсодержащих соединений [5].

Детектор нечувствителен к органическим соединениям, содержащим хлор, азот и кислород, и к воде, что позволяет вводить большие пробы анализируемых смесей при наличии малых кон-

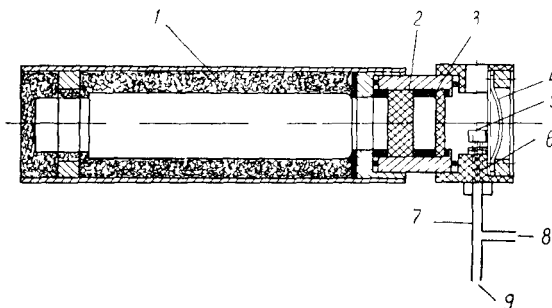


Рис. III. Схема пламенно-фотометрического детектора.

1 — фотоумножитель; 2 — оптический фильтр; 3 — стеклянное окошко; 4 — зеркало; 5 — горелка; 6 — вход водорода; 7 — трубка, подводящая газ к горелке; 8 — вход кислорода; 9 — поток из колонки (азот).

центраций анализируемых соединений (чувствительность детектора к фосфор- и серусодержащим соединениям примерно в 10 000—100 000 раз выше, чем к другим соединениям).

Детектор быстро выходит на режим при изменении таких параметров опыта, как температура колонки, скорость газа-носителя, летучесть фазы и т. п. Высокая селективность детектора позволяет проводить программирование температуры при больших скоростях без значительного смещения нулевой линии.

Для фосфорсодержащих соединений зависимость сигнала от концентрации линейная (в пределах  $5 \cdot 10^4$ ), для серусодержащих соединений — логарифмическая.

При одновременном использовании двух фильтров и фотоумножителей, расположенных по разные стороны от горелки, и при использовании двухканального усилителя и самописца возможна одновременная регистрация фосфор- и серусодержащих соединений, присутствующих в смеси.

#### *Детектор по электропроводности*

Детектор по электропроводности был предложен впервые Коулсоном [6, 7] для высокочувствительного и селективного определения галоген-, серу- и азотсодержащих соединений.



Система этого детектора (рис. IV) состоит из пиролизатора, газо-жидкостного контактора, сепаратора жидкости и газа и двух платиновых электродов, включенных в мостовую схему.

В пиролизаторе в присутствии катализатора осуществляется конверсия галогена, серы или азота, входящего в состав органического соединения, в окисленные или восстановленные соединения, которые при растворении в воде образуют соответствующие электролиты. Детектирование основывается на изменении электропроводности воды в детектирующей ячейке при попадании в нее электро-

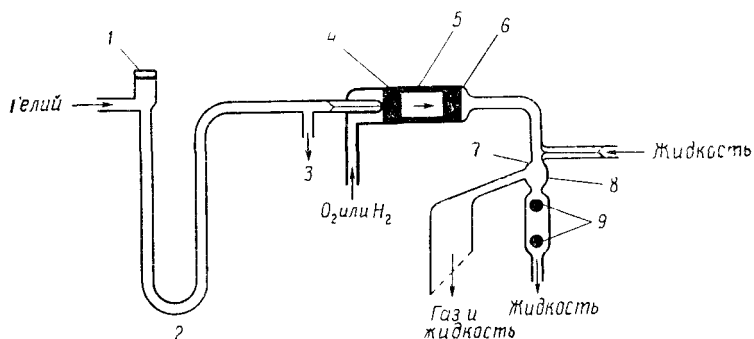


Рис. IV. Схема системы детектирования по электропроводности.

1 — место ввода пробы; 2 — колонка; 3 — сброс газа-носителя; 4 — катализатор; 5 — зона пиролиза; 6 — абсорбер; 7 — контактор жидкости и газа; 8 — сепаратор; 9 — платиновые электроды.

лита. Электропроводность измеряется с помощью двух платиновых электродов, находящихся в ячейке и включенных в простую мостовую схему, и непрерывно регистрируется с помощью самописца чувствительностью 1 мв.

При определении галоген- и серусодержащих соединений может быть использован как окислительный, так и восстановительный варианты конверсии; при определении азотсодержащих соединений — только восстановительный.

Чувствительность составляет около  $10^{-9}$  г. Наибольшая чувствительность по сере достигается в окислительном варианте. Для галогенсодержащих соединений чувствительность одинакова в обоих вариантах (продукт конверсии — HCl), однако селективность выше в восстановительном варианте конверсии. В этом случае чувствительность к азот-, фосфор-, углерод-, кислород- и водородсодержащим соединениям либо мала, либо практически отсутствует.

В качестве катализатора используется платина. Температура печи равна  $850^{\circ}$ . В окислительном варианте конверсия происходит в атмосфере влажного кислорода, в восстановительном варианте — в атмосфере водорода.

При определении азота осуществляется конверсия до аммиака в присутствии никелевого катализатора.

Селективность при определении азотсодержащих соединений несколько меньше, чем при определении галогенсодержащих.

Как и двухпламенный термоионный детектор, микроулонометрический, пламенно-фотометрический и детектор по электропроводности выпускаются фирмой «Microtek Instruments Co.». Этими детекторами наряду с пламенно-ионизационным и другими детекторами комплектуются хроматографы моделей 2500 R, MT-220 и др.\*.

Наряду с высокочувствительными и селективными детекторами следует кратко рассмотреть также ультразвуковой детектор и дифракционный детектор по плотности, которые не были рассмотрены в данной книге.

Хотя в настоящее время эти детекторы не получили еще широкого распространения, есть основания предполагать, что в ближайшем будущем они найдут применение при решении многих задач в газо-жидкостной хроматографии как газообразных, так и высококипящих жидких и твердых соединений.

#### *Ультразвуковой детектор*

Этот детектор измеряет изменение скорости звука в газе, связанное с изменением состава газа. Скорость звука в различных газах различна, и для смеси газов скорость звука линейно изменяется с изменением концентрации одного из компонентов смеси. Кроме того, высокая чувствительность к различным соединениям, точность, с которой может быть измерена скорость звука, широкий выбор газов-носителей, широкий линейный диапазон детектора ( $10^6$ ) позволяют считать ультразвуковой детектор одним из перспективных детекторов в газовой хроматографии.

При использовании водорода в качестве газа-носителя чувствительность резко возрастает и мало отличается для различных веществ.

Чувствительность детектирования, выраженная в единицах относительного изменения скорости звука и объемной концентрации анализируемых веществ, зависит от молекулярного веса газа-носителя и анализируемого вещества и их молярных теплоемкостей при постоянном давлении [9].

В пределах каждого гомологического ряда наблюдается линейная зависимость чувствительности от молекулярного веса.

---

\* В Советском Союзе для анализа пестицидов выпускается хроматограф «Цвет-5», разработанный Дзержинским филиалом ОКБА. В комплектацию хроматографа входят наряду с пламенно-ионизационным (ПИД) термоионный детектор и детектор по захвату электронов новой конструкции, исключающей возможность загрязнения камеры детектора высококипящими соединениями. Предусматривается возможность одновременной записи сигнала с двух детекторов ионизационного типа.

Конструкция ультразвукового детектора была рассмотрена в работах ряда исследователей [9, 10]. В настоящее время ультразвуковой детектор выпускается за рубежом фирмой «Microtek Instruments» (США) и Грозненским филиалом «ВНИИКАНефтегаз» (СССР).

### Ультразвуковой детектор

Минимально детектируемая концентрация	Зависит ст молекулярного веса компонента и газа-носителя; может составлять от 0,01 до 0,5 миллионных долей. Чувствительность этого детектора в 25—150 раз больше чувствительности катарометра
Линейный диапазон Газ-носитель	$10^6$ Водород, гелий, воздух, азот, аргон, углекислый газ и др.
Максимальная рабочая температура	$250^\circ$ . Чувствительность мало изменяется с ростом температуры (возрастает)

*Заключение.* Детектор не разрушает пробы, стабильный, высокой чувствительности\*. Мало чувствителен к колебаниям скорости потока. Сложен в изготовлении.

### Диафрагменный детектор (плотномер)

На возможность использования диафрагмы в качестве детектирующего устройства впервые указали Гриффитс и сотр. [11]. Принцип действия детектора состоит в том, что при прохождении газа, имеющего плотность  $\gamma_0$ , со скоростью  $\omega_0$  см<sup>3</sup>/мин через диафрагму перепад давления пропорционален плотности газа:

$$\Delta P_0 = \gamma_0 \omega_0^2 a,$$

где  $a$  — постоянная диафрагмы.

Если скорость потока через диафрагму постоянна, то при прохождении газа с плотностью  $\gamma$ , отличной от  $\gamma_0$ , перепад давления составляет

$$\Delta P = \gamma \omega_0^2 a.$$

Однако точные измерения малых перепадов давления на фоне больших затруднительны, что длительное время мешало созданию детектора с высокой чувствительностью и малой инерционностью.

\* При анализе на микропримеси необходимо обеспечение герметичности всей системы.

Эти вопросы были решены В. Г. Гуглей и сотр. [12], которые разработали и осуществили впервые диафрагменный детектор.

При работе по дифференциальной схеме

$$\delta P = \Delta P - \Delta P_0 = \gamma a \omega_0^2 - \gamma_0 a \omega_0^2$$

(где  $\delta P$  — разность перепадов давления в рабочем и сравнительном плече детектора при прохождении газа с плотностью, отличной от плотности газа-носителя), или

$$\delta P = \Delta P_0 \frac{\Delta \gamma}{\gamma_0}.$$

Из формулы следует, что изменение перепада давления на диафрагме при прохождении газа с плотностью, отличной от плотности газа-носителя, тем больше, чем выше перепад давления  $\Delta P_0$  и разница плотностей  $\Delta \gamma$  и чем меньше плотность газа-носителя. Однако перепад давления не может быть поднят до слишком больших значений, так как в этом случае начнет сказываться влияние сжимаемости газа. Расчет показывает, что при уровне флуктуаций давления 0,5 мм вод. ст., при работе на гелии в качестве газа-носителя и при начальном перепаде давления 10<sup>3</sup> мм вод. ст. минимально регистрируемая концентрация кислорода составляет 1,4 · 10<sup>-2</sup> об. %.

Чувствительность детектора растет при увеличении температуры, поскольку при постоянном расходе

$$\delta P = \frac{\Delta \gamma}{\gamma_0} \Delta P_0.$$

Конструкция детектора включает две диафрагмы (рабочую и сравнительную), через которые протекает газ-носитель. Балансировка схемы осуществляется путем изменения расхода в одной из газовых линий, установка начальных параметров — по образцовому манометру. При поступлении из колонки в рабочую камеру газа с молекулярным весом, отличным от молекулярного веса газа-носителя, возникает перепад давления, который регистрируется специальным высокочувствительным дифференциальным манометром.

Диафрагменный детектор по плотности несколько иной конструкции был предложен Мулярским [13].

В этом детекторе диафрагму, применяемую в качестве датчика, устанавливают на выходе хроматографической колонки и соединяют с детектором по теплопроводности труской, в которую подают газ сравнения. Этот газ разветвляется в трубке на два потока, один из которых выходит вместе с газом-носителем из колонки через диафрагму, а другой проходит через измерительную камеру катарометра, куда подают газ, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа сравнения. При выходе анализируемого компонента из колонки давление перед диафрагмой изменяется, в результате чего количество газа сравнения, поступающего в измерительную камеру катарометра, тоже изменяется, что и фиксируется последним.

Для получения высокой чувствительности в качестве газа-носителя целесообразно использовать водород или гелий. Начальный перепад давления на диафрагме  $\sim 10$  мм вод. ст. Постоянство скорости достигается за счет создания большого (по сравнению с диафрагмой) перепада давления в схеме с помощью дополнительных регулируемых сопротивлений (дресселей).

Достоинством этих детекторов является возможность количественного анализа без предварительной калибровки, а также возможность непосредственного определения молекулярного веса. Чувствительность детектора составляет 100 по Димбату, Портеру и Строссу, что эквивалентно минимально детектируемой концентрации  $\text{CCl}_4$  примерно  $3 \cdot 10^{-3}$  об. %. Достоинством детекторов конструкции В. Г. Гугли и Я. В. Мулярского является, кроме того, возможность их использования при очень высоких температурах (рабочая температура ограничивается лишь только материалом диафрагмы и хроматографической колонки).

Детектор Мулярского прошел испытания при  $800^\circ$  [14].

#### Характеристики диафрагменного детектора

Минимально детектируемая концентрация	Зависит от молекулярного веса определяемого вещества и газа-носителя
Чувствительность	Ко всем веществам, молекулярный вес которых отличается от молекулярного веса газа-носителя
Линейный диапазон	$10^1$
Газ-носитель	Гелий, водород, азот и др.
Температура	Чувствительность растет с температурой. Принципиальных ограничений для повышения рабочей температуры нет

*Заключение.* Детектор не разрушает пробы, стабильный, средней чувствительности, простой в изготовлении и работе. Требуется хорошей стабильности газового потока. Чувствительность растет с увеличением температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Burchfield H. P., Wheeler R. J., Journal of the A. O. A. C., **49**, № 3, 651—661 (1966).
2. Martin R. L., Anal. Chem., **38**, 1209 (1966).
3. Karmen A., Anal. Chem., **36**, № 8, 1416 (1964).
4. Brody S. S., Chaney J. E., J. Gas Chromatogr., **4**, 42—46 (1966).

5. Bowman M. C., Вегоза Morton, J. of the Association of Official Analytical Chemists, **50**, № 6, 1228—1236 (1967).
6. Coulson D. M., J. Gas Chromatogr., **3**, 134 (1965).
7. Coulson D. M., J. Gas Chromatogr., **4**, 284 (1966).
8. Кричмар С.И., Степаненко В.Е., Авт. свид. № 177152, Бюлл. изобр. № 24 (1966).
9. Волков Е.Ф., Газовая хроматография, Труды III Всесоюзной конференции по газовой хроматографии, изд. Дзержинского филиала ОКБА, Дзержинск, 1966.
10. Noble F., I. S. A. Journal, **8**, № 6 (1961).
11. Griffiths I., James D., Phillips C., Analyst, **77**, 897 (1952).
12. Гугля В.Г., Гольден А.Д., Дацкевич А.А., Жуховицкий А.А., Зав. лаб. ХХХIII, 1142 (1967).
13. Мулярский Я.В., Нефтехимия, **9**, в печати.
14. Мулярский Я.В., Ревельский И.А., в кн. «Газовая хроматография», вып. XI, НИИТЭХИМ, М., 1969, в печати.

## VI. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

---

### А. Введение

Метод газовой хроматографии открывает широкие возможности для разделения смесей веществ на отдельные компоненты. Кроме того, этот метод позволяет проводить идентификацию веществ, определение количественного состава и выделение отдельных фракций компонентов.

Одной из задач, с которой встречается хроматографист, является идентификация многочисленных хроматографических пиков. Применение капиллярных и высокоэффективных набивных колонок позволило достичь такого разделения некоторых смесей, которое другими методами осуществить не удавалось. Для идентификации каждого компонента можно применить как хроматографические, так и нехроматографические методы; в хроматографических методах идентификации используются данные, получаемые с помощью газовых хроматографов и дополнительных приспособлений.

### Б. Хроматографическая идентификация

#### 1. Величины удерживания

Объем газа-носителя, необходимый для элюирования компонента из хроматографической колонки, называется *удерживаемым объемом* (или *объемом удерживания*).

При постоянном давлении скорость потока постоянна и поэтому можно также говорить о *времени удерживания*. Объем или время удерживания являются характеристикой вещества и неподвижной фазы и, таким образом, могут быть использованы для идентификации вещества. (Следует помнить, однако, что температуру колонки надо поддерживать постоянной.) Идентификация основана на сравнении време-

ни удерживания неизвестного компонента и известного вещества, проанализированного в тех же условиях.

Для хороших приборов время удерживания получается хорошо воспроизводимым (табл. 13).

Таблица 13

## Воспроизводимость времени удерживания

Вещество	Время удерживания, сек					
	опыт I	опыт II	опыт III	опыт IV	опыт V	среднее
C <sub>7</sub>	231	231	232	230	231	231
C <sub>8</sub>	302	301	305	300	302	302
C <sub>9</sub>	389	389	395	387	390	390
C <sub>10</sub>	521	522	528	519	523	523
C <sub>12</sub>	863	864	868	864	865	865
C <sub>14</sub>	1191	1190	1195	1193	1192	1192

На рис. 41 приведены хроматограммы двух спиртовых смесей — известного и неизвестного состава. Обе хроматограммы были получены при одинаковых условиях разделения, поэтому при их сравнении пики 2, 3, 4, 7 и 9 можно отнести к метиловому, этиловому, *n*-пропиловому, *n*-бутиловому и *n*-амиловому спиртам\*.

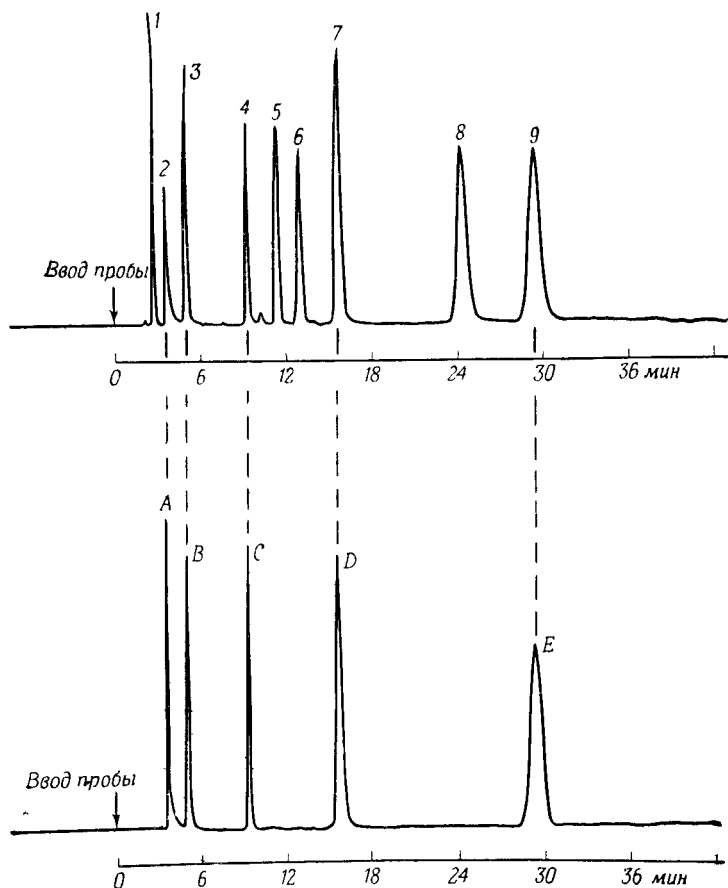
Однако различные соединения могут иметь одинаковое или очень близкое время удерживания. В таких случаях рекомендуется проведение дополнительной идентификации с помощью инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии или спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

а) Неисправленный удерживаемый объем — объем, который измеряется от момента ввода пробы до момента появления максимума пика. Эта величина обычно не применяется, поскольку она не может быть сопоставлена с аналогичными величинами, полученными на других колонках.

\* При использовании стандартных веществ идентификация по времени удерживания абсолютно надежна только в том случае, если пик, соответствующий стандарту, не совпадает ни с одним из пиков хроматограммы, т. е. такого вещества нет в анализируемой смеси. — Прим. ред.



Неисправленный удерживаемый объем зависит от  
длина и диаметра колонки,  
вида и количества неподвижной фазы,  
температуры колонки,



Р и с. 41. Идентификация неизвестных пиков при использовании стандартных веществ.

*A* — метиловый спирт; *B* — этиловый спирт; *C* — *n*-пропиловый спирт; *D* — *n*-бутиловый спирт; *E* — *n*-амиловый спирт.

скорости газа\*,  
 типа газа-носителя,  
 мертвого объема прибора,  
 перепада давления.

б) Исправленный удерживаемый объем в отличие от неисправленного включает поправку на мертвый объем прибора и измеряется от момента появления пика воздуха (или передней границы пика растворителя для ионизационных детекторов) до появления максимума соответствующего пи-

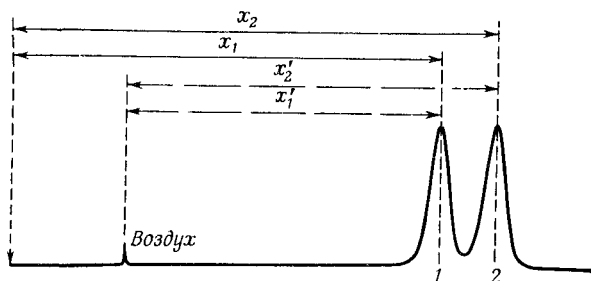


Рис. 42. Расчеты удерживаемого объема.

$x$  — удерживаемый объем (неисправленный);  $x'$  — исправленный удерживаемый объем.

$$\text{Эффективность жидкой фазы: } \alpha = \frac{x_2'}{x_1'} = \frac{k_2}{k_1} .$$

$$\text{Фактор разделения: } SF = \frac{x_2}{x_1} .$$

ка. Этот параметр зависит от тех же переменных, что и неисправленный удерживаемый объем (рис. 42).

в) Приведенный удерживаемый объем — объем удерживания с учетом перепада давления на колонке, т. е. с учетом сжимаемости газов. Эта величина также обычно не используется, так как зависит от точности поддержания температуры колонки, скорости потока и постоянства свойств жидкой фазы во времени.

\* В отличие от времени удерживания удерживаемый объем не зависит от скорости газа.— Прим. ред.

г) *Относительное удерживание  $\alpha$*  — это отношение удерживаемого объема анализируемого вещества к удерживаемому объему вещества-стандарта. Эта величина более надежна и удобна, чем исправленный удерживаемый объем. В общем случае относительное удерживание зависит только от температуры колонки и типа жидкой фазы. Идентификацию пиков рекомендуется проводить по относительному удерживанию.

## 2. Идентификация по логарифмическим зависимостям, существующим для гомологических рядов

а) *Полулогарифмическая зависимость. Одна колонка.* Если в хроматограф вводится смесь, содержащая несколько членов одного гомологического ряда, то логарифм времени удерживания компонентов ( $\log t$ ) пропорционален некоторым свойствам, возрастающим в пределах гомологического ряда (рис. 43). Поэтому идентификация членов гомологического ряда может быть проведена на основании графиков зависимостей логарифма времени удерживания от числа атомов

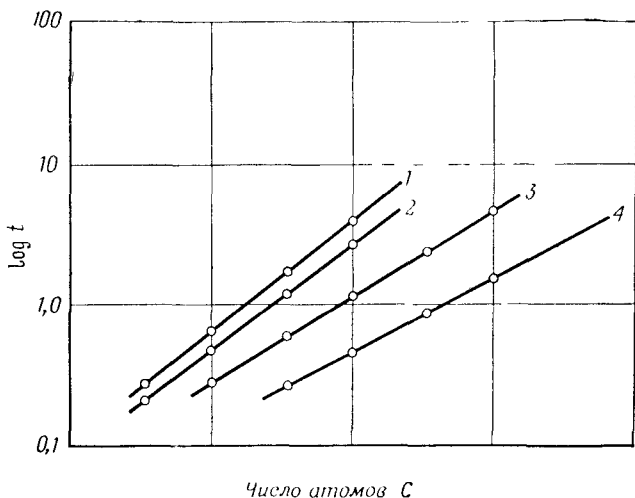


Рис. 43. Зависимость логарифма времени удерживания от числа атомов углерода в молекуле.

1 — *n*-парафины; 2 — изопарафины; 3 — метиловые эфиры, 4 — метилкетоны.

углерода, числа метильных групп, температуры кипения и т. д. Преимуществом метода является то, что для установления наклона прямой и, таким образом, для идентификации других членов гомологического ряда требуется всего 2—3 соединения.

б) *Полностью логарифмическая зависимость.* Две колонки. При построении графиков зависимости времени удерживания на одной жидкой фазе от времени удерживания на другой жидкой фазе, отличающейся по полярности от пер-

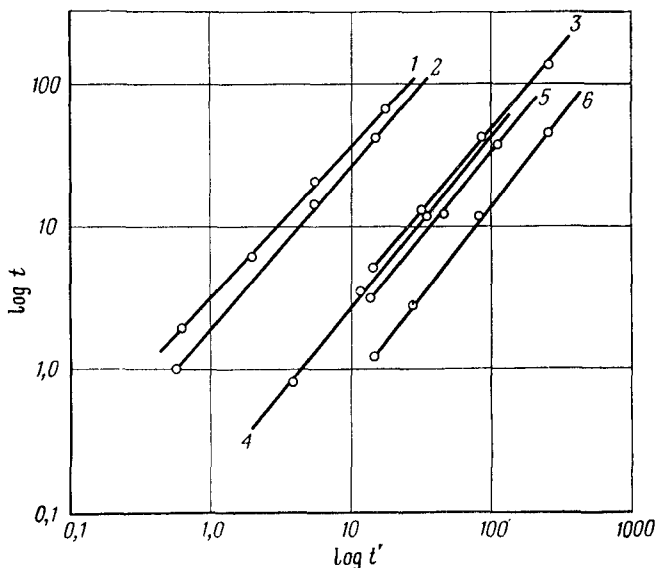


Рис. 44. Логарифмическая зависимость между величинами времени удерживания, полученными на двух различных колонках.  $t$  — время удерживания на неполярной жидкой фазе;  $t'$  — время удерживания на полярной жидкой фазе.  
1 — парафины; 2 — циклопарафины; 3 — сложные эфиры; 4 — альдегиды; 5 — кетоны; 6 — спирты.

вой, получают прямые линии для каждого гомологического ряда, причем наклон прямой является величиной, характерической для функциональных групп данного гомологического ряда (рис. 44).

Если хроматографируют какое-либо вещество на двух различных колонках, то на описанном выше графике оно может быть представлено в виде точки на плоскости (а не на прямой линии). Такая характеристика является полезной при определении функциональных групп, входящих в состав молекулы, особенно для низкомолекулярных монофункциональных соединений.

### 3. Индекс удерживания $I$

Надежность идентификации повышается при использовании индексов удерживания  $I$  [5]:

$$I = 200 \frac{\log \alpha(X)}{\log \alpha(P_{z+2})} + 100z,$$

где  $\alpha(X)$  — относительное удерживание вещества  $X$  по сравнению с нормальным парафином  $P_z$ , содержащим то же число атомов углерода;  $\alpha(P_{z+2})$  — относительное удерживание нормального парафина  $P_{z+2}$  по отношению к нормальному парафину  $P_z$ ,  $z$  — число атомов углерода.

Индексы удерживания парафинов с одинаковым числом атомов углерода приняты равными  $100z$  для любой температуры и любой жидкой фазы.

Данные о структуре неизвестного вещества могут быть получены путем сравнения экспериментально определенной величины

$$\Delta I = I_{\text{полярн}} - I_{\text{неполярн}}$$

(где  $\Delta I$  — разность между индексами удерживания вещества на полярной жидкой фазе  $I_{\text{полярн}}$  и на неполярной  $I_{\text{неполярн}}$ ) с величинами  $\Delta I$ , которые были измерены Ковачем и Уерли [5] для большого числа алифатических, алициклических и ароматических соединений.

### 4. Идентификация по относительной чувствительности детекторов (параллельное включение двух детекторов)

Отношение сигналов, полученных на двух детекторах при одинаковых условиях для одного и того же соединения, является величиной, характеристической для данного ве-

щества. Пробу хроматографируют на одной колонке, поток из которой направляется на два различных детектора (рис. 45). Наиболее часто встречаются следующие комбинации детекторов:

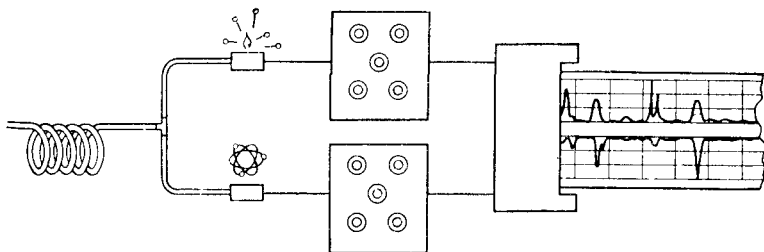


Рис. 45. Схема параллельного использования двух детекторов.

пламенно-ионизационный и электрозахватный,  
пламенно-ионизационный и детектор по радиоактивности,  
пламенно-ионизационный и фосфорный,  
фосфорный и электрозахватный.

## **В. Идентификация продуктов хроматографического разделения нехроматографическими методами**

### **1. Классические методы качественного химического микроанализа**

Пропуская поток газа из колонки через соответствующие растворы, можно с помощью чувствительных цветных реакций определить тип соединения (табл. 14). Эти данные в сочетании с данными о молекулярном весе или температуре кипения, полученными из графиков для логарифмов времени удерживания (аналогичный график приведен на рис. 71), часто являются достаточными для идентификации определенных веществ.

Таблица 14

## Идентификация с помощью функционального качественного анализа [1]

Класс соединений	Реактив	Реакция	Предел детектирования, мкг
Спирты	Нитрат церия	Янтарный цвет	100
Альдегиды	2,4-Динитрофенил-гидразон	Желтый осадок	20
Кетоны	Реактив Шиффа	Розовый цвет	50
	2,4-Динитрофенил-гидразон	Желтый осадок	20
Сложные эфиры	Гидроксамат железа(III)	Красный цвет	40
Меркаптаны, сульфиды, дисульфиды	Нитропруссид натрия	Красный цвет	50
Амины	Нитропруссид натрия	Красный цвет (1°), голубой цвет (2°)	50
Нитрилы	Гидроксамат железа(III) — пропиленгликоль	Красный цвет	40
Ароматические и алифатические ненасыщенные углеводороды	$\text{HCHO} - \text{H}_2\text{SO}_4$	Винный красный цвет	20
Алкилгалогениды	Спиртовый раствор $\text{AgNO}_3$	Белый осадок	20

## 2. Идентификация по производным, полученным из продуктов хроматографического разделения

Определение температуры плавления производных является полезным методом качественного анализа. В литературе имеются таблицы, в которых приведены температуры плавления большого числа различных соединений [2—4].

## 3. Идентификация другими физико-химическими методами

а) *Инфракрасная спектроскопия.* ИК-спектроскопия — чрезвычайно полезный метод положительной идентификации соединений. Чтобы упростить методику сочетания хроматографии с ИК-анализом разделенных компонентов,

последние можно пропускать непосредственно в газовую или жидкостную кюветы спектрофотометра. Предел детектирования по ацетону составляет около 0,5 мкл без дополнительного увеличения чувствительности методом расширения шкалы по ординате (scale expansion)\*. Для расчета пределов детектирования относительно других компонентов необходимо сравнить их с ацетоном по молярной абсорбционной способности. Следует отметить, что в сочетании с капиллярной хроматографией ИК-анализ в настоящее время не может быть использован\*\*.

б) *Масс-спектрометрия.* Если выделенный компонент имеется в количествах, достаточных для масс-спектрального анализа, то последний может оказаться очень полезным, так как обеспечивает положительную идентификацию соединений, кроме изомеров\*\*.

Применяемая температура определяется эффектами памяти в системе напуска масс-спектрометра, а также требованием, согласно которому в линиях, соединяющих приборы, не должна происходить конденсация анализируемых компонентов. Тем не менее была проведена работа, в которой был снят масс-спектр вплоть до массы 1800. Чувствительность метода достаточна для проведения анализа микрограммовых количеств.

в) *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.* С повышением чувствительности требования к величине пробы быстро уменьшаются. Этот метод становится все более популярным при идентификации продуктов хроматографического разделения. В настоящее время для анализа требуется 1—10 мг вещества; идентификация является положительной, особенно для структурных изомеров.

г) *Другие методы.* Для идентификации компонентов хроматографической пробы могут быть использованы также

---

\* Этот метод подробно описан в работе [6]. — *Прим. ред.*

\*\* Для положительной идентификации методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии надо иметь каталоги спектров предполагаемых соединений. При идентификации компонентов, структура которых даже не предполагается, возможности положительной идентификации указанными методами резко сокращаются. Кроме того, в этом случае необходимо знать элементарный состав анализируемых веществ. — *Прим. ред.*



кулонометрия, полярография, пламенная фотометрия, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях и обычный анализ элементарного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Walsh J. T., Merritt C., Jr., *Anal. Chem.*, **32**, 1378 (1960).
2. Shriner R. L., Fuson R. C., Curtin D. Y., *Systematic Identification of Organic Compounds*, 4th ed., Wiley, 1956.
3. Cheronis N. D., Entrikin J. B., *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, 3rd ed., Wiley (Interscience), 1964.
4. *Technique of Organic Chemistry*, Volume XI, Part I, *Elucidation of Structure by Physical and Chemical Methods*, Interscience Publishers, 1963.
5. Wehrli A., sz. Kováts E., *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2709 (1959).
6. Westneat D. F., *Anal. Chem.*, **33**, № 6, 812 (1961).

## VII. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

---

В настоящее время в мире насчитывается более 50 000 газовых хроматографов. Основное применение эти приборы находят при проведении количественного анализа газов, жидкостей и твердых соединений. При правильной методике эксперимента может быть достигнута очень высокая точность анализа. В этой главе будут рассмотрены возможные источники ошибок, методы расчета, интегрирования и статистической обработки данных.

### А. Возможные источники ошибок

Возможные источники ошибок хроматографического метода можно расположить в следующей последовательности: 1) ошибки в методике ввода пробы; 2) адсорбция или разложение пробы в хроматографе; 3) неправильная оценка характеристик детектора; 4) неправильная оценка характеристик самописца; 5) неточность метода интегрирования; 6) ошибки в расчетах.

#### 1. Методика ввода пробы

Существуют два источника ошибок в методике ввода пробы. Первый — неточное определение количества вещества, предназначенного для анализа. Например, как и в каком количестве ввести пробу сырой нефти, зависит от того, что хотят проанализировать — газовую, жидкую или твердую фазу пробы. Это классическая задача ввода пробы, и она может явиться источником ошибок во многих газохроматографических методиках.

Вторым источником ошибок на стадии ввода пробы являются возможные потери вещества в результате разложения, испарения или каких-либо химических превращений пробы до того, как она успеет попасть на колонку. Все это очевидно, однако многие хроматографисты игнорируют указанные факторы, вследствие чего получают неправильные результаты.

## 2. Адсорбция или разложение пробы

Ошибки могут быть связаны с предположением, согласно которому считают, что пик на хроматограмме соответствует всему количеству компонента в пробе. Однако вещества часто адсорбируются или разлагаются в испарителе, на колонке или в детекторе.

В литературе приводятся примеры, когда вся проба необратимо адсорбировалась в системе хроматографа. При количественном анализе методом газовой хроматографии требуется, чтобы вся введенная проба какого-либо вещества соответствовала его пику на хроматограмме. В случае воспроизводимых потерь построение калибровочных кривых может помочь компенсировать этот источник ошибок. Для проверки необходимо составить смесь соединения, анализ которого представляет затруднения, с инертным углеводородом и ввести различные разбавленные растворы этой смеси в хроматограф. Отношения площадей пиков при этом должны оставаться постоянными.

## 3. Детектор

Чувствительность каждого детектора к разным соединениям различна; в связи с этим необходимо знать поправочные коэффициенты, учитывающие специфичность отдельных соединений. Кроме того, чувствительность детектора изменяется также при изменении рабочих условий. Следует изучить влияние изменения рабочих условий на чувствительность детектора и построить новые калибровочные кривые. В детекторе по теплопроводности, например, сигнал связан с различием теплопроводностей чистого газаносителя и смеси газаносителя с пробой. Для получения точных и воспроизводимых результатов необходимо, чтобы

чистота газа-носителя, его скорость, сопротивление чувствительных элементов, температура и ток детектора поддерживались постоянными. С резким изменением одного из этих параметров изменяются также и характеристики детектора.

#### 4. Самописец

Самописец представляет собой электромеханическое устройство и, как любой другой прибор, допускает определенные погрешности. Для получения точных количественных результатов необходимо проверять линейный диапазон, скорость движения пера, зону нечувствительности и электрический нуль. В тех случаях, когда хроматограмма используется для количественных расчетов, самописец является возможным источником ошибок, в связи с чем необходимо проверять на стандартных веществах точность его показаний.

#### 5. Метод интегрирования

По-видимому, наиболее критическим этапом с точки зрения внесения погрешности является определение площади хроматографического пика в виде числа, связанного с составом пробы, т. е. переход от аналоговой формы пика к цифровой. Более подробно этот вопрос рассматривается в разд. Б.

#### 6. Расчеты

Числа, соответствующие площадям пиков, должны быть связаны с составом пробы. Этот вопрос также рассматривается отдельно в следующем разделе.

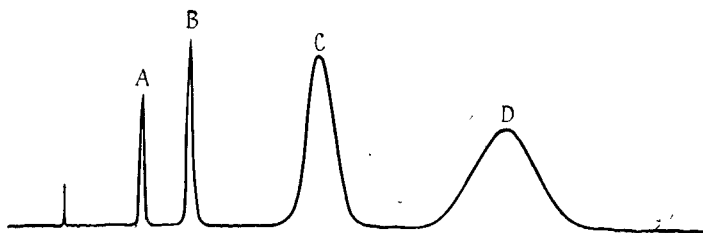
### Б. Расчеты

#### 1. Нормировка площадей

Нормировка — расчет процентного состава смеси (рис. 46) путем деления измеренной площади каждого пика на сумму площадей всех пиков, например

$$\% A = \frac{\text{Площадь пика A}}{\text{Общая площадь пиков}} \cdot 100.$$

Этот метод может быть использован для расчета весовых процентов при анализе близкокипящих соединений, соответствующих одному гомологическому ряду. При этом пред-



Р и с. 46. Нормировка площадей.

$$\% A = \frac{\text{Площадь пика A}}{\text{Сумма площадей всех пиков}} \cdot 100.$$

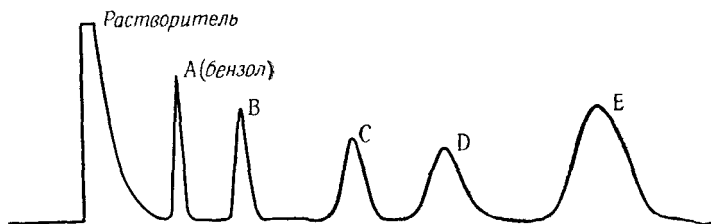
полагается, что элюируются все компоненты и чувствительность детектора к каждому из них одинакова. Если справедливость этих предположений проверена, то описанный метод является быстрым и простым.

## ✓ 2. Поправочные коэффициенты

Площади пиков компонентов в общем случае не прямо пропорциональны процентному содержанию, т. е. поправочные коэффициенты для разных соединений различны, в связи с чем необходимо их определение. Определив эти коэффициенты раз и навсегда, их можно использовать для расчета процентного состава смеси. В связи с тем что разные детекторы работают по различному принципу, поправочные коэффициенты должны быть рассчитаны для каждого детектора. В зависимости от метода калибровки поправочные коэффициенты могут быть использованы для расчета содержания компонентов в весовых, объемных или молярных процентах.

✓ а) Расчет поправочных коэффициентов для пламенно-ионизационного детектора. Приготавливают искусственную смесь веществ А, В, С, D и Е и снимают хроматограмму

(рис. 47). Вес пробы  $W$  каждого введенного компонента известен. Измеряют площади пиков  $A$  и для каждого пика рассчитывают отношение  $A/W$ . Поправочный коэффициент  $f$  рассчитывают путем деления величины  $A/W$ , полученной для каждого пика, на эту же величину для бензола. Таким образом, если коэффициенты измерены относительно бензо-



Р и с. 47. Расчет поправочных коэффициентов чувствительности для пламенно-ионизационного детектора.

ла, то поправочный коэффициент бензола принят равным 1,00 (табл. 15).

Таблица 15

**Методика расчета поправочных коэффициентов для пламенно-ионизационного детектора**

Пики	$W$ , мг	$A$ , см <sup>2</sup>	$A/W$	$f$
A (бензол)	0,435	4,0	9,19	1,00
B	0,653	6,5	9,95	1,08
C	0,864	7,6	8,79	0,96
D	0,864	8,1	9,38	1,02
E	1,760	15,0	8,52	0,93

При тех же параметрах детектора эти поправочные коэффициенты могут быть использованы для расчета содержания компонентов B, C, D и E (в весовых процентах) относительно A (бензол).

На основании этих данных вес неизвестного компонента B может быть рассчитан следующим образом:

$$W_B = \frac{W_A \cdot A_B}{f_B \cdot A_A},$$

где  $W_B$  — вес компонента В;  $W_A$  — вес стандарта А;  $A_A$  — измеренная площадь пика стандарта А;  $A_B$  — измеренная площадь пика компонента В;  $f_B$  — поправочный коэффициент вещества В по отношению к веществу А при равных весовых количествах. Чувствительность пламенно-ионизационного детектора не зависит от температуры, газаносителя и его скорости. Благодаря этому он является наиболее подходящим, возможно даже наилучшим, детектором для количественного анализа. Для расчета содержания веществ в весовых процентах может быть использована табл. 16; при этом предполагается, что поправочный коэффициент для бензола равен 1,00 [1—3].

Превосходная сводка поправочных коэффициентов как для пламенно-ионизационного, так и для детектора по теплопроводности приведена в статье Дитца [4].

При нормальных условиях пламенно-ионизационный детектор не чувствителен к  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $HCN$ ,  $HCOOH$ ,  $(COOH)_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , инертным газам, галогенам, галогеноводородам или межгалогенным соединениям.

б) *Поправочные коэффициенты для детектора по теплопроводности.* Эти коэффициенты могут быть рассчитаны по тому же методу, что и для пламенно-ионизационного детектора. Весовой поправочный коэффициент определяют делением молекулярного веса вещества на относительную чувствительность детектора по теплопроводности для моля этого вещества (табл. 17). Последнюю величину рассчитывают относительно бензола, для которого эту чувствительность принимают равной 100 [4, 5]. Для того чтобы получить площадь пика, соответствующую истинному весу компонента, измеренную площадь его пика умножают на весовой поправочный коэффициент. После нормировки этих величин получают содержание каждого компонента в весовых процентах.

*Пример.* Проанализирована смесь этилового спирта, гептана, бензола и этилацетата с использованием детектора по теплопроводности. Определить содержание каждого компонента в смеси в весовых процентах, если площади пиков равны 5,0; 9,0; 4,0 и 7,0  $cm^2$  соответственно.

Таблица 16

**Поправочные коэффициенты для пламенно-ионизационного  
детектора**

Соединения	Весовой поправочный коэффициент	Соединения	Весовой поправочный коэффициент
<i>n</i> -Парафины		толуол	1,01
метан	1,23	этилбензол	1,02
этан	1,15	ксилолы	1,02
пропан	1,13	C <sub>3</sub>	1,03
бутан	1,11	C <sub>4</sub>	1,03
пентан	1,11	C <sub>5</sub>	1,03
гексан	1,11		
гептан	1,10	Спирты (первичные, вто- ричные, третичные)	
октан	1,10	метиловый	2,46
нонан	1,09	этиловый	1,77
декан	1,09	C <sub>3</sub>	1,55
<i>изо</i> -Парафины		C <sub>4</sub>	1,42
C <sub>4</sub>	1,11	C <sub>5</sub>	1,35
C <sub>5</sub>	1,11	C <sub>6</sub>	1,30
C <sub>6</sub>	1,10	C <sub>7</sub>	1,27
C <sub>7</sub>	1,10	C <sub>8</sub>	1,25
C <sub>8</sub>	1,10	C <sub>9</sub>	1,23
C <sub>9</sub>	1,09		
C <sub>10</sub>	1,09	Сложные эфиры ( <i>n</i> и <i>изо</i> )	
Олефины с одной двой- ной связью		C <sub>2</sub>	2,30
C <sub>2</sub>	1,08	C <sub>3</sub>	1,90
C <sub>3</sub>	1,08	C <sub>4</sub>	1,69
C <sub>10</sub>	1,08	C <sub>5</sub>	1,57
Олефины с двумя двой- ными связями		C <sub>6</sub>	1,48
C <sub>3</sub>	1,02	C <sub>7</sub>	1,43
C <sub>4</sub>	1,04	C <sub>8</sub>	1,39
C <sub>5</sub>	1,05	C <sub>9</sub>	1,35
C <sub>6</sub>	1,05	C <sub>10</sub>	1,32
C <sub>7</sub>	1,05	Простые эфиры ( <i>n</i> - и <i>изо</i> -несимметричные и симметричные)	
C <sub>8</sub>	1,06	C <sub>2</sub>	1,77
C <sub>9</sub>	1,06	C <sub>3</sub>	1,54
C <sub>10</sub>	1,06	C <sub>4</sub>	1,42
Нафтены		C <sub>5</sub>	1,35
циклопентан	1,08	C <sub>6</sub>	1,31
метилциклопентан	1,03	C <sub>7</sub>	1,27
циклогексан	1,08	C <sub>8</sub>	1,25
метилциклогексан	1,03	C <sub>9</sub>	1,23
все изомеры	1,08	C <sub>10</sub>	1,21
Ароматические углеводо- роды			
бензол	1,00		



Продолжение табл. 16

Соединения	Весовой поправочный коэффициент	Соединения	Весовой поправочный коэффициент
Кетоны (n- и изо-несимметричные и симметричные)		C <sub>6</sub>	1,28
		C <sub>7</sub>	1,25
		C <sub>8</sub>	1,23
	C <sub>3</sub>	C <sub>9</sub>	1,21
	C <sub>4</sub>	C <sub>10</sub>	1,20
C <sub>5</sub>			

## Этап 1

Вещество	Площадь, см <sup>2</sup>	Весовой поправочный коэффициент
Этанол	5,0	0,64
Гептан	9,0	0,70
Бензол	4,0	0,78
Этилацетат	7,0	0,79

## Этап 2

Умножаем площадь пика на весовой поправочный коэффициент.

Этанол:	$5,0 \cdot 0,64 = 0,320$
Гептан:	$9,0 \cdot 0,70 = 0,630$
Бензол:	$4,0 \cdot 0,78 = 0,312$
Этилацетат	$7,0 \cdot 0,79 = 0,553$

Общая сумма: 1,815

## Этап 3

Проводим нормировку и получаем содержание в весовых процентах.

Нормировка	вес. %
$\frac{0,320}{1,815}$	= 17,6
$\frac{0,630}{1,815}$	= 34,7
$\frac{0,312}{1,815}$	= 17,2
$\frac{0,553}{1,815}$	= 30,5
	<hr/> 100

**Весовые поправочные коэффициенты для детектора  
по теплопроводности [9]**

Соединение	Весовой поправочный коэффициент	Соединение	Весовой поправочный коэффициент
<i>n</i> -Парафины		2-метилпентен-2	0,729
метан	0,45	2,4,4-триметилпентен-1	0,71
этан	0,59	пропадиен	0,76
пропан	0,68	бутадиен-1,3	0,674
бутан	0,68	циклопентадиен	0,97
пентан	0,69	изопрен	0,738
гексан	0,70	1-метилциклогексен	0,837
гептан	0,70	метилацетилен	0,69
октан	0,71	дициклопентадиен	1,73
нонан	0,72	4-винилциклогексен	0,83
декан	0,71	циклопентен	0,844
ундекан	0,79	Ароматические углеводороды	
тетрадекан	0,85	бензол	0,780
от C <sub>20</sub> до C <sub>30</sub>	0,72	толуол	0,794
<i>изо</i> -Парафины		этилбензол	0,822
изобутан	0,710	<i>m</i> -ксилол	0,812
изопентан	0,707	<i>n</i> -ксилол	0,812
неопентан	0,727	<i>o</i> -ксилол	0,840
2,2-диметилбутан	0,741	изопропилбензол	0,847
2,3-диметилбутан	0,741	<i>n</i> -пропилбензол	0,826
2-метилпентан	0,714	1,2,4-триметилбензол	0,800
3-метилпентан	0,725	1,2,3-триметилбензол	0,806
2,2-диметилпентан	0,752	<i>n</i> -этилтолуол	0,800
2,4-диметилпентан	0,775	1,3,5-триметилбензол	0,805
2,3-диметилпентан	0,741	<i>втор</i> -бутилбензол	0,847
3,5-диметилпентан	0,750	дифенил	0,912
2,2,3-триметилбутан	0,775	1,2-дифенилбензол	1,060
2-метилгексан	0,735	1,3-дифенилбензол	1,00
3-метилгексан	0,752	1,4-дифенилбензол	1,03
3-этилпентан	0,763	трифенилметан	1,05
2,2,4-триметилпентан	0,775	нафталин	0,923
Олефины		тетралин	0,910
этилен	0,585	1-метилтетралин	0,927
пропилен	0,652	1-этилтетралин	0,944
изобутилен	0,683	<i>транс</i> -декалин	0,920
бутен-1	0,697	<i>цис</i> -декалин	0,913
<i>транс</i> -бутен-2	0,658	Неорганические соединения	
<i>цис</i> -бутен-2	0,643	аргон	0,95
3-метилбутен-1	0,707	азот	0,67
2-метилбутен-1	0,707	аммиак	0,42
пентен-1	0,710	кислород	0,80
<i>транс</i> -пентен-2	0,673		
<i>цис</i> -пентен-2	0,710		

Соединение	№	Весовой поправочный коэффициент	Соединение	Весовой поправочный коэффициент
двуокись углерода		0,915	этанол	0,64
окись углерода		0,67	<i>n</i> -пропанол	0,72
четырёххлористый углерод		1,43	изопропанол	0,71
карбонил железа [Fe(CO) <sub>5</sub> ]		1,30	<i>n</i> -бутанол	0,78
сероводород		0,89	изобутанол	0,77
вода		0,55	<i>втор</i> -бутанол	0,76
Гетеросоединения			<i>трет</i> -бутанол	0,77
пиррол		0,780	3-метилпентанол-1	0,80
гексилламин		0,970	пентанол-2	0,80
окись этилена		0,758	пентанол-3	0,81
окись пропилена		0,730	2-метилбутанол-2	0,83
метилмеркаптан		0,810	<i>n</i> -гексанол	0,87
этилмеркаптан		0,713	гексанол-3	0,80
1-пропилмеркаптан		0,750	гексанол-2	0,77
тетрагидрофуран		0,870	<i>n</i> -гептанол	0,91
тиофен		0,855	деканол-5	0,86
этилсиликат		0,995	додеканол-2	0,93
ацетальдегид		0,680	циклопентанол	0,79
целлозольв		0,840	циклогексанол	0,89
Азотсодержащие соединения			<i>Спирты двухатомные</i>	
<i>n</i> -бутиламин		0,64	гександиол-2,5	0,93
<i>n</i> -пентиламин		0,57	гександиол-1,6	0,98
пиррол		0,78	декандиол-1,10	1,62
пирролин		0,83	декандиол-1,12	1,58
пирролидин		0,78	C <sub>14</sub> (с одной вторичной ОН-группой)	1,80
пиридин		0,79	<i>Кетоны</i>	
1,2,5,6-тетрагидропиридин		0,81	ацетон	0,68
пиперидин		0,83	метилэтилкетон	0,74
акрилонитрил		0,68	диэтилкетон (пентанон-3)	0,78
пропионитрил		0,65	гексанон-3	0,81
<i>n</i> -бутиронитрил		0,66	гексанон-2	0,77
анилин		0,82	3,3-диметилбутанон-2	0,97
хинолин		0,67	метил- <i>n</i> -амилкетон	0,86
<i>транс</i> -декагидрохинолин		1,19	метил- <i>n</i> -гексилкетон	0,87
<i>цис</i> -декагидрохинолин		1,19	циклопентанон	0,79
Кислородосодержащие соединения			циклогексанон	0,785
<i>Спирты одноатомные</i>			нонанон-2	0,84
метанол		0,58	метилизобутилкетон	0,86
			метилизеоамилкетон	0,83
			<i>Простые эфиры</i>	
			диэтиловый	0,67
			диизопропиловый	0,79

## Продолжение табл. 17

Соединение	Весовой поправочный коэффициент	Соединение	Весовой поправочный коэффициент
ди- <i>n</i> -пропиловый	0,78	изопропилацетат	0,84
этил- <i>n</i> -бутиловый	0,79	<i>n</i> -бутилацетат	0,86
ди- <i>n</i> -бутиловый	0,81	<i>n</i> -амилацетат	0,89
ди- <i>n</i> -амиловый	0,86	изоамилацетат	0,90
Ацетаты		<i>n</i> -гептилацетат	0,93
этилацетат	0,79		

### ✓ 3. Абсолютная калибровка

Получают хроматограммы известных количеств известных соединений и строят калибровочный график, на одной из осей которого откладывают площади пиков, а на другой— вес введенной пробы (рис. 48). Затем на хроматографическую колонку подают точное количество смеси неизвестного состава и площадь пика интересующего соединения сравнивают с площадью пика стандарта. Процентное содержание стандарта в исследуемой смеси можно определить либо по

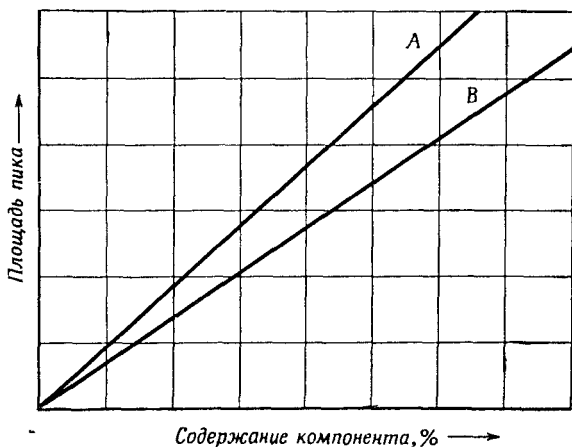


Рис. 48. График абсолютной калибровки.

калибровочному графику, либо рассчитать по формуле

$$\% B = (\text{Площадь пика } B) / K,$$

где  $K$  — тангенс угла наклона прямой, полученной на калибровочном графике. Наряду с площадями в расчетах могут быть также использованы высоты пиков.

Недостатками описанного калибровочного метода является необходимость ввода точных количеств пробы, а также то, что сам процесс калибровки отнимает много времени. Кроме того, повышаются требования к детектору, чувствительность которого должна оставаться постоянной от опыта к опыту для того, чтобы можно было проводить сравнение полученных результатов с калибровочным графиком.

#### 4. Внутренняя стандартизация

Этот метод известен также под названием относительной, или косвенной, калибровки. Хроматографируют специально приготовленные смеси с известным весовым соотношением анализируемого вещества и стандарта. Измеряют площади пиков. Затем строят график зависимости отношения площадей пиков от величины весового соотношения компонента и стандарта в смеси (рис. 49).

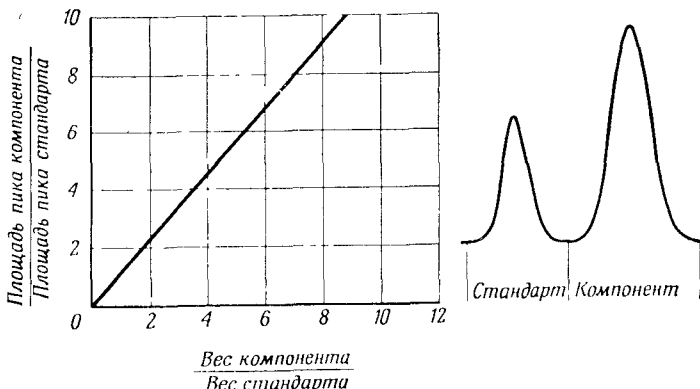


Рис. 49. График относительной калибровки.

При анализе смеси неизвестного состава к ней добавляют точное количество внутреннего стандарта и хроматографируют. Измеряют отношение площадей пиков и по калибровочному графику определяют весовое отношение интересующего вещества к стандарту. Для определения количества какого-либо компонента смеси остается провести лишь небольшой расчет, так как количество добавленного стандарта известно.

*Пример.* К неизвестной смеси добавлено 5 мл раствора, содержащего вещество-стандарт в концентрации 100 мкг/мл. После хроматографирования этой смеси величина отношения площадей пиков составила 8. Поэтому, как видно из графика, приведенного на рис. 49, весовое отношение равно 7. Зная, что концентрация стандарта равна 100 мкг/мл, получим концентрацию компонента:  $7 \cdot 100$  мкг/мл. Так как мы добавили 5 мл раствора стандарта, то общее количество неизвестного равно  $5$  (мл)  $\cdot$   $700$  (мкг/мл) = 3500 мкг или 3,5 мг.

Достоинствами этого метода калибровки является то, что нет необходимости вводить точные количества пробы и знать коэффициенты чувствительности детектора или иметь их постоянными, так как любое изменение чувствительности не окажет влияния на величину отношения площадей. Основной недостаток этого метода связан с тем, что обычно трудно найти стандарт, который не мешал бы определению интересующего вещества.

Внутренний стандарт должен удовлетворять следующим требованиям:

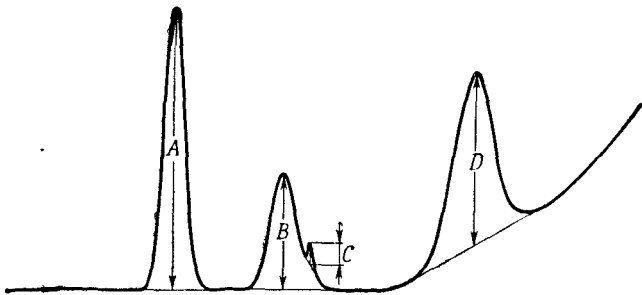
- а) проявляться на хроматограмме в виде пика, хорошо отделенного от остальных пиков;
- б) отстоять на хроматограмме недалеко от веществ, представляющих интерес;
- в) иметь концентрацию, близкую к концентрации исследуемого компонента;
- г) иметь строение, близкое к строению исследуемого компонента.

## В. Интегрирование

Существует много способов установления связи между параметрами пика и концентрацией пробы. Наиболее популярными методами расчета являются расчет по высотам пиков, расчет с применением электромеханического интег-

ратора фирмы «Disc», расчет по площади треугольника, планиметрирование, расчет с применением электронного цифрового интегратора, прямое взвешивание вырезанных из хроматограммы пиков. Все эти методы будут рассмотрены ниже.

*Измерение высот пиков* является более быстрым, чем расчет площадей; однако графики зависимости высоты пика от величины пробы имеют меньший диапазон линейности по сравнению с соответствующими графиками для площадей



Р и с. 50 Измерение высот пиков.

пиков. Высота и ширина пиков часто зависят от величины и объема подачи пробы, в то время как площади пиков не зависят от этих величин\*. Высоты пиков обычно используются в тех случаях, когда количество пробы меньше 100 мкг для заполненных колонок и 0,1 мкг для капиллярных колонок.

Высоту пиков измеряют обычно в миллиметрах как расстояние от нулевой линии до максимума (рис. 50). Если наблюдается дрейф нулевой линии, как в случае пика D, проводится линия, соединяющая начало и конец пика.

*Площади пиков* меньше, чем высоты пиков, зависят от условий эксперимента. В настоящее время они находят наиболее широкое применение, и поэтому остальная часть нашего обсуждения будет посвящена измерению площадей пиков.

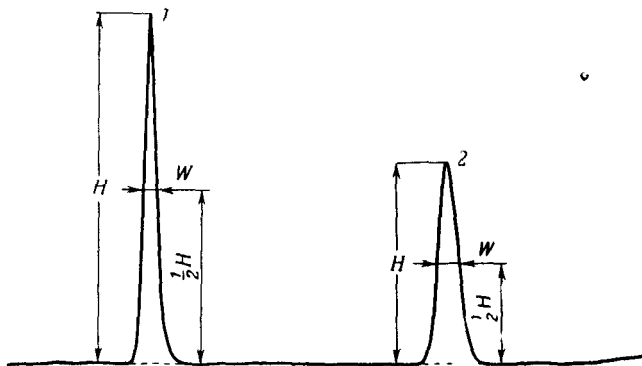
\* Высота пика всегда зависит от величины пробы и не зависит от объема подачи пробы при отсутствии перегрузки. Ширина пика в отсутствие перегрузки не зависит ни от величины, ни от объема подачи пробы. Площадь пика определяется массой пробы и не зависит от объема подачи ее. — *Прим. ред.*

## 1. Планиметрирование

Пик обводят вручную с помощью планиметра. Планиметр представляет собой механическое устройство, которое позволяет проводить измерение площади пика обводкой по периметру. Площади представляются в численном виде на циферблате. Этот метод является утомительным, отнимает много времени и менее точен по сравнению с многими другими методами [5]. Наблюдается плохая воспроизводимость результатов, полученных различными исследователями. Точность может быть повышена при многократной обводке каждого пика и определении средней величины.

### (2.) Высота, умноженная на ширину пика на половине его высоты

В связи с тем что обычные пики приблизительно представляют собой треугольники, вычисление площадей пиков можно проводить, умножая высоту пика на ширину на по-



Р и с. 51. Расчет площадей пиков по произведению  $H \times W$ .

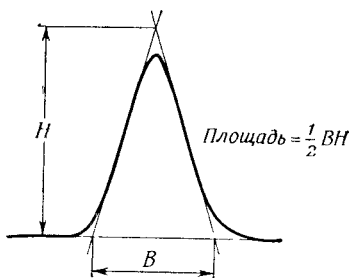
ловине высоты (рис. 51). Обычно расчет площади по основанию треугольника не производится, так как могут наблюдаться большие отклонения из-за образования «хвостов» или из-за адсорбции. Этот метод является быстрым и простым. Для симметричных пиков, имеющих достаточно боль-



шую ширину, получают хорошие результаты. Точность измерения ширины пиков может быть повышена за счет увеличения скорости диаграммной ленты самописца.

### 3. Расчет по площади треугольника

Высота пика определяется расстоянием от нулевой линии до точки пересечения касательных. Основание пика берется равным отрезку, образованному при пересечении



Р и с. 52. Расчет площади пика как площади треугольника.

двух касательных с нулевой линией (рис. 52). Площадь пика рассчитывается как площадь треугольника по произведению половины основания на высоту ( $\frac{1}{2} BH$ ). Этот метод отнимает много времени, однако точность его является приемлемой при условии, что форма пика имеет вид гауссовской кривой и позволяет производить точные измерения.

### 4. Вырезывание и взвешивание пиков

Площади пиков определяются путем вырезывания хроматографического пика и взвешивания бумаги на аналитических весах. Этот метод требует больших затрат времени, однако весьма точен, особенно в случае асимметричных пиков. Недостатком является то, что уничтожаются данные хроматограмм. Кроме того, необходим навык точного

вырезывания пиков. Следует помнить при этом, что толщина диаграммной бумаги и содержание влаги в бумаге должны быть постоянными.

### 5. Электромеханический интегратор фирмы «Disc»

В настоящее время в газовой хроматографии наиболее широко распространенным интегратором является простой шарико-дисковый интегратор, выпускаемый фирмой «Disc Instrument Co.».

Система этого интегратора схематично показана на рис. 53. Перо интегратора механически связано с шариком, который перемещается по поверхности вращающегося диска. При отклонении пера самописца шарик сдвигается от центра диска и начинает вращаться. Вращение шарика передается механически к перу интегратора. Так как диск вращается со скоростью, пропорциональной скорости перемещения диаграммной ленты, то интегратор пишет линии, которые пропорциональны площади пика, записанного пером самописца. Этот метод является как точным, так и воспроизводимым. Как показал опыт, предел точности такого интегратора определяется погрешностью механической системы самого самописца. Воспроизводимость данных, полученных различными авторами, является вполне удовлетворительной. Методика работы с интегратором, а также примеры считывания записи интегратора даны в приложении\*.

### 6. Электронный цифровой интегратор

Схема устройства этого интегратора представлена на рис. 54. Сигнал, поступающий с хроматографа, подается на вход частотного преобразователя напряжения, который генерирует на выходе импульсы со скоростью, пропорциональной площади пика. При появлении пика на хроматограмме датчик наклона выходной кривой передает на частотный преобразователь напряжения импульсы, которые затем суммируются и регистрируются печатающим устройством как мера площади пика. Эти интеграторы имеют

---

\* Интегратор, основанный на том же принципе действия, разработан в СКБ Института нефтехимического синтеза.— Прим. ред.

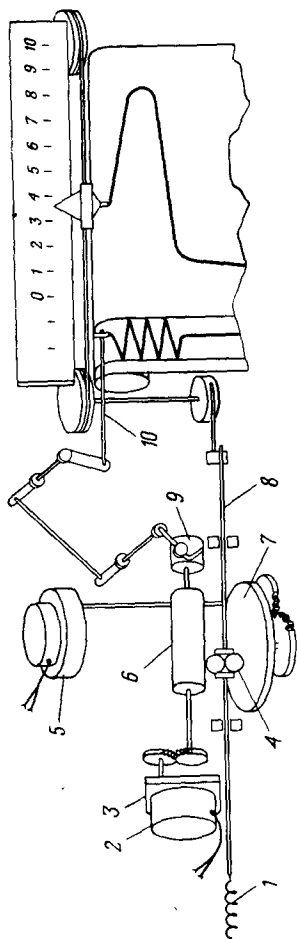


Рис. 53. Схема интегратора фирмы «Disc»

1 — пружина; 2 — электрический вывод; 3 — вращающееся устройство для коммутирования импульсов; 4 — шарик; 5 — шарик; 6 — вращающийся цилиндр; 7 — диск; 8 — шток для передачи входного сигнала; 9 — кулачковый диск; 10 — перо.

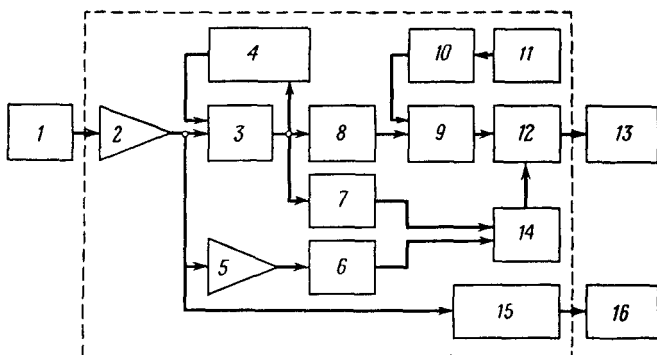


Рис. 54. Блок-схема электронного цифрового интегратора.

1 — газовый хроматограф; 2 — усилитель; 3 — частотный преобразователь; 4 — цифровой корректор дрейфа нуля; 5 — логарифмический и фильтрующий усилитель; 6 — детектор пика; 7 — датчик уровня, с которого начинается считывание пика; 8 — счетчик импульсов; 9 — запоминающее устройство; 10 — счетчик импульсов; 11 — часы; 12 — преобразователь выходного сигнала; 13 — печатающее устройство; 14 — логическая схема; 15 — переключатель с логарифмической шкалы на линейную; 16 — самописец.

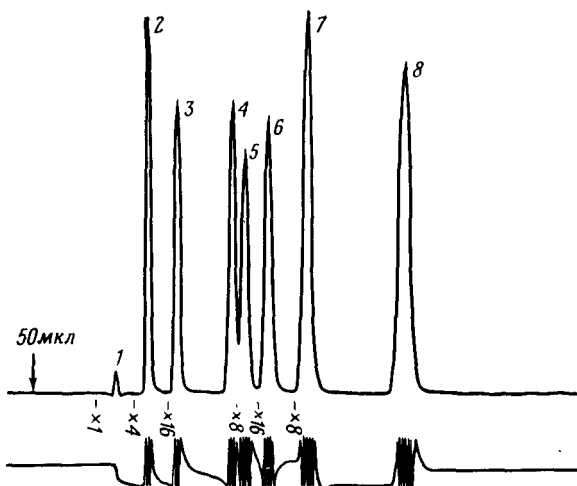


Рис. 55. Хроматограмма смеси, на примере которой проводилось сравнение методов интегрирования площадей пиков.

1 — пропан; 2 — изобутан; 3 — *n*-бутан; 4 — бутен-1; 5 — изобутен; 6 — *транс*-бутен-2; 7 — *цис*-бутен-2; 8 — бутадиев-1,3.

широкий линейный диапазон, большую скорость счета и высокую чувствительность. Время удерживания также регистрируется печатающим устройством в условных единицах.

Основным преимуществом электронных интеграторов является их широкий линейный диапазон. Так, например, могут быть зарегистрированы сигналы от 0 до 1400 мв. Переключения чувствительности интегратора не требуется даже в том случае, когда фиксируются пики, соответствующие компонентам с наибольшей и наименьшей концентра-

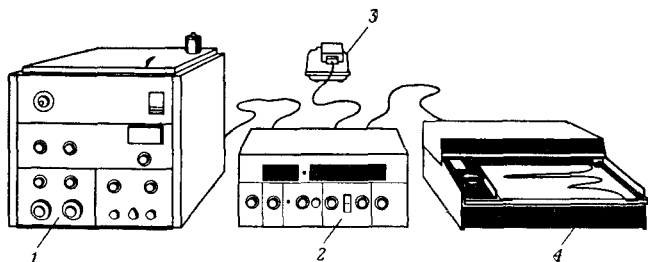


Рис. 56. Экспериментальная установка.

1 — газовый хроматограф; 2 — интегратор; 3 — печатающее устройство; 4 — самописец.

цией. Этот метод, очевидно, является в настоящее время наиболее точным, чувствительным и быстрым методом интегрирования. Электронные интеграторы дороги, однако стоимость их часто может быть оправдана высокой точностью и быстротой обработки данных.

В лаборатории авторов было проведено сравнение различных методов интегрирования. Для исследования была выбрана искусственная смесь углеводородов (продукт № 37, получаемый фирмой «Phillips»; см. рис. 55), которая являлась типичным примером сложной смеси: в нее входило 8 компонентов, резко отличающихся по концентрации. Все пики, кроме пиков бутена-1 и изобутилена, были разделены полностью, ширина пиков у основания составляла от 20 до 60 сек.

Сигнал, поступающий с хроматографа, подавался непосредственно на вход электронного интегратора. Выходной сигнал с интегратора регулировали с помощью переключач-

теля чувствительности интегратора таким образом, чтобы пики не выходили за пределы шкалы самописца, снабженного электромеханическим интегратором фирмы «Disc». Такая система позволяла проводить одновременную регистрацию данных с помощью самописца, интегратора фирмы «Disc» и электронного интегратора. Общая схема экспериментальной установки, включающей газовый хроматограф, интегратор, самописец и печатающее устройство, представлена на рис. 56.

Таблица 18

## Точность методов интегрирования

	Планиметр	Площадь треугольника	$H \cdot W_{1/2H}$	Вырезывание и взвешивание	Интегратор «Disc»	Цифровой интегратор
Время на обработку хроматограмм, мин	45—60	45—60	50—60	100—200	15—30	5—10
Воспроизводимость $\sigma_{отн}, \%$	4,06	4,06	2,58	1,74	1,29	0,44

Для того чтобы получить данные, приведенные в табл. 18, в колонку было введено десять параллельных проб. В таблице приведена воспроизводимость результатов, полученная для всей смеси, и время, необходимое для обработки хроматограмм.

Согласно исследованию авторов, методы интегрирования в порядке возрастания воспроизводимости результатов располагаются следующим образом: планиметрирование, расчет по площади треугольника, расчет по произведению высоты пика на его ширину на половине высоты, вырезывание и взвешивание пиков, определение площади пиков с использованием интегратора фирмы «Disc» и электронного цифрового интегратора. Вырезывание и взвешивание пиков является наиболее медленным методом по сравнению с расчетом по площади треугольника и планиметрированием; расчет по произведению высоты пика на его ширину на половине высоты также отнимает много времени. Определение площади пиков с помощью интегратора фирмы «Disc» является быстрым методом, а при использовании электронного

цифрового интегратора — очень быстрым. С точки зрения воспроизводимости результатов расчет по произведению высоты пика на ширину его на половине высоты или вырезывание и взвешивание пиков лучше, чем планиметрирование или расчет по методу треугольника. Определение площади с применением интегратора фирмы «Disc» является более воспроизводимым, чем методы расчета вручную, а применение электронного цифрового интегратора приводит к значительно более воспроизводимым результатам, чем любой другой метод.

## Г. Статистическая обработка данных

### 1. Точность и воспроизводимость

Точность метода является мерой различия между истинной и экспериментально найденной величинами. Для того чтобы определить точность, необходимо знать истинную величину, например, на основании весового определения стандартных веществ. Разность этой и измеренной величин составляет ошибку измерения. Обычно ошибка выражается в относительных величинах:

$$\begin{aligned} & \text{(Относительная ошибка)} = \\ & = 100 \cdot \frac{\text{(Истинная величина)} - \text{(Измеренная величина)}}{\text{Истинная величина}} . \end{aligned}$$

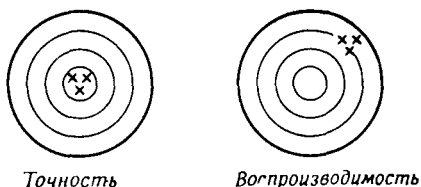
Таким образом, точность измерения характеризуется относительной ошибкой. В тех случаях, когда истинное значение неизвестно, необходимо выразить точность измерения другим образом.

Одним из путей выражения точности является воспроизводимость. Находят среднее значение для ряда измерений и определяют отклонение каждого измерения от средней величины. При этом

$$\text{Относительное отклонение} = 100 \cdot \frac{\text{Отклонение}}{\text{Среднее значение}} .$$

Без хорошей воспроизводимости трудно достичь высокой точности. Однако хорошая воспроизводимость результатов

еще не определяет точности метода (рис. 57). Последняя достигается в том случае, когда при хорошей воспроизводимости проводят также калибровку.



Р и с. 57. Точность и воспроизводимость.

## 2. Ошибки

Ошибки могут быть разделены на два класса — неслучайные (систематические) и случайные.

К *неслучайным* относятся такие ошибки, знак и величину которых можно определить. Таким образом, их можно учесть введением поправочных коэффициентов. Перечислим некоторые причины неслучайных ошибок, характерных для газовой хроматографии:

- а) различие в чувствительности разных детекторов;
- б) изменение чувствительности детектора при изменении температуры, скорости потока и тока детектора;
- в) загрязнение пробы до ввода в хроматограф;
- г) потеря части пробы или фракционирование ее во время ввода или на колонке;
- д) применение неправильной калибровочной кривой;
- е) ошибки при расчетах;
- ж) взятие неправильной пробы;
- з) предвзятое искажение полученных результатов, связанное с плохой интуицией оператора, который настраивает себя заранее на определенный и, как ему кажется, «правильный» результат.

*Случайные* ошибки — это ошибки, которые не могут быть исключены. Распределение их соответствует кривой нормального распределения вероятностей (рис. 58). Эта кривая показывает, что положительные и отрицательные отклонения равновероятны и что малые отклонения встречаются гораздо чаще, чем большие.



Площади под кривой по каждую сторону от средней величины могут служить характеристикой вероятности возникновения случайных ошибок в аналогичных условиях. Вероятность нахождения ошибки в определенных пределах может быть записана следующим образом:

$$\pm 1\sigma = 68\%; \quad \pm 2\sigma = 95\%; \quad \pm 3\sigma = 99,8\%,$$

где  $\sigma$  — так называемое стандартное отклонение. При публикации данных наиболее предпочтительным является ука-

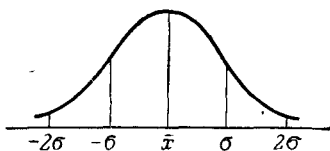


Рис. 58. Кривая нормального распределения вероятностей.  
 $\sigma$  — стандартное отклонение;  $\pm \sigma = 68\%$ ,  $\pm 2\sigma = 95\%$ ;  $\pm 3\sigma = 99,8\%$ .

зание среднего значения  $\pm 1\sigma$ . Это значит, что с вероятностью, равной  $2/3$ , результаты дальнейших аналогичных измерений не выйдут за эти пределы.

### 3. Средняя величина и стандартное отклонение

Для выражения точности газохроматографических данных рекомендуется применять такие понятия, как среднее значение и одно стандартное отклонение.

а) *Среднее арифметическое* — это сумма результатов всех измерений, деленная на общее число измерений.

Найти среднее арифметическое — быстрая и простая задача, но среднее арифметическое не позволяет выразить резкие отклонения отдельных определений. Распределение данных может быть лучше охарактеризовано с помощью величины стандартного отклонения.

*Пример.* Если два химика анализируют содержание бензола в пробе, возможно, что один из них пользуется лучшей и более воспроизводимой методикой (табл. 19). Несмотря на то что средние значения получаются одинаковыми, очевидно, что химик В пользуется лучшей методикой.

Таблица 19

Недостатки среднего арифметического  
для характеристики распределения данных

Номер опыта	A	B
1	10,0%	10,2%
2	12,0%	10,6%
3	9,0%	9,8%
4	11,0%	10,1%
5	8,0%	9,3%
Среднее арифметическое	$\frac{50,0}{5} = 10,0\%$	$\frac{50,0}{5} = 10,0\%$

б) *Стандартное отклонение.* Хотя расчет этой величины более труден, она лучше выражает воспроизводимость, чем другие величины. Стандартное отклонение характеризует разброс результатов отдельных измерений вокруг среднего значения и может быть использовано для того, чтобы установить доверительный интервал в будущих аналогичных измерениях. В случае, представленном данными табл. 19, химик A имеет  $\sigma = 1,58$ ; химик B имеет  $\sigma = 0,48$ .

$$\sigma (\text{стандартное отклонение}) = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}},$$

$$s_{\text{отн}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100,$$

где  $N$  — число измерений;  $x$  — измеренная величина;  $\bar{x}$  — среднее арифметическое;  $\Sigma$  — знак суммирования ряда величин. Сначала рассчитывают среднее арифметическое  $\bar{x}$ , затем абсолютную величину разности между  $x$  и значением отдельного измерения возводят в квадрат и эти величины суммируют. Сумму делят на  $N - 1$ , и квадратный корень из полученного результата представляет собой стандартное отклонение  $\sigma$ .

*Пример.* Начинаящий хроматографист решил измерить воспроизводимость ввода пробы с помощью микрошприца. Он ввел пробу размером 0,5 мкл десять раз и измерил высоты пиков  $x$  (табл. 20).

Таблица 20

## Расчет стандартного отклонения

$N$	$x$ , мм	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
1	142,1	142,1 — 146,6 = 4,5	20,25
2	147,0	147,0 — 146,6 = 0,4	0,16
3	146,2	146,2 — 146,6 = 0,4	0,16
4	145,2	145,2 — 146,6 = 1,4	1,96
5	143,8	143,8 — 146,6 = 2,8	7,84
6	146,2	146,2 — 146,6 = 0,4	0,16
7	147,3	147,3 — 146,6 = 0,7	0,49
8	150,3	150,3 — 146,6 = 3,7	13,69
9	145,9	145,9 — 146,6 = 0,7	0,49
10	151,8	151,8 — 146,6 = 5,2	27,04
Сумма	1465,8		72,24

$$\bar{x} = \frac{1465,8}{10} = 146,6; \quad \sigma_{\text{абс}} = \sqrt{\frac{72,24}{10-1}} = 2,83;$$

$$\text{Высота пика} = 146,6 \pm 2,83 \text{ мм};$$

$$\sigma_{\text{отн}} = \frac{\sigma_{\text{абс}}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{2,83}{146,6} \cdot 100 = 1,9\% .$$

Задача состояла в том, чтобы рассчитать среднее арифметическое, стандартное отклонение и сделать соответствующие заключения.

Если бы студенту пришлось ввести еще одну пробу, то с вероятностью  $\frac{2}{3}$  высота пика находилась бы между 149,4 и 143,8 мм ( $146,6 \pm 2,8$ ). Относительное стандартное отклонение равно 1,9%, что вполне удовлетворительно для начинающего хроматографиста. Опытные хроматографисты легко достигают стандартного отклонения 1% и меньше.

в) *Мгновенное стандартное отклонение* [6]. Определение мгновенного стандартного отклонения — быстрый и надежный метод оценки стандартного отклонения, состоящий в простом умножении размаха варьирования на коэф-

фициент, который зависит от числа проведенных измерений. Размах варьирования представляет собой разность между значениями наибольшего и наименьшего измерений, а соответствующие коэффициенты, которые необходимо применять для расчета, приведены в табл. 21, в которой показано

Таблица 21

**Значение коэффициентов для определения  
мгновенного стандартного отклонения**

Число определений	Коэффициент размаха	Достоверность, %
2	0,886	100
3	0,591	99
4	0,486	98
5	0,430	96
6	0,395	93
7	0,370	91
8	0,350	89
9	0,337	87
10	0,325	85

также, насколько достоверна такая оценка отклонения по сравнению с обычным способом расчета стандартного отклонения.

В табл. 22 приведено сравнение мгновенного стандартного отклонения  $\sigma_s$  и классического стандартного отклонения  $\sigma$  для двух различных наборов данных.

*Пример.* Рассчитать мгновенное стандартное отклонение для данных, приведенных в столбце № 2 табл. 22.

Размах = (Наибольшее значение) — (Наименьшее значение) = 4,59 — 4,46 = 0,13.

Число определений равно 5, поэтому используем коэффициент 0,43 (см. табл. 21).

Мгновенное стандартное отклонение  $\sigma_s = (\text{Размах}) \cdot (\text{Коэффициент}) = 0,13 \cdot 0,43 = 0,056$ .

Таблица 22

Сравнение  $\sigma_s$  и  $\sigma$ 

№ 1	№ 2	
17,65	4,51	
17,83	4,49	
17,92	4,59	
17,63	4,53	
17,71	4,46	
Среднее арифметическое	17,75	4,52
Размах	0,29	0,13
Мгновенное стандартное отклонение $\sigma_s$	0,125	0,056
Рассчитанное $\sigma$	0,124	0,049

## ЛИТЕРАТУРА

1. Desty D. H., Geach C. J., Goldup A., Gas Chromatography 1960, ed. by R. P. W. Scott, Butterworths, 1960, p. 46.
2. Condon R. D., Scholly P. R., Averill W. A., Gas Chromatography 1960, ed. by R. P. W. Scott, Butterworths, 1960, p. 30.
3. Halasz I., Annual General Meeting of the Gas Chromatography Discussion Group, Birmingham, April 1961.
4. Dietz W. A., Journal of Gas Chromatography, Vol. 5, 68 (1967).
5. Rosie D. M., et al., Analytical Chemistry, 31, 230 (1959).
6. Aerograph Research Notes, Fall Issue, 1965.

## ДОПОЛНЕНИЕ РЕДАКТОРА К ГЛАВЕ VII

---

При разработке методик анализа, кроме постоянных систематических ошибок, следует иметь в виду переменную систематическую ошибку, которая может быть связана с нерегистрируемым на хроматограмме соединением. Так, при проверке на чистоту фракций, выделенных на препаративном хроматографе, может быть допущена ошибка из-за конденсации жидкой фазы в ловушках. Ошибка такого же типа возможна, если в анализируемой смеси присутствуют высококипящие компоненты, которые при заданной температуре термостата не выходят из колонки, или если одним из компонентов является газ-носитель либо вещество, теплопроводность которого близка к теплопроводности газа-носителя (а детектор — катарометр). При анализе водных растворов с использованием пламенно-ионизационного детектора следует иметь в виду, что чувствительность детектора к веществам существенно изменяется, если они элюируются одновременно с водой [1]. В первом примере переменную систематическую ошибку можно устранить, если расчет количественного состава провести по методу внутреннего стандарта либо использовать другую жидкую фазу с низкой упругостью пара при более низкой температуре. Во втором примере такая ошибка может быть устранена либо поглощением воды, либо ее хроматографическим отделением.

В связи с переменной систематической ошибкой следует остановиться на достоинствах и недостатках каждого из применяемых в газовой хроматографии методов расчета количественного состава\*.

### *Метод внутренней нормировки*

*Воспроизводимость* хорошая.

*Точность* переменная; может быть очень низкой из-за переменной систематической ошибки (при наличии в смеси компонентов, которые не были приняты в расчет) и из-за неправильных калибровочных коэффициентов.

---

\* Некоторые данные при сравнении различных методов определения количественного состава приведены из работы Динса [2].

### *Достоинства*

1. Нет необходимости в приготовлении пробы и воспроизводимом вводе пробы по величине.
2. Используются только относительные поправочные коэффициенты, поэтому небольшие колебания в условиях эксперимента не вызывают особых изменений точности.

### *Недостатки*

1. Необходима идентификация каждого пика, его измерение и определение поправочного коэффициента, хотя он может и не представлять интереса с точки зрения анализа.
2. Пики с различными поправочными коэффициентами должны быть полностью разделены, даже если они и не представляют интереса с точки зрения анализа.
3. Метод неприменим, если в смеси присутствуют вещества, не регистрируемые на хроматограмме.
4. Ошибка в определении одного компонента (обусловленная нелинейностью детектора, неправильным определением поправочного коэффициента либо неточным измерением пика) вызывает искажение результатов всего анализа.

### *Метод абсолютной калибровки*

*Воспроизводимость* зависит от воспроизводимости ввода пробы: для газов высокая, для жидкостей более низкая (около 2 отн. %), однако при использовании более совершенных устройств для ввода пробы может быть значительно улучшена (до 0,6—1 отн. %).

*Точность* зависит от воспроизводимости ввода пробы и для газов может быть очень высокой. Обычно не зависит от переменной систематической ошибки (связанной с наличием в смеси нерегистрируемых компонентов).

### *Достоинства*

1. Не нужно приготовление пробы.
2. Необходимо разделение только пиков, представляющих интерес; метод может быть использован и при наличии компонентов, не регистрируемых на хроматограмме.

### *Недостатки*

1. Поправочные коэффициенты зависят от объема введенной пробы, и поэтому при колебаниях условий анализа они могут изменяться.
2. Трудно достичь хорошей воспроизводимости ввода пробы по объему.

### Метод внутреннего стандарта

*Воспроизводимость* хорошая, за исключением тех случаев, когда добавление вещества-стандарта к смеси представляет определенные трудности (точность анализа в этом случае уменьшается).

*Точность* высокая. Не зависит от присутствия в смеси нерегистрируемых компонентов (в большинстве случаев).

#### Достоинства

1. Высокая воспроизводимость ввода пробы обычно не требуется, за исключением тех случаев, когда существует вероятность выхода за пределы линейного диапазона детектора.

2. Необходимо разделение только анализируемых компонентов и стандарта; метод может быть использован при наличии переменной систематической ошибки.

3. Ошибка в измерении пика (исключая пик стандарта) или поправочного коэффициента влияет только на соединение, для которого была допущена ошибка.

4. В связи с тем что поправочные коэффициенты представляют собой относительные величины (по отношению к стандарту), небольшие колебания рабочих условий не вызывают существенных изменений.

#### Недостатки

1. Необходимо добавлять точное количество стандарта. Ошибка на этом этапе вызывает изменение данных всего анализа.

2. Вещество-стандарт должно быть таким, чтобы его пик полностью отделялся от всех остальных пиков и чтобы оно растворялось в смеси; все это вызывает в ряде случаев существенные трудности.

3. Ошибка в измерении пика стандарта приводит к уменьшению точности всего анализа\*.

Из рассмотрения приведенных методов определения количественного состава очевидно, что наибольшими недостатками обладает метод внутренней нормировки, хотя он и получил наиболее широкое распространение (последнее, по-видимому, связано с хорошей воспроизводимостью результатов, с отсутствием необходимости в приготовлении пробы и в воспроизводимом вводе пробы по величине).

В литературе имеются многочисленные данные по поправочным коэффициентам чувствительности как для катарометра, так и для пламенно-ионизационного детектора и показана возможность их расчета. Однако различие между коэффициентами, полученными для разных приборов, может достигать 40% для пламенно-ионизационного детектора и 20% — для катарометра [2]. Поэтому очевидно, что в тех случаях, когда требуется достижение высокой точности, лучше проводить экспериментальную проверку коэффициентов.

---

\* Переменная систематическая ошибка, связанная с наличием нерегистрируемого пика (воды) при работе с пламенно-ионизационным детектором, будет сопутствовать всем трем методам определения количественного состава.



Следует также проводить экспериментальную проверку линейного диапазона детекторов, поскольку от его величины существенно зависит точность количественного анализа. Различие между опубликованными данными и полученными на конкретном приборе может быть весьма существенным. Точные количественные результаты (в пределах воспроизводимости) могут быть получены только при калибровке каждого хроматографа с помощью искусственных смесей, перекрывающих по составу требуемый диапазон концентраций, и при частой проверке калибровочной кривой.

Ошибка определения количественного состава в значительной степени определяется погрешностью при расчете хроматографических пиков, поэтому необходимо, чтобы при измерении пиков выполнялись следующие основные требования:

- 1) измерения должны обладать хорошей воспроизводимостью;
- 2) результаты измерения должны линейно возрастать с ростом концентрации;
- 3) хорошая воспроизводимость должна сохраняться при частичном наложении соседних пиков;
- 4) метод измерения должен быть простым.

Измерение площадей пиков с помощью интеграторов (электромеханического типа «Disc» и электронных с автоматической коррекцией дрейфа нулевой линии) удовлетворяет первым двум требованиям и в меньшей степени — двум последним.

Измерение площадей пиков (или величин, пропорциональных площади) получило большее распространение, чем измерение высот. Это, видимо, связано, во-первых, с тем, что при использовании высот пиков линейный диапазон несколько меньше, чем при использовании площадей, и, во-вторых, с большей зависимостью высот пиков от параметров опыта. В то же время следует отметить, что измерение высот полнее удовлетворяет требованиям, предъявляемым к измерениям пиков, — метод прост, дешев, обладает хорошей воспроизводимостью. При расчете пиков, частично разделенных или выходящих «на хвосте» соседних пиков, воспроизводимость гораздо выше, если для расчета использовать высоты, а не площади. По данным Динса [2], воспроизводимость в случае измерения высот полностью разделенных пиков была лучше, чем в случае измерения площадей даже при использовании электронного интегратора с автоматической коррекцией дрейфа нуля. При использовании высот пиков для расчета количественного состава следует иметь в виду, что воспроизводимость результатов повышается с увеличением постоянства скорости газа-носителя и скорости ввода пробы.

В заключение мы хотели бы несколько остановиться на статистической обработке результатов анализа.

В практике количественного газохроматографического анализа чаще всего за меру ошибки принимается либо средняя арифметическая ошибка (чаще относительная), вычисляемая по формуле:

$$\Delta x_{\text{ср}} = \frac{\sum_1^n |\bar{x} - x_l|}{n} \quad (1)$$

либо максимальное из всей серии значение  $|\bar{x} - x_i|$ , называемое часто предельной ошибкой.

Необходимо отметить, что величина  $\Delta x_{cp}$  (или ее относительное значение  $\frac{\Delta x_{cp}}{x}$ ) может быть использована для характеристики

воспроизводимости анализа, однако для указания случайной ошибки измерений следует задавать не одно, а два числа — величину ошибки и доверительную вероятность, которой соответствует эта ошибка. Возникает часто вопрос: какую ошибку нужно вычислить — среднюю квадратичную (которая главным образом и обсуждается в настоящей книге) или среднюю арифметическую.

При достаточно большом числе определений  $n$  между  $\Delta x_{cp}$  и средней квадратичной ошибкой (стандартным отклонением) существует соотношение [3]:  $\Delta x_{cp} = 0,86\sigma^*$ . По-видимому, безразлично, какую ошибку вычислять; вычисление средней арифметической даже проще, чем средней квадратичной ошибки.

Однако при малых  $n$  это соотношение изменяется. Для средней квадратичной ошибки при малых  $n$  доверительную вероятность легко определить по таблицам  $t$ -критерия Стьюдента. В то же время таблицы для расчета доверительной вероятности в случае средней арифметической ошибки не получили распространения. Поэтому в обычной практике, особенно когда число наблюдений невелико, следует пользоваться средней квадратичной ошибкой (стандартным отклонением).

Зная величину средней квадратичной ошибки, можно вычислить значение критерия Стьюдента  $t_q$  для числа опытов  $n$  и избранной доверительной вероятности (надежности)  $q$ .  $t$ -Критерий Стьюдента с данной надежностью  $q$  показывает, во сколько раз модуль разности между истинным значением измеряемой величины  $x$  и средним результатом  $\bar{x}$  больше стандартного отклонения среднего результата

$$t_q = \frac{|x - \bar{x}|}{\frac{\sigma_{\bar{x}}}{x}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{x_i}}{\sqrt{n}}$ ;  $\sigma_{x_i}$  — стандартное отклонение (средняя квадратичная ошибка) отдельного определения.

Определив по таблицам (для данного доверительного интервала и числа определений)  $t$ -критерий Стьюдента, находим точность определения с заданной надежностью  $q$ ;  $\Delta x = t_q \cdot \sigma_{\bar{x}}$ .

Устанавливаем доверительный интервал, т. е. интервал, в котором с заданной вероятностью (надежностью) будет находиться средний результат:  $[\bar{x} - \Delta x, \bar{x} + \Delta x]$ .

Доверительный интервал показывает, в каких пределах может колебаться значение среднего арифметического при данном числе

\* Правильнее было бы обозначать среднюю квадратичную ошибку через  $S$ , так как значение, полученное в результате ряда опытов, является лишь оценкой величины стандартного отклонения  $\sigma$ .

определений, заданной величине стандартного отклонения среднего результата и заданной надежности.

В то же время доверительный интервал может быть использован для выяснения наличия (или отсутствия) систематической ошибки в данном методе анализа — попадание истинной величины  $x$  в доверительный интервал указывает на отсутствие систематической ошибки, и наоборот, если истинная величина  $x$  находится вне доверительного интервала, то имеется систематическая ошибка. В последнем случае работа над методикой не может считаться законченной; ее следует продолжать до тех пор, пока не будет выяснен и устранен источник систематической ошибки (в большинстве случаев постоянная систематическая ошибка исключается путем калибровки прибора). Для выяснения наличия переменной (и постоянной) систематической ошибки при разработке новых методик, по-видимому, целесообразно проводить расчет количественного состава контрольных смесей по методу внутреннего стандарта (как наиболее чувствительного к систематической ошибке).

Если показано, что систематическая ошибка отсутствует, то вычисляют с выбранной степенью надежности  $q$  относительную ошибку среднего результата:

$$\Delta x_{\text{отн}q} = \frac{\Delta x \cdot 100}{\bar{x}}. \quad (3)$$

Если  $q = 0,95$ , то это значит, что в 95 случаях из 100 относительная ошибка среднего результата будет не больше  $\Delta x_{\text{отн}q}$ . Очевидно, что величина относительной ошибки среднего результата, вычисленной для выбранной степени надежности является более правильной характеристикой, чем относительная средняя арифметическая ошибка (применяемая в настоящее время для характеристики точности в большинстве работ), которая ничего не говорит о надежности полученных результатов.

Результаты статистической обработки данных могут быть использованы при решении такой практической задачи, как установление числа параллельных определений, необходимых для того, чтобы средний результат имел точность не ниже заданной.

Так как

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{x_i}}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

то мы можем записать, что

$$t_q = \frac{\Delta x \cdot \sqrt{n}}{\sigma_{x_i}} \quad \text{и} \quad \Delta x = \frac{t_q \cdot \sigma_{x_i}}{\sqrt{n}}. \quad (5)$$

Величину стандартного отклонения отдельного определения, практически не зависящую от числа опытов, находим для неболь-

шого числа опытов (2—3), задаемся доверительной вероятностью  $q$ , и, учитывая требуемую точность  $\Delta x$ , подбираем число определений так, чтобы полученный  $t$ -критерий Стьюдента соответствовал выбранному доверительному интервалу.

Если  $n$  получается слишком большим, это означает, что достижение заданной точности по данной методике невозможно (без улучшения воспроизводимости).

Дополнительное увеличение точности можно получить (при прочих равных условиях), как видно из формулы (4), путем улучшения воспроизводимости (т. е. уменьшения  $\sigma_{x_i}$ ). Воспроизводимость можно увеличить, например улучшив методику отбора и ввода пробы (в результате тренировки оператора и применения более точных дозирующих устройств), а также применив более точные методы расчета пиков.

Однако необходимо иметь в виду, что увеличение числа определений и улучшение воспроизводимости целесообразно проводить только до тех пор, пока общая ошибка измерений не будет определяться систематической ошибкой. Считается, что уменьшение случайной ошибки целесообразно в большинстве случаев до тех пор, пока доверительный интервал, определенный с заданной степенью надежности, не станет меньше  $1/3$  систематической ошибки.

Таким образом, применение даже основ систематической обработки результатов анализа позволяет сделать ряд важных практических выводов.

Для более полного ознакомления с применением методов математической статистики в аналитической химии можно рекомендовать книгу Доерфеля [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев М. Т., Китросский Н. А., Тезисы докладов на научно-техническом совещании по применению газовой хроматографии в пищевой промышленности, Кишинев, 1968 г., стр. 32.
2. Deans D. R., *Chromatographia*, 1, № 5/6, 187 (1968).
3. Налимов В. В., Применение математической статистики в анализе вещества, Физматгиз, М., 1960, стр. 75.
4. Доерфель К., Статистика в аналитической химии, изд-во «Мир», М., 1969.

## VIII. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ХРОМАТОГРАММ



Цель этой главы — помочь интерпретировать некоторые особенности различных хроматограмм, получающихся на хроматографах, выпускаемых промышленностью. Примеры подобраны на основании опытов, проведенных авторами и другими исследователями.


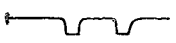

Момент ввода пробы на каждой хроматограмме указан отметкой на нулевой линии, как показано ниже. Направление оси времени слева направо (указано стрелкой).



Особенности хроматограммы	Возможная причина	Проверка и устранение неисправности
1. Пиков нет	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Выключено напряжение питания детектора (или электрометра)</li><li>2) Отсутствует поток газа-носителя</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Включить напряжение питания детектора (или электрометра) и отрегулировать требуемый уровень чувствительности</li><li>2) Подключить поток газа-носителя и установить требуемую скорость. Если линии газа-носителя забиты, устранить засорение. Заменить баллон со сжатым газом, если он пуст</li></ol>

Особенности хроматограммы	Возможная причина	Проверка и устранение неисправности
	<p>3) Неправильно подсоединен самописец</p> <p>4) Неисправен самописец</p> <p>5) Чересчур низка температура испарителя. Проба не испаряется</p> <p>6) Негерметичен или забит шприц</p> <p>7) Утечка в резиновой прокладке при вводе проб</p> <p>8) Ослабление соединений колонок</p> <p>9) Пламя погасло (только для пламенно-ионизационного детектора)</p> <p>10) Нет напряжения питания детектора (для всех ионизационных детекторов)</p> <p>11) Температура колонки слишком мала. Проба конденсируется на колонке</p>	<p>3) Подсоединить самописец, как описано в инструкции к нему или хроматографу. Удалить все вставки, соединяющие одно из входных гнезд самописца с землей или экраном</p> <p>4) Устранить неполадки, следуя инструкции к самописцу</p> <p>5) Повысить температуру испарителя. Провести проверку на легколетучих пробах, таких, как воздух или ацетон</p> <p>6) Заменить шприц</p> <p>7) Сменить резиновую прокладку</p> <p>8) Подтянуть соединения колонок</p> <p>9) Проверить наличие пламени; если оно не горит, зажечь его</p> <p>10) Включить напряжение питания детектора. Проверить также качество кабеля, подходящего к детектору. Измерить напряжение при помощи вольтметра по инструкции</p> <p>11) Увеличить температуру колонки</p>


Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
2. Низкая чувствительность при нормальном времени удерживания 	1) Слишком большое «загрубление» сигнала  2) Недостаточная величина пробы 3) Плохая методика ввода пробы 4) Во время ввода пробы происходит утечка либо из шприца, либо через резиновую прокладку 5) Мала чувствительность детектора по теплопроводности  6) Мала чувствительность пламенно-ионизационного детектора	1) Уменьшить «загрубление». Поставить переключатель диапазонов в более чувствительное положение (только для ионизационных детекторов) 2) Увеличить пробу 3) Изменить методику ввода пробы 4) Заменить шприц или резиновую прокладку  5) Увеличить ток в нитях, снизить температуру детектора; сменить газ-носитель; использовать нити с более высоким сопротивлением 6) Увеличить подвод водорода, воздуха и скорость газа-носителя; установить коллекторный электрод ближе к пламени; почистить детектор
3. Низкая чувствительность и увеличенное время удерживания 	1) Слишком мала скорость газа-носителя  2) Утечка газа-носителя после испарителя 3) Непрерывная утечка в месте резиновой прокладки для ввода пробы	1) Увеличить скорость газа-носителя. Если линия газа-носителя забита, найти и устранить засорение 2) Найти и устранить утечку 3) Заменить резиновую прокладку


Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>4. Отрицательные пики</p> <p>I</p>  <p>II</p> 	<p>1) Неправильно подсоединен самописец. Перепутано подсоединение проводов на входе</p> <p>2) Проба введена не в ту колонку</p> <p>3) Переключатель рода работы в неправильном положении (ионизационные детекторы)</p> <p>4) Переключатель полярности сигнала в неправильном положении (детектор по теплопроводности)</p>	<p>1) Подсоединить самописец, как описано в инструкции к нему или хроматографу</p> <p>2) Ввести пробу в требуемую колонку</p> <p>3) Убедиться в правильности положения переключателя рода работ: он должен быть в таком положении, чтобы колонка, на которой работают, использовалась как аналитическая</p> <p>4) Изменить положение переключателя полярности сигнала</p>
<p>5. Беспорядочный дрейф нулевой линии при работе в изотермическом режиме</p> 	<p>1) Неудачное место установки прибора</p> <p>2) Прибор плохо заземлен</p> <p>3) Улетучивается жидкая фаза из колонки</p>	<p>1) Передвинуть прибор на другое место. Прибор нельзя устанавливать близко от нагревателя или вентилятора, кондиционера воздуха или в любом другом месте, где он подвергается сильным сквознякам и колебаниям температуры</p> <p>2) Обеспечить хорошее заземление хроматографа и самописца</p> <p>3) Стабилизировать колонку, как указано в инструкции к прибору. Некоторые колонки не могут быть полностью стабилизированы при требуемых температурах. При работе с такими колонками всегда будет возникать некоторый дрейф нулевой</p>





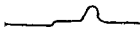

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
	<p>✓ 4) Утечка газа-носителя</p> <p>✓ 5) Загрязнены трубки, подводющие к термостату детектора</p> <p>6) Загрязнен блок детектора (детекторы по теплопроводности)</p> <p>7) Загрязнено основание детектора (ионизационные детекторы)</p> <p>8) Нестабильна температура термостата детектора (детектор по теплопроводности)</p> <p>9) Плохое регулирование скорости газа-носителя</p> <p>10) Плохое регулирование расхода водорода или воздуха (только для пламенно-ионизационного детектора)</p>	<p>линии, особенно при работе на высокой чувствительности</p> <p>4) Найти и устранить утечку</p> <p>5) Прочистить подводющие трубки</p> <p>6) Очистить блок детектора</p> <p>7) Очистить основание детектора (см. инструкцию к прибору)</p> <p>8) Удостовериться в том, что в крышку термостата из маранита (только если не установлены ионизационные детекторы) вставлены заглушки; удостовериться также, что нет щелей в теплоизоляции термостата детектора, которые могут пропускать окружающий воздух в термостат детектора</p> <p>9) Проверить регулятор давления и регуляторы расхода с тем, чтобы обеспечить правильную их работу. Удостовериться, что давление газа в баллоне достаточное</p> <p>10) Проверить скорость водорода и воздуха с тем, чтобы обеспечить требуемую скорость потока и регулировку</p>

## Продолжение

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>✕</p> <p>2</p>	<p>11) Нити детектора повреждены (только для детекторов по теплопроводности)</p> <p>12) Неисправен электрометр (ионизационные детекторы)</p> <p>13) Неисправен самописец</p> <p>14) Неисправен источник питания детектора по теплопроводности</p>	<p>11) Заменить детектор или нити</p> <p>12) Устранить неисправность по инструкции к прибору</p> <p>13) Отсоединить провода, передающие сигнал самописцу, и замкнуть вход самописца кусочком проволоки. Если дрейф продолжается, то неисправен самописец. Неполадки устранить по инструкции к самописцу. Особенно проверить регулировку усиления и демпфирования самописца, заземление и лампы усилителя</p> <p>14) Заменить источник питания детектора</p>
<p>6. Синусоидальный дрейф нулевой линии</p> 	<p>1) Нарушена теплоизоляция термостата детектора</p> <p>2) Неисправен регулятор температуры термостата детектора</p> <p>3) Неисправен регулятор температуры термостата колонок</p> <p>4) Установлена слишком низкая температура на задатчике температуры термостата (в градусах),</p>	<p>1) Проверить, нет ли щелей в изоляции термостата</p> <p>2) Сменить регулятор температуры детектора или датчик температуры</p> <p>3) Заменить модуль регулятора температуры термостата колонок или датчик температуры</p> <p>4) Установить более высокую температуру на задатчике температуры термостата (в градусах). Она должна быть</p>

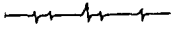

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>7. Постоянный дрейф нулевой линии в одном направлении при работе в изотермическом режиме</p> 	<p>расположенном на главной контрольной панели прибора</p> <p>5) Неисправен регулятор потока газа-носителя</p> <p>6) Давление газа в баллоне слишком мало для того, чтобы обеспечить нормальную работу регулятора давления</p> <p>1) Возрастает (уменьшается) температура детектора</p> <p>2) Утечка газа-носителя после прохождения колонки (только для детектора по теплопроводности)</p>	<p>выше, чем максимально необходимая рабочая температура термостата колонок</p> <p>5) Заменить регулятор потока газа-носителя; иногда более высокое давление обеспечивает лучшую стабильность потока</p> <p>6) Сменить баллон</p> <p>1) Для стабилизации режима детектора после изменения его температуры требуется значительное время. Особенно это важно при работе с детектором по теплопроводности. Из-за большой массы блока детектора его температура несколько запаздывает по отношению к регистрируемой</p> <p>2) Очень небольшая негерметичность позволяет малым количествам воздуха проникать с постоянной скоростью в детектор за счет диффузии. Это в свою очередь приводит к окислению с постоянной скоростью нитей и медленному изменению их сопротивления. Найти и устранить негерметичность. Обычно это очень слабые утеч-</p>


Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>8. При программировании температуры поднимается нулевая линия</p> 	<p>3) Повреждены нити детектора (детектор по теплопроводности)  4) Неисправен источник питания (детектор по теплопроводности)  5) Неисправен электрометр (ионизационные детекторы)  1) Увеличение улетучивания жидкой фазы с колонки при повышении температуры  2) Скорость потока газа в колонках не соответствует оптимальным условиям работы  3) Загрязнена колонка (или колонки)</p>	<p>ки и их трудно обнаружить. Можно использовать высокие давления газа носителя в системе (3—4 ат), если необходимо  3) Сменить детектор или нити  4) Заменить источник питания  5) Устранить неисправности по инструкции к прибору  1) Использовать сравнительную колонку (работая на двух параллельных колонках) и провести кондиционирование колонок. Использовать колонки с меньшим содержанием жидкой фазы и снизить рабочую температуру  2) Сбалансировать скорости, как указано в инструкции  3) Провести повторное кондиционирование колонок</p>
<p>9. Беспорядочные смещения нулевой линии во время программирования температуры</p> 	<p>1) Чрезмерное улетучивание жидкой фазы с кондиционированных колонок</p>	<p>1) Снизить рабочую температуру и уменьшить содержание жидкой фазы. Использовать различные колонки. Некоторые наполнители колонок отличаются большой летучестью, и поэтому применение их при программировании температуры вызывает большие затруднения</p>

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>10. Образование ступеней на нулевой линии. Нет возвращения к нулю, переключение чувствительности нарушено и пики регистрируются с плоскими вершинами. Оператор может легко сместить рукой перо самописца вниз и вверх по шкале</p> <p>I </p> <p>II </p>	<p>2) Колонки не кондиционированы должным образом</p> <p>3) Скорость газаносителя не соответствует оптимальным условиям работы</p> <p>4) Загрязнена колонка (или колонки)</p> <p>1) Неправильно отрегулированы чувствительность или демпфирование самописца</p> <p>2) Плохо заземлены хроматограф или самописец</p> <p>3) На самописец действуют небольшие электрические помехи</p>	<p>Это наблюдается даже для предварительно кондиционированных колонок, в которых скорости потока газа были тщательно подогнаны</p> <p>2) Провести кондиционирование колонок, как указано в инструкции</p> <p>3) Сбалансировать скорость газаносителя как указано в инструкции</p> <p>4) Провести повторное кондиционирование колонок</p> <p>1) Отрегулировать чувствительность и демпфирование в соответствии с инструкцией к самописцу. После правильной регулировки перо самописца нельзя будет легко сдвинуть рукой</p> <p>2) Обеспечить хорошее заземление хроматографа и самописца</p> <p>3) Подсоединить фильтрующий конденсатор (около 0,25 мкфарад, 150 в) между плюсом или минусом на входе самописца и землей. Проверить опытным путем, какое из положений окажется лучшим. Не подсоединять конденсатор на вход самописца (т. е. между плюсом и минусом входа)</p>

## Продолжение


Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
11. Нулевая линия не может быть установлена в нулевое положение	4) Повреждение нитей (для детектора по теплопроводности). Проба может содержать большие количества галогенов, кислорода или серы (хроматограмма II)	4) Заменить детектор по теплопроводности
	1) Неправильно установлен регулируемый нуль самописца	1) Закоротить вход самописца кусочком проволоки и установить нуль (см. инструкцию к самописцу)
	2) Разбалансированы нити (детектор по теплопроводности)	2) Заменить детектор
	3) Неисправен источник питания (детектор по теплопроводности)	3) Заменить источник питания
	4) Избыточный сигнал за счет улетучивания жидкой фазы из колонки (особенно для пламенно-ионизационного детектора)	4) Использовать другую колонку с меньшей летучестью фазы
	5) Загрязнен детектор (пламенно-ионизационный и по захвату электронов)	5) Промыть детектор
	6) Неисправен электрометр	6) Устранить неисправности по инструкции к электрометру
7) Неправильно подсоединен самописец	7) Подсоединить самописец, как указано в инструкции к нему или хроматографу. Удалить любые вставки, соединяющие одно из входных гнезд самописца с землей или экраном	




Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>12. Резкие всплески через неодинаковые промежутки времени</p> 	<p>8) Неисправен самописец</p> <p>1) Резкие изменения атмосферного давления при открывании и закрывании дверей, вентилятора и т. п.</p> <p>2) В пламя попадают пылинки или другие инородные тела (только для пламенно ионизационного детектора)</p> <p>3) Загрязнены изоляторы или штекерные разъемы (ионизационные детекторы)</p> <p>4) Неисправен источник питания (детектор по теплопроводности)</p> <p>5) Неисправен электрометр (ионизационные детекторы)</p> <p>6) Резкие колебания напряжения в сети</p>	<p>8) См. инструкцию к самописцу</p> <p>1) Установить прибор в таком месте, чтобы исключить эти помехи. Не устанавливать прибор около вентиляторов, нагревателя и кондиционера воздуха</p> <p>2) Избегать загрязнения камеры детектора стеклянной ватой, марлевым, молекулярными ситами (попадающими из фильтра воздуха), частицами пыли. Продуть детектор или подключить его к вакууму, для того чтобы удалить пыль</p> <p>3) Промыть изоляторы и разъемы растворителем, свободным от нелетучих примесей. После промывки указанных частей не касаться их пальцами</p> <p>4) Заменить источник питания</p> <p>5) Установить неисправности электрометра по инструкции к нему</p> <p>6) Использовать отдельную подводку; применять стабилизирующий трансформатор</p>
<p>13. Короткие всплески или пики через одинаковые промежутки времени</p> 	<p>1) Конденсация в линии газа-носителя, что вызывает пробуккивание газа носителя</p> <p>2) В подсоединенном к выходу хроматографа пенном измери-</p>	<p>1) Прогреть или продуть линии для устранения конденсата</p> <p>2) Отсоединить пенный измеритель скорости потока от хроматографа</p>

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>✓ 14. Большой постоянный сигнал (шум)</p>  <p>✓</p>	<p>теле скорости потока слишком высок уровень жидкости (детектор по теплопроводности)</p> <p>3) Конденсация воды в линии водорода, выходящей из генератора водорода (только пламенно-ионизационный детектор)</p> <p>4) Резкие колебания напряжения в сети</p> <p>1) Загрязнена колонка или сильное улетучивание жидкой фазы из колонки</p> <p>2) Загрязнен газ-носитель</p> <p>3) Чрезмерно высокая скорость потока газа-носителя</p> <p>4) Утечка газа-носителя</p> <p>5) Ослабли электрические контакты и резьбовые соединения</p> <p>6) Плохое подключение к земле</p>	<p>3) Удалить воду из линии и заменить фильтр водорода</p> <p>4) Использовать отдельную подводку; применить стабилизирующий трансформатор</p> <p>1) Провести повторное кондиционирование колонки</p> <p>2) Заменить фильтр газ-носителя или регенерировать его нагреванием при 175—200° и продувкой азотом в течение 12 час</p> <p>3) Уменьшить скорость потока газа-носителя</p> <p>4) Найти и устранить утечку</p> <p>5) Удостовериться в том, что все штекерные и резьбовые соединения являются плотными, а модули в штекерных соединениях находятся в правильном положении</p> <p>6) Удостовериться в том, что все соединения с землей являются плотными и заземление проведено хорошо</p>






Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
✓	7) Загрязнены переключатели	7) Загрязненный переключатель опылить веществом для очистки контактов и переключить его несколько раз через все положения
	8) Загрязнен реохорд самописца	8) Очистить реохорд самописца (см. инструкцию к самописцу). Если загрязнен реохорд, то шумы проявятся в одном или нескольких местах диаграммной ленты и уровень шумов останется постоянным независимо от переключения чувствительности
	9) Неисправен самописец	9) Закоротить вход самописца кусочком проволоки. Если шумы продолжаются, то проверить самописец (см. инструкцию к самописцу)
	10) Загрязнен испаритель	10) Прочистить трубку испарителя и сменить резиновую прокладку
	11) Загрязнен блок соединительных трубок между термостатом детектора и колонок	11) Прочистить блок соединительных трубок
	12) Загрязнен детектор (детектор по теплопроводности)	12) Прочистить блок детектора
	13) Неисправны нити детектора (детектор по теплопроводности)	13) Заменить детектор
	14) Неисправна мостовая схема или источник питания (детектор по теплопроводности)	14) Заменить модульный блок детектора по теплопроводности

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>15. Образование «хвостов» у пиков</p> 	<p>15) Скорость потока водорода слишком высока или мала (пламенно-ионизационный детектор)</p> <p>16) Скорость потока воздуха слишком высока или низка (пламенно-ионизационный детектор)</p> <p>17) Загрязнен воздух или водород (пламенно-ионизационный детектор)</p> <p>18) Конденсируется вода внутри кожуха детектора (пламенно-ионизационный детектор)</p> <p>19) Повреждены кабели детектора (ионизационные детекторы)</p> <p>20) Загрязнены изоляторы детектора (ионизационные детекторы)</p> <p>21) Загрязнены основание или кожух детектора (ионизационные детекторы)</p> <p>1) Температура испарителя слишком высока или низка</p> <p>2) Загрязнена трубка испарителя (остатками пробы или кусочками от резиновой прокладки)</p>	<p>15) Установить необходимую скорость потока водорода</p> <p>16) Установить необходимую скорость потока воздуха</p> <p>17) Заменить или регенерировать фильтры воздуха и водорода</p> <p>18) Увеличить температуру детектора примерно до 100° для того, чтобы исключить конденсацию</p> <p>19) Заменить кабели детектора</p> <p>20) Промыть тщательно изоляторы чистым растворителем не содержащим нелетучих примесей. Не касаться чистых изоляторов пальцами</p> <p>21) Промыть основание и кожух детектора. Использовать, если возможно, ультразвуковую ванну</p> <p>1) Отрегулировать снова температуру испарителя</p> <p>2) Промыть испаритель растворителем и прочистить щеткой. Если необходимо, заменить испаритель</p>

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
	3) Слишком низка температура термостата колонок  4) Неправильная методика ввода пробы  5) Неподходящая колонка. Взаимодействие между пробой и твердым носителем или жидкой фазой	3) Увеличить температуру термостата колонок. (Не превышать максимальной температуры, рекомендуемой для данного наполнителя колонки!)  4) Пересмотреть методику работы со шприцем  5) Использовать другую колонку. Проверить колонку с большим содержанием жидкой фазы, с более полярной жидкой фазой и более инертным твердым носителем
16. Пики с отвесным фронтом  	1) Перегружена колонка. Слишком велика проба для колонки данного диаметра и длины  2) Проба конденсируется в системе хроматографа  3) Неправильная методика ввода пробы	1) Уменьшить пробу  2) Удостовериться в правильности установки температуры испарителя и детектора  3) Пересмотреть методику работы со шприцем
17. Неразделенные пики  I   II 	1) Температура термостата колонок слишком высока  2) Слишком коротка колонка  3) Оголена поверхность твердого носителя в результате уноса жидкой фазы  4) Неподходящая колонка: неправильно выбрана жидкая фаза или твердый носитель	1) Уменьшить температуру термостата колонок  2) Использовать более длинную колонку  3) Сменить колонку  4) Использовать другую колонку

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>18. Пики с закругленными вершинами</p> 	<p>5) Слишком велика скорость потока газа-носителя</p> <p>6) Неправильная методика ввода пробы</p> <p>1) Работа за пределами линейного динамического диапазона детектора (особенно заметно для детектора по электронному захвату)</p> <p>2) Недостаточное усиление самописца</p>	<p>5) Уменьшить скорость потока газа-носителя</p> <p>6) Пересмотреть методику работы со шприцем</p> <p>1) Уменьшить пробу</p> <p>2) Отрегулировать усиление самописца до нужной величины (см. инструкцию к самописцу)</p>
<p>19. Пики с плоскими вершинами</p> 	<p>1) Перегружена входная лампа (ионизационные детекторы)</p> <p>2) Поврежден реохорд самописца или произошло механическое заклинивание системы привода</p>	<p>1) Уменьшить пробу. «Загрубить» чувствительность при помощи переключателя диапазонов электрометра</p> <p>2) Проверить работу самописца с другим хроматографом или милливольтовым источником постоянного тока (см. инструкцию к самописцу)</p>
<p>20. Дополнительные пики</p> 	<p>1) Элюируется высококипящее вещество, оставшееся в колонке от предыдущей пробы</p> <p>2) Влага или другие примеси из газа-носителя, сконденсировавшиеся на холодной части начала колонки, выходят из колонки во время анализа с програм-</p>	<p>1) Подождать, пока закончится выход высококипящих компонентов от предыдущих проб</p> <p>2) Установить, заменить или регенерировать фильтр газа-носителя. Это особенно важно при работе с детектором по теплопроводности</p>

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>✓ 21. Неожиданное ухудшение обычно нормального пика. Перо самописца возвращается к точке, расположенной ниже нулевой линии. Пламя постепенно гаснет (пламенно-</p>	<p>мированием температуры (хроматограмма I)</p> <p>3) Пик воздуха (хроматограмма II)</p> <p>4) Многократно повторяющиеся пики. Десорбция с наполнителя колонки при вводе проб растворителя (хроматограмма II)</p> <p>5) Разложение пробы (хроматограммы II и III)</p> <p>6) Загрязнена проба (хроматограмма III)</p> <p>7) Взаимодействие пробы с жидкой фазой или твердым носителем колонки (хроматограммы I, II и III)</p> <p>8) Загрязнение от посуды, шприцев и т. п. (хроматограммы I, II и III)</p> <p>1) Слишком велика проба</p> <p>2) Проба содержит больше <math>O_2</math>, чем воздух, используемый для сжигания, что вызывает проскок пламени горелки</p>	<p>3) Явление, нормальное при вводе пробы шприцем</p> <p>4) Ввести несколько проб растворителя и подготовить колонку снова к работе</p> <p>5) Уменьшить температуру испарителя. Использовать другую колонку, если наполнитель колонки вызывает разложение пробы</p> <p>6) Обеспечить необходимую очистку пробы, прежде чем вводить ее в колонку</p> <p>7) Использовать другую колонку</p> <p>8) Обеспечить чистоту посуды, шприцев и т. п.</p> <p>1) Уменьшить пробу</p> <p>2) Разбавить пробу инертным газом или использовать для поддержания горения пламени кислород вместо воздуха</p>

Особенности хроматограммы	Возможные причины	Проверка и устранение неисправности
<p>ионизационный детектор)</p>  <p style="text-align: right;">✓</p> <p>22. Небольшие отрицательные пики после основных пиков (детектор по электронному захвату)</p> 	<p>3) Происходит потеря потока водорода или воздуха</p> <p>4) Слишком велика скорость потока газа носителя</p> <p>5) Загрязнение сопла горелки</p> <p>Загрязнен детектор</p>	<p>3) Установить снова необходимые скорости потоков воздуха и водорода</p> <p>4) Установить необходимую скорость потока газа-носителя</p> <p>5) Прочистить или заменить сопло горелки</p> <p>Прочистить детектор</p>
<p>23. Эффект «навинчивающейся крышки» при работе с детектором по захвату электронов. Большой широкий пик с «хвостом»</p> 	<p>Прокладка крышки, которой закрыта емкость с анализируемой пробой, частично растворилась в растворителе пробы</p>	<p>Подложить под пробку для емкости с пробой прокладку из металлической фольги или использовать емкости, закрывающиеся стеклянными или полиэтиленовыми пробками</p>

## IX. ПРОГРАММИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

### А. Введение

Программирование температуры представляет собой контролируемое изменение температуры колонки во время анализа. Оно применяется для улучшения, упрощения или ускорения разделения и идентификации компонентов пробы. Мы ограничимся обсуждением повышения температуры по всей длине колонки по линейной программе

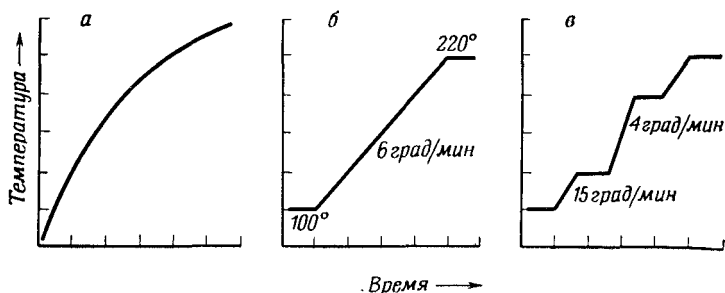


Рис. 59. Виды программирования.

*а* — баллистическое программирование; *б* — линейное программирование; *в* — матриксное, или многолинейное, программирование.

(рис. 59, б). Нелинейные программы, понижение температуры и использование градиентов температуры обладают ограниченными преимуществами.

Газовая хроматография с программированием температуры является логическим развитием изотермического метода; она возникла в связи с ограниченными возможностями последнего при анализе сложных смесей и проб с широким диапазоном температур кипения.

Как показано на рис. 60, изотермический метод ограничивает газохроматографический анализ смесями с узким диапазоном температур кипения компонентов. При пос-

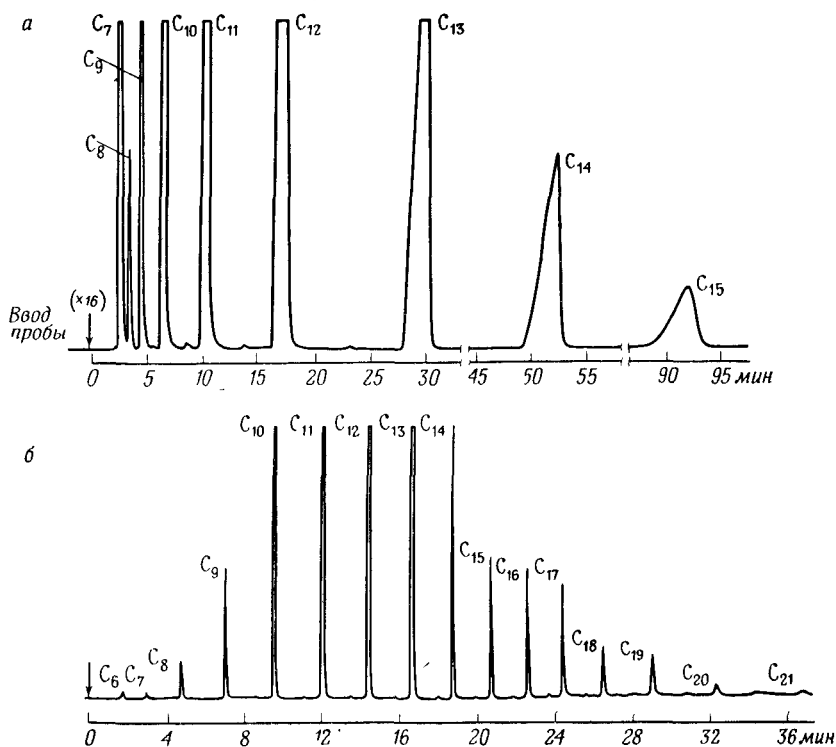


Рис. 60. Сравнение хроматограмм, полученных при работе в изотермическом режиме и при программировании температуры.  
 а — изотермический режим; б — программирование температуры.

тоянной температуре низкокипящие компоненты выходят настолько быстро, что получаются острые перекрывающиеся пики, в то время как высококипящим компонентам соответствуют плоские пики, площади которых не могут быть измерены. В некоторых случаях высококипящие компоненты не элюируются совсем и могут проявиться при



последующих анализах в виде шума или многократно повторяющихся пиков, которые трудно объяснить. Условия анализа для хроматограмм, представленных на рис. 60, были следующими: смесь нормальных парафинов колонка длиной 6,6 м и диаметром 1,5 мм, наполненная аэропаком 30 (зернением 100—120 меш), пропитанным 3% апиэсона L; температура 150°; скорость потока гелия 10 мл/мин.

При программировании температуры используется вначале более низкая температура, благодаря чему первые пики хорошо разделяются. Повышение температуры в ходе анализа способствует более раннему выходу каждого последующего высококипящего компонента. При этом образуются острые пики, похожие по форме на более ранние пики. Микропримеси выходят также в виде острых пиков и явно отличаются от нулевой линии. Общее время анализа резко сокращается. В табл. 23 дана сравнительная оценка обоих

Таблица 23

**Сравнение газовой хроматографии в изотермическом режиме и с программированием температуры**

Аспект	Изотермический режим	Программирование температуры
Диапазон температур кипения	Ограничен до 100°	80—400°
Точность измерения пиков	Зависит от формы пика	Мало зависит от формы пика
Пределы детектирования	Зависят от формы пика	Мало зависят от формы пика
Ввод пробы	Должен быть быстрым	Нет необходимости в быстром вводе
Неподвижная фаза	Широкий выбор	Выбор ограничен
Чистота газа-носителя	Не является критической	Необходима высокая чистота
Раздельное термостатирование колонок и детектора	Удобно	Необходимо
Регулирование расхода	Достаточен регулятор давления	Необходим дифференциальный регулятор расхода

методов газовой хроматографии — в изотермическом режиме и с программированием температуры.

Программирование температуры обеспечивает полное разделение компонентов и хорошую (симметричную) форму пиков. Общее время анализа сокращается по сравнению с работой в изотермическом режиме. Программирование температуры позволяет автоматически получать требуемый диапазон температур, необходимый для разделения близкокипящих фракций или компонентов. Для каждого компонента пробы происходит автоматический выбор температуры, при которой протекает его передвижение и отделение от других компонентов внутри колонки. Прежде чем будет достигнут этот идеальный температурный диапазон, каждый компонент «вымораживается», или конденсируется, в начале колонки, ожидая своей очереди быть выделенным при соответствующей более высокой температуре. Не существует каких-либо необычных эффектов, связанных непосредственно с программированием температуры. По словам Гиддингса, «процесс нагрева можно рассматривать просто как механизм для достижения диапазона температур в требуемой последовательности без какого-либо прямого влияния на достигаемое разделение» [1].

Целесообразность применения программирования температуры определяется температурами кипения компонентов пробы. В общем случае, если диапазон температур кипения составляет  $100^{\circ}$  и более, то желательно применение программирования. Программирование температуры применяется также, как будет рассмотрено ниже, в препаративной хроматографии, при анализе микропримесей и в газодсорбционной хроматографии.

### **Б. Требования к газовой хроматографии с программированием температуры**

Для обеспечения работы с программированием температуры необходимо иметь:

- а) отдельные нагреватели для испарителя, термостата колонок и детектора;
- б) программатор с определенным диапазоном скоростей программирования (от  $1/4$  до  $20$  град/мин);
- в) термостат с небольшой массой;
- г) дифференциальный регулятор расхода;
- д) чистый и сухой газ-носитель.

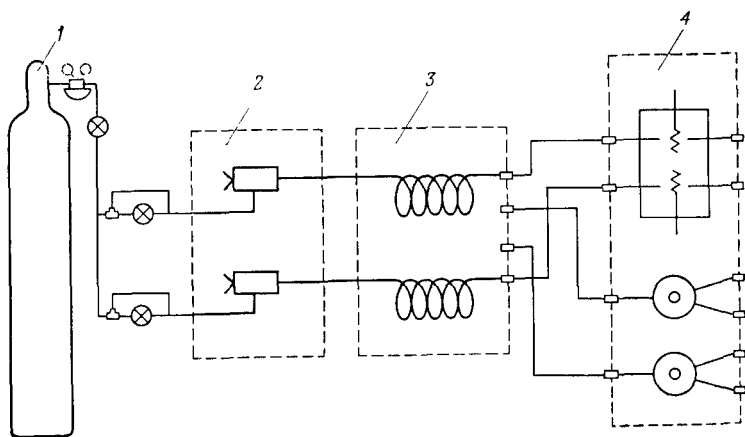
Выполнение этих требований необходимо. Они также обеспечивают лучшую, более стабильную работу в изотермическом режиме, хотя и не являются в этом случае безусловно необходимыми.

Ниже мы рассмотрим каждое из этих требований более подробно для того, чтобы показать их важность в методе с программированием температуры.

### 1. Отдельные нагреватели

Нагреватели испарителя, термостата колонок и термостата детектора должны быть отдельными и хорошо изолированными друг от друга. При программировании температуры необходимо обеспечивать быстрый нагрев и охлаждение термостата колонок. Изменение температуры испарителя или термостата детектора во время анализа нежелательно.

Особенно важно, чтобы температура блока детектора оставалась как можно более постоянной при работе с детектором по теплопроводности, так как это позволяет исключить дрейф нулевой линии и изменение чувствительности детектора.



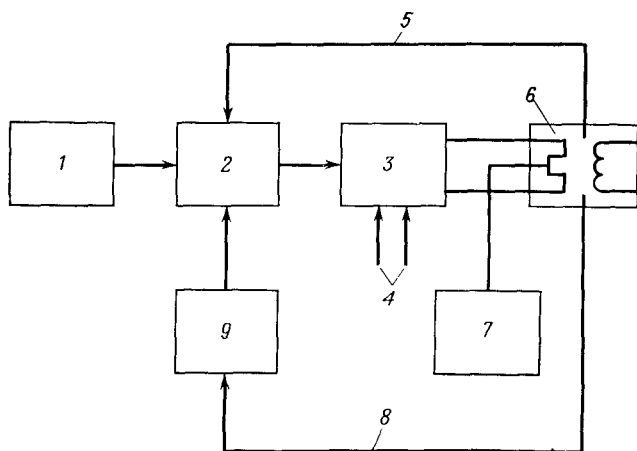
Р и с. 61. Зоны, для которых необходим отдельный нагрев при программировании температуры.

— баллон со сжатым газом носителем; 2 — испарители; 3 — колонки; 4 — детекторы.

Для работы с программированием температуры наиболее подходящим является пламенно-ионизационный детектор, поскольку он не чувствителен к небольшим изменениям температуры. Необходимо лишь обеспечивать хорошую изоляцию электрических проводов, соединяющих детектор с электрометром, от горячего детектора (рис. 61).

## 2. Программатор

Необходимо иметь устройство (механическое или электронное), которое позволило бы точно воспроизводить диа-



Р и с. 62. Блок-схема устройства для программирования температуры. 1—цепь управления скоростью программирования температуры; 2—регулятор температуры; 3—цепь включения электропитания; 4—переменный ток; 5—цепь термочувствительного элемента; 6—нагреватель термостата; 7—индикаторная лампочка нагрева термостата; 8—цепь датчика верхнего предела температуры; 9—цепь контроля верхнего температурного предела.

пазон скоростей программирования (от  $1/4$  до 20 град/мин). В настоящее время такие устройства имеются в продаже (рис. 62)\*.

\* Хроматографы с программированием температуры выпускаются в настоящее время заводом «Моснефтекип» и Дзержинским филиалом ОКБА.— Прим. ред.

### 3. Термостат колонок с небольшой массой

Термостат с небольшой массой необходим для обеспечения быстрого нагрева и охлаждения колонок. Кроме того, воспроизводимость температуры должна находиться в пределах  $1^\circ$ , а градиент температуры внутри термостата должен быть минимальным и не больше  $2^\circ$ .

Для работы с программированием температуры необходимы короткие тонкостенные колонки. Температура колонок с большой массой будет запаздывать при программировании температуры.

Чтобы исключить неравномерный нагрев колонок, необходимо использовать нагревательные спирали; кроме того, колонки надо размещать симметрично для того, чтобы избежать температурных градиентов по объему термостата.

Термостаты с большой массой охлаждаются медленно. Наиболее подходящими термостатами для программирования температуры являются, по-видимому, термостаты с тонкими стенками из нержавеющей стали с плотными крышками и воздушными вентиляторами с большим числом оборотов.

### 4. Неподвижная фаза

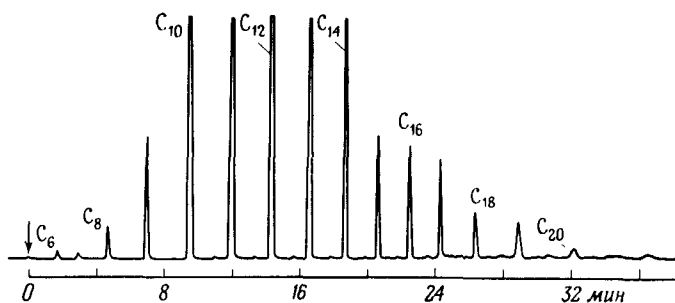
а) *Термическая устойчивость.* Жидкая фаза должна быть стабильной при максимальной рабочей температуре. Общепринятым пределом термической устойчивости является максимальное давление паров, соответствующее  $10^{-6}$  г жидкой фазы в 1 мл газа-носителя.

Испарение жидкой фазы часто называют «улетучиванием». Если фаза улетучивается из колонки, то возникают шумы, смещение нулевой линии и изменения характеристик колонки. Количество высокотемпературных жидких фаз очень ограничено. В табл. 24 приведены максимально допустимые температуры для некоторых жидких фаз, применяемых при работе с программированием температур.

Перечень жидких фаз и максимальных рабочих температур приведен в приложении\*.

\* Мы дополнили приложение, составленное авторами, также перечнем неподвижных жидких фаз, выпускаемых в СССР.—  
*Прим. ред.*

При применении узких колонок с небольшим содержанием жидкой фазы для анализа высококипящих соединений требуются более низкие температуры. Кроме того, улетучи-



Р и с. 63. Программирование температуры при использовании колонок малого диаметра и содержащих небольшой процент жидкой фазы.

Нормальные парафины, хроматограф модели Ну-Fl III фирмы «Aerograph», колонка длиной 6,60 м и диаметром 1,5 мм, заполненная аэропаком 30 с 3% аписезона L; проба 0,2 мкл; программирование температуры от 50 до 250° со скоростью 8 град/мин.

вание жидкой фазы из узких колонок с небольшим ее содержанием происходит медленнее, так как это улетучивание пропорционально количеству нанесенной жидкой фазы. На рис. 63 приедена хроматограмма нормальных парафинов вплоть до  $C_{21}$ , элюируемых из одной колонки длиной 6,6 м и диаметром 1,5 мм, содержащей 3% аписезона L. (Обратите внимание, что смещение нулевой линии незначительно даже при повышении температуры до 250° и при работе с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором.)

Небольшое содержание жидкой фазы в колонках требует применения небольших проб и инертных твердых носителей. Общее количество жидкой фазы должно быть достаточным для того, чтобы обеспечить длину колонки, позволяющую осуществить достаточное разделение без применения таких высоких температур, которые могли бы отрицательно повлиять на пробу, жидкую фазу или детектор.

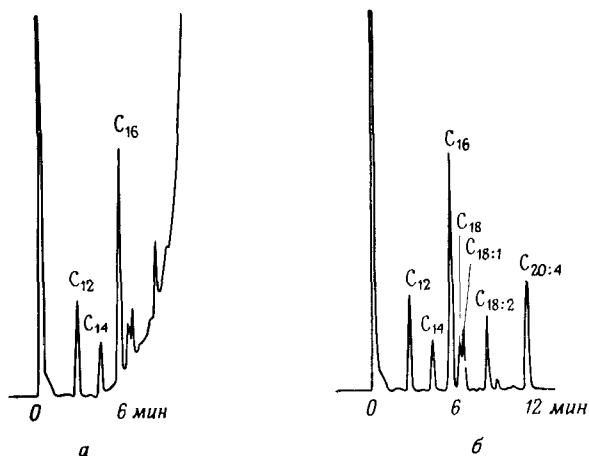


Рис. 64. Программирование температуры в хроматографах с одной и двумя колонками.

*a* — программирование температуры при наличии одной колонки; *б* — программирование температуры при наличии двух дифференциально включенных параллельных колонок. Метилловые эфиры, хроматограф фирмы «Аеіогарп» модели 204 I, колонка длиной 1,7 м и внутренним диаметром 3 мм, наполнена хромсорбом W (зернением 60–80 меш), обработанным гексаметилдисилазаном и пропианым 20% диэтиленгликольсукцината; программирование температуры от 160 до 210°.

*б) Применение двух колонок для компенсации влияния улетучивания фазы.* Применяя хроматограф с двумя параллельными дифференциальными колонками (рис. 61), можно скомпенсировать улетучивание фазы с одной колонки. Сигнал с одной колонки включают навстречу сигналу с другой. Улетучивание фазы в этом случае не исключено, однако разница в летучести фазы с двух близких по своим характе-

Таблица 24

Максимальная температура колонок

Неполярные жидкие фазы	$T, ^\circ\text{C}$	Полярные жидкие фазы	$T, ^\circ\text{C}$
SE-30	375	Версамид 900	250
QF-1	250	FFAP	275
Апиезон L	300	Карбовакс 20M	250
SF-96	300	SGSS-X	225
		STAP	250

ристикам колонок настолько мала, что позволяет поддерживать нулевую линию стабильной даже при высоких рабочих температурах (рис. 64).

### 5. Регулятор расхода

Дифференциальный регулятор расхода (рис. 65) необходим для обеспечения постоянной скорости газа во время программирования температуры. При повышении темпера-

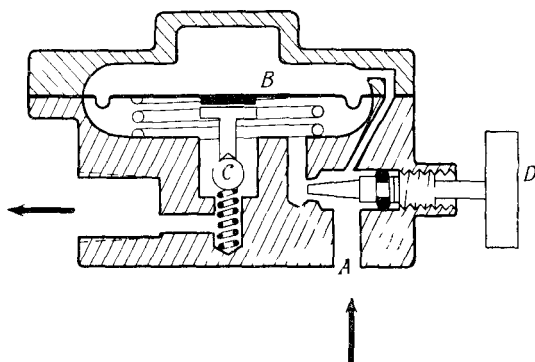


Рис. 65. Дифференциальный регулятор расхода.

туры газ-носитель расширяется, сопротивление колонки возрастает и скорость потока уменьшается. При поддержании давления постоянным (при помощи простого игольчатого вентиля) скорость газа уменьшается, что вызывает дрейф нулевой линии. Детекторы по теплопроводности нельзя использовать при изменяющейся скорости газа-носителя, так как нулевая линия в этом случае была бы нестабильной и изменялась бы чувствительность детектора.

Как показано на рис. 65, постоянное высокое давление (обычно около 3 ат) подается на вход регулятора А. При закрытом игольчатом вентиле D диафрагма В опускается вниз и закрывает выходной вентиль С. Когда игольчатый вентиль D открывается, повышается давление за вентилем на диафрагму, в результате чего она поднимается и через вентиль С некоторый поток газа поступает на колонку. Из-



менения давления после регулятора расхода будут скомпенсированы диафрагмой, нагруженной пружиной, в результате чего обеспечивается постоянство массовой скорости потока (табл. 25). Устойчивые скорости потока могут

Таблица 25

**Результаты применения дифференциального регулятора расхода**

Температура колонки, °С	Входное давление, мм рт. ст.	Скорость гелия, мл/мин
20	263	70,7
50	279	61,5
100	324	60,5
150	350	60,6
200	412	60,7

быть получены для широкого диапазона температур [4].

#### 6. Чистый сухой газ-носитель

При программировании температуры рекомендуется использовать фильтр с молекулярными ситами (5А) для удаления следов воды, которая вызывает образование многократно повторяющихся пиков при программировании. Для осушки одного большого баллона газа достаточна колонка длиной 0,7 м и диаметром 6 мм.

Регенерация легко осуществима при нагревании в течение нескольких часов в потоке сухого азота при 350°.

#### В. Вязкость жидкой фазы.

##### Возможность использования колонки при низких температурах

Минимальная рабочая температура жидких фаз определяется их вязкостью или температурой плавления. Многие высокотемпературные жидкие фазы являются твердыми при низких температурах, применяемых при программировании температуры. Другие жидкие фазы, хотя и являются жидкостями, имеют такую высокую вязкость, что эффектив-

ность колонок резко снижается. Снижение эффективности происходит за счет сильного расширения полосы, связанного с высоким сопротивлением массообмену в жидкой фазе (см. гл. III). Общеизвестно, что эта потеря эффективности сказывается только на пиках с небольшими временем и температурой удерживания. Обычно желательно, чтобы вязкость жидких фаз не превышала 1 *пз*. Как следует из данных, приведенных в табл. 26, некоторые жидкие фазы обладают очень высокой вязкостью при низких температурах [3].

Таблица 26

## Вязкость жидких фаз при различных температурах

Вязкость, <i>пз</i>	Температура, °C			
	апнезон	глицерин	сквалан	трикрезил-фосфат
0,10	200	112	61	77
0,30	140	81	24	38
1,0	95	57	—	19
3,0	67	40	—	7

### Г. Элементарная теория газовой хроматографии с программированием температуры

Хотя осуществить программирование температуры сравнительно просто, теория этого метода приводит к сложным и трудоемким интегральным вычислениям. Простое и хорошее приближение, которое показывает, как полоса анализируемого вещества проходит через хроматографическую колонку, было предложено Гиддингсом [1]. Более полное развитие теории можно найти в книге Харриса и Хэбгуда [2].

Обе эти книги мы рекомендуем читателю, но здесь не будем подробно рассматривать теорию, а только приведем несколько простых, но важных правил, полученных на основании этой теории.

1. Длину колонки выбирают в соответствии с требуемым разделением. Для заполненных колонок длина составляет

обычно 2—3,3 м. Применение более длинных колонок при программировании температуры не целесообразно, если не используются малые скорости нагрева.

2. Начальную температуру выбирают более высокой, чем температура анализа в изотермическом режиме для самых низкокипящих компонентов. Обычно она ниже температуры кипения наиболее низкокипящего компонента.

Как правило, начальная температура должна быть на 90° ниже, чем температура, при которой происходит элюирование пика. Понижение начальной температуры оказывает ничтожное влияние на разделение высококипящих компонентов, так как эти компоненты по существу «заморожены» и, таким образом, не подвержены воздействию начальной части температурной программы.

3. Скорость нагрева  $\beta$  выбирают так, чтобы получить оптимальное разделение при оптимальном времени анализа. Скорость нагрева при анализе с программированием температуры выполняет ту же функцию, что и рабочая температура при анализе в изотермическом режиме: при низких скоростях время анализа для высококипящих компонентов становится слишком большим и ширина пиков увеличивается, при больших скоростях происходит резкое ухудшение разделения. Обычно скорости нагрева для колонок длиной 2—3,3 м и диаметром 3 и 6 мм составляют 1—4 град/мин.

4. Скорость газа-носителя оказывает по сравнению с параметрами программирования температуры меньшее влияние на время анализа и поэтому может не приниматься во внимание. Она должна либо равняться оптимальной скорости, полученной на основании зависимости ван Деемтера, либо быть несколько выше ее.

5. Конечная температура программы выбирается близкой к температуре кипения наиболее высококипящего компонента, присутствующего в смеси. Необходимо учитывать, конечно, практические ограничения, связанные с летучестью жидкой фазы. Некоторые из наиболее широко применяемых фаз, такие, например, как SE-30 и апиезон L, используются обычно при программировании температуры до 300°.

## Д. Применение газовой хроматографии с программированием температуры

### 1. Пробы с широким диапазоном температур кипения компонентов

Для иллюстрации на рис. 66 приведено разделение смеси спиртов от  $C_2$  до  $C_{18}$  при использовании двух дифференциальных параллельных колонок и дифференциального детектора.

Диапазон температур кипения составляет  $70\text{—}340^\circ$ . Время анализа 18 мин. Анализ таких смесей возможен только при программировании температуры.

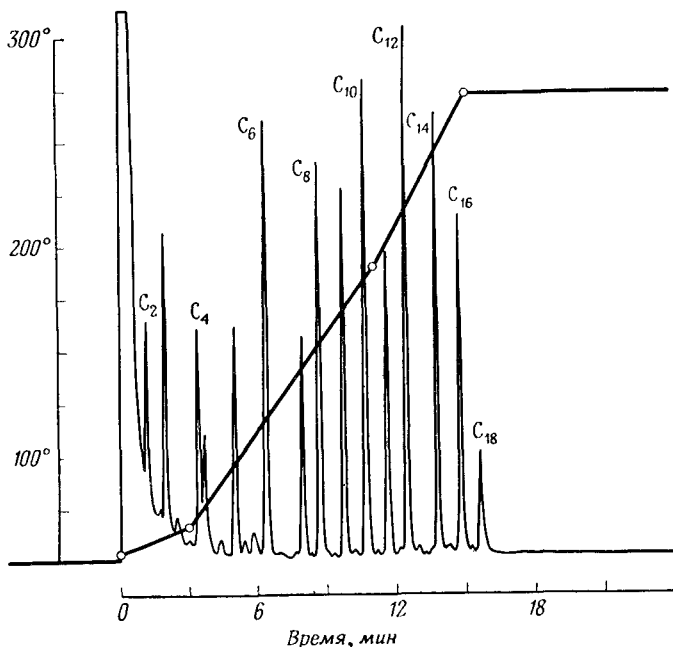


Рис. 66. Анализ смеси компонентов—спиртов от  $C_2$  до  $C_{18}$  с широким диапазоном температур кипения—на колонке с жидкой фазой FFAP. Хроматограф фирмы «Аеограф» модели 1520 (с пламенно ионизационным детектором) с двумя дифференциально включенными параллельными колонками длиной 1,7 м и внутренним диаметром 3 мм, колонки заполнены хромосорбом W (зернением 70–80 меш), обработанным диметилдихлорсиланом и пропитанным 15% FFAP; программирование температуры от 55 до  $270^\circ$ ; скорость гелия 25 мл/мин.

## 2. Сложные природные продукты

Типичным примером природных продуктов является апельсиновое масло. Для разделения летучих компонентов в этом случае требуется низкая начальная температура. Для элюирования высококипящих компонентов при низкой температуре в изотермическом режиме потребовалось бы время, измеряемое сутками.

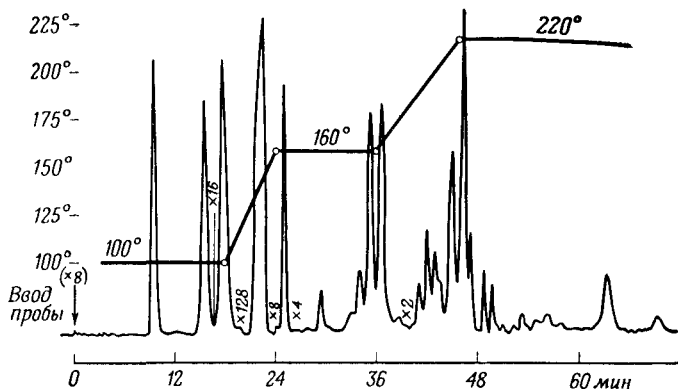
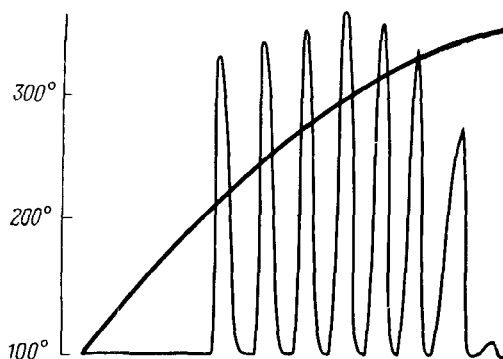


Рис. 67. Анализ сложной смеси природных соединений — апельсинового масла — при матричном программировании температуры. Хроматограф фирмы «Аерограф» модели 1520 (с пламенно-ионизационным детектором) с двумя дифференциально включенными параллельными колонками длиной 3,3 м и внутренним диаметром 3 мм; колонки заполнены хромосорбом W (зернением 60–70 меш), обработанным диметилдихлорсиланом и пропитанным 30% FFAP, анализ проводился при температурах, указанных на рисунке, при скорости азота 25 мл/мин.

На рис. 67 показано применение матричного программирования для остановки программы (чтобы дать возможность разделиться двум пикам, выходящим через 35 мин) и продолжения ее затем с новой скоростью. Конечная температура определяется термической устойчивостью жидкой фазы.

### 3. Применение программирования температуры в препаративной хроматографии

Программирование температуры целесообразно применять при разделении препаративных количеств. В этом случае нет необходимости мгновенного испарения полностью всей пробы. Медленный ввод пробы не влияет на разделение, так как при низкой начальной температуре компоненты



Р и с. 68. Разделение препаративных количеств (7 мл) метиловых эфиров жирных кислот  $C_6-C_{18}$ . Хроматограф модели «Ауторгер 700»; колонка длиной 6,6 м и диаметром 9 мм; 30% жидкой фазы SE-30.

«вымораживаются» в передней части колонки. При этом не будет происходить ухудшения разделения, так как при последующем программировании температуры получается хорошая четкая хроматограмма (рис. 68). Кроме того, более симметричные и острые пики, получаемые при программировании температуры, облегчают сбор фракций.

### 4. Газоадсорбционная хроматография

Адсорбенты во многих случаях обладают большей селективностью, чем жидкости, используемые в качестве неподвижных фаз. В то же время основными недостатками газоадсорбционной хроматографии являются большая про-

должительность анализа и образование хвостов у пиков, что затрудняет проведение количественного анализа.

Обе эти проблемы могут быть разрешены при использовании программирования температуры.

Как показывает хроматограмма, приведенная на рис. 69, возможен анализ из одной пробы и на одной колонке смеси газов, состоящей из кислорода, азота, метана и этана.

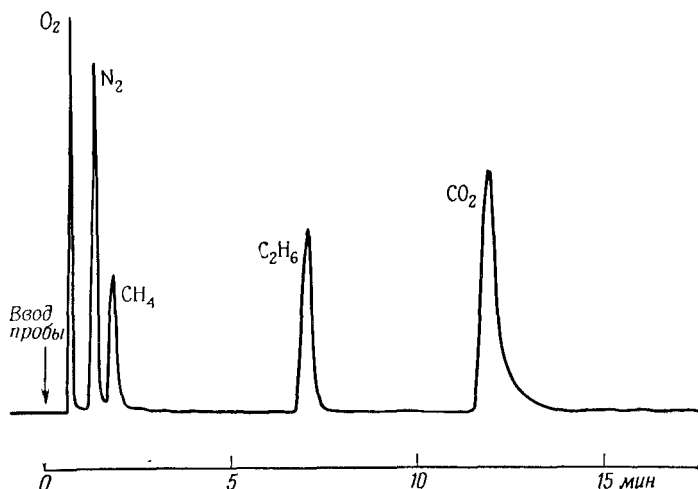


Рис. 69. Газоадсорбционная хроматография при использовании программирования температуры.

Колонка длиной 0,65 м и внутренним диаметром 6 мм, заполненная молекулярными ситами 5А (зернением 60–80 меш); ток детектора 175 мА; температура детектора 300°; температура испарителя 150°; скорость программирования температуры 20 град/мин.

Анализ такой смеси может быть осуществлен на двух колонках и при использовании крана для переключения колонок, однако он будет сложнее, чем при программировании температуры.

Выделение двуокиси углерода в этом случае не считается количественным, поэтому, если требуется точное определение, желательно применение еще одной колонки.

### 5. Определение микропримесей

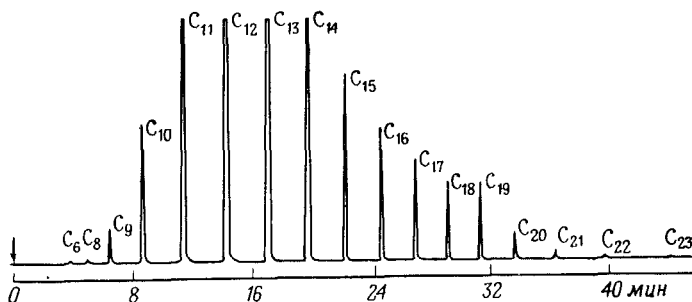
Определение следовых количеств высококипящих компонентов можно упростить, используя газоадсорбционную хроматографию. В этом случае осуществляют многократный ввод пробы при низких температурах колонки; растворитель быстро элюируется из колонки, и происходит концентрирование высококипящих примесей; после ввода на колонку достаточного количества пробы производится программирование температуры, в результате чего сконцентрированные высококипящие примеси выходят из колонки, давая на хроматограмме острые пики.

Хорошим примером такого анализа является определение веществ, добавляемых для запаха в природный газ, при использовании предварительного концентрирования на колонке.

### Е. Качественный анализ

При идентификации компонентов смесей часто используют понятие времени удерживания. Для того чтобы эту величину можно было применить для качественного анализа при программировании температуры, необходимо, чтобы она была воспроизводима от опыта к опыту.

Большинство современных газовых хроматографов обеспечивают высокую воспроизводимость температурных про-



Р и с. 70. Смесь нормальных парафинов.

Хроматограф фирмы «Аерограф» модели Ну-Fl III; колонка длиной 66 м и внутренним диаметром 0,25 мм; жидкая фаза — полифениловый эфир; программирование температуры от 40 до 220° со скоростью 6 град/мин; скорость потока азота через колонку составляет 1,5 мл/мин.



грамм и времени удерживания. Для иллюстрации воспроизводимости времени удерживания была использована смесь нормальных парафинов  $C_7$  —  $C_{22}$  с температурами кипения от 98,4 до 327°.

Смесь анализировали на капиллярной колонке с полифениловым эфиром в качестве жидкой фазы, как указано на рис. 70.

Термостат колонки охлаждали до 35° и затем нагревали по программе со скоростью 6 град/мин. Ввод пробы осуществляли при кратковременном выключении программатора, когда температура термостата достигала 40°. Время удерживания замеряли в секундах с помощью цифрового электронного интегратора. Данные, приведенные в табл. 27, иллюстрируют воспроизводимость времени удержива-

Таблица 27

## Воспроизводимость времени удерживания

Вещество	Опыт I	Опыт II	Опыт III	Опыт IV	Опыт V	Среднее	$\sigma_{абс}$	$\sigma_{отн}, \%$
$C_7$	231	231	232	230	231	231	0,71	0,30
$C_8$	302	301	305	300	302	302	1,87	0,61
$C_9$	389	389	395	387	390	390	3,00	0,77
$C_{10}$	521	522	528	519	523	523	3,31	0,63
$C_{11}$	688	689	694	687	689	689	2,74	0,39
$C_{12}$	863	864	868	864	865	865	1,94	0,22
$C_{13}$	1032	1033	1037	1035	1034	1034	1,94	0,18
$C_{14}$	1191	1190	1195	1193	1192	1192	1,94	0,16
$C_{15}$	1339	1338	1342	1341	1341	1340	1,73	0,12
$C_{16}$	1483	1482	1486	1486	1485	1484	1,87	0,12
$C_{17}$	1623	1622	1626	1626	1626	1625	2,00	0,12
$C_{18}$	1752	1751	1755	1755	1755	1754	2,00	0,11
$C_{19}$	1885	1883	1887	1888	1886	1886	1,94	0,10
$C_{20}$	2025	2022	2028	2027	2026	2026	2,34	0,11
$C_{21}$	2187	2185	2192	2191	2189	2189	3,34	0,15
$C_{22}$	2388	2384	2394	2392	2390	2390	3,97	0,16

Среднее: | 2,29 | 0,26

ния, определенную на основании нескольких анализов.

В изотермической газовой хроматографии зависимость логарифма времени удерживания от числа атомов углерода в молекуле представляет собой прямую линию (рис. 71, а).

Пернелл [5] указывает, что такая зависимость является результатом линейного изменения  $H$  (теплоты испарения) в зависимости от числа атомов углерода. Для энтропии растворения наблюдается аналогичная зависимость.

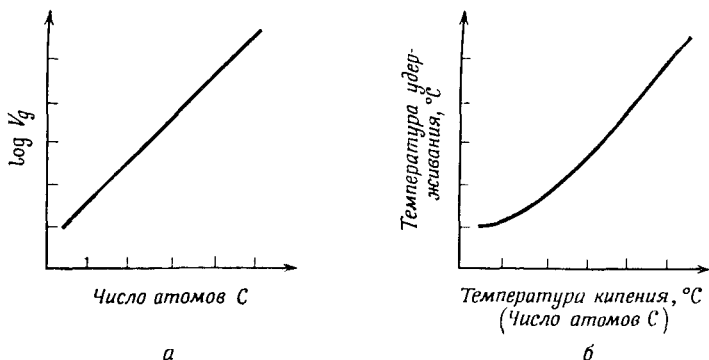


Рис. 71. Идентификация по температурам удерживания.

а — изотермический режим; б — программирование температуры.

В газовой хроматографии с программированием температуры зависимость температуры удерживания от числа атомов углерода или температуры кипения является также приблизительно линейной (рис. 71, б [6]).

### Ж. Количественный анализ

Количественный анализ при использовании программирования температуры потенциально обладает той же точностью и воспроизводимостью, что и в изотермическом режиме, но, конечно, при условии применения точного программатора температуры.

Для иллюстрации воспроизводимости площадей пиков, которая может быть достигнута при программировании температуры, был проведен анализ пробы керосина. Программирование температуры проводилось от 60 до 230°. Несмотря на то что наблюдался дрейф нулевой линии, обусловленный улетучиванием жидкой фазы с колонки, площади пиков были воспроизводимы (см. табл. 28). Небольшие пики,

Таблица 28

## Воспроизводимость площадей пиков

Вещество	Опыт I	Опыт II	Вещество	Опыт I	Опыт II
C <sub>7</sub>	0,03	0,03	C <sub>15</sub>	5,43	5,40
C <sub>8</sub>	0,16	0,17	C <sub>16</sub>	3,45	3,49
C <sub>9</sub>	1,09	1,12	C <sub>17</sub>	4,28	4,34
C <sub>10</sub>	4,50	4,51	C <sub>18</sub>	1,74	1,72
C <sub>11</sub>	16,18	16,22	C <sub>19</sub>	1,95	1,89
C <sub>12</sub>	24,14	24,08	C <sub>20</sub>	0,70	0,68
C <sub>13</sub>	22,33	22,33	C <sub>21</sub>	0,34	0,34
C <sub>14</sub>	13,40	13,29	C <sub>22</sub>	0,11	0,10

располагавшиеся между большими пиками нормальных парафинов, были также проинтегрированы, хотя в таблице приведена лишь сумма площадей этих пиков.

Сравнение точности, которую можно получить при работе в изотермическом режиме и при программировании температуры, было проведено на примере анализа смеси нормальных парафинов C<sub>10</sub> — C<sub>13</sub>. Данные определения процентного состава компонентов этой смеси приведены в табл. 29.

Таблица 29

Состав смеси углеводородов C<sub>10</sub> — C<sub>13</sub>

Вещество	Содержание, вес. %	Определено в изотермическом режиме <sup>а</sup>		Определено при программировании температуры <sup>а</sup>	
		вес. %	$\sigma_{\text{абс. ср.}}$ , %	вес. %	$\sigma_{\text{абс. ср.}}$ , %
n-C <sub>10</sub>	11,66	11,54	0,02	11,66	0,06
n-C <sub>11</sub>	16,94	16,91	0,02	17,07	0,03
n-C <sub>12</sub>	33,14	33,17	0,02	33,15	0,03
n-C <sub>13</sub>	38,26	38,38	0,03	38,12	0,11
Общее количество	100,00	100,00		100,00	

<sup>а</sup>  $\sigma_{\text{абс. ср}}$  — среднее и абсолютное стандартное отклонение из 4 опытов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Giddings J. C., J. Chem. Educ., **39**, 569 (1962).
2. Харрис В., Хабгуд Г., Газовая хроматография с программированием температуры, изд-во «Мир», 1968.
3. Hawkes S. J., Моoney E. F., Anal. Chem., **36**, 1473 (1964).
3. Guild L., et al., Gas Chromatography, D. H. Desty, ed., Butterworths, London, 1958, p. 226.
5. Purnell H., Gas Chromatography, Wiley, New York, 1962.
6. Bauman F., et al., Gas Chromatography, M., van Swaay, ed., Butterworths, London, 1962.

## Х. ОБСЛУЖИВАНИЕ ПРИБОРОВ

---

### А. Введение

Эта глава посвящена вопросу правильного содержания и обслуживания газового хроматографа. Несмотря на то что приведенные примеры относятся к хроматографам фирмы «Аеоггарн», они могут быть также использованы при работе с любым газовым хроматографом.

### Б. Основные рекомендации по обслуживанию прибора

#### 1. Необходимые инструменты и оборудование

Для того чтобы устранить неисправность, обнаруженную в приборе, вовсе не обязательно иметь широкий набор инструментов, однако некоторые из них всегда должны быть под рукой.

Рекомендуется следующий перечень инструментов и приборов: набор отверток, плоскогубцев и гаечных ключей различного размера, а также приборы для поиска неисправностей — небольшой вольт-омметр (20 000 ом на 1 в).

#### 2. Общее устранение неисправностей

Прежде чем приступить к любому ремонту, следует *прочитать инструкцию к прибору*, в особенности разделы, посвященные техническому обслуживанию прибора и устранению неисправностей, а также эксплуатации прибора. (При отыскании и устранении неисправностей необходимо учесть рекомендации, приведенные в гл. VIII этой книги.)

Перед каждым включением газового хроматографа необходима тщательная проверка его на герметичность. Как было показано в гл. VIII, утечка газа-носителя является источником многих осложнений. Для проверки герметичности необходимо перекрыть выход газа-носителя и затем увеличить его давление в системе до 3 ат. После стабилизации давления необходимо отключить редуктор на баллоне с газом-носителем. Если система герметична, то давление в течение 15 мин будет оставаться неизменным. Если же давление изменяется, то необходимо снова опрессовать систему и проверить на утечку с помощью разбавленного мыльного раствора. Подробные методики проверки на герметичность и устранения утечек обычно приводятся в инструкциях к приборам.

### 3. Самописец хроматографа

Всякий раз, когда возникают неисправности, которые могут быть связаны также с самописцем, прежде всего необходимо удостовериться в его исправности. Для более подробного ознакомления с методами обнаружения и устранения неисправностей самописца надо изучить инструкцию к нему. Прежде всего следует по инструкции удостовериться в правильном подсоединении проводов на входе самописца.

Проверку правильной работы самописца легко произвести, отключив его от хроматографа и соединив плюс и минус входного разъема самописца коротким куском проволоки (для этих целей подходит даже скрепка для бумаг). При этом перо самописца должно установиться в положении электрического нуля и оставаться в таком положении неподвижно, стрелка шкалы должна указывать на нуль (механический нуль) и перо на диаграммной ленте должно находиться также на нуле (нуль диаграммной ленты), т. е. электрический, механический и нуль диаграммной ленты должны совпадать. Перо не должно перемещаться, если его легко коснуться пальцами. При нарушении этих положений следует провести необходимую регулировку самописца. В работе самописца могут обнаружиться следующие основные неполадки:

*а) Замедленное движение пера.*

1. Чувствительность самописца загрублена и в то же время самописец чересчур задемпфирован.

2. Проверить сравнительную батарею (если она применяется в данной модели самописца).

3. Проверить лампы усилителя.

4. Проверить наличие помех на входе самописца. Устранить их, подсоединив конденсатор емкостью примерно 0,25 мкфарад между плюсом или минусом и землей.

5. Удостовериться в том, что шасси хорошо заземлено. Если возможно, соединить с водопроводной трубой.

6. Проверить правильность подсоединения проводов на входе в самописец.

*б) Перемещение пера рывками*

1. Возможно, загрязнен реохорд. Промыть реохорд и контакты. Хорошим растворителем является этиловый эфир. Смазку после промывки не проводить.

2. Проверить наличие механических помех.

3. Проверить лампы усилителя.

4. Проверить, нет ли резких колебаний напряжения в сети (типа переходных процессов и т. п.). Изолировать самописец и хроматограф, если необходимо. Если требуется, использовать стабилизирующий трансформатор.

*в) Перо осциллирует.*

1. Возможно, слишком высока чувствительность самописца. Отрегулировать чувствительность, а также демпфирование.

2. Проверить плотность соединений основных узлов.

3. Проверить соединение входных проводов.

*г) Проскальзывание диаграммной ленты.*

1. Подтянуть муфту, руководствуясь инструкцией к самописцу.

2. Надвинуть шестерню, вышедшую из зацепления, на вал и закрепить ее.

*д) Нарушена линейность при переключении чувствительности.*

1. Улучшить заземление.

2. Загрублена чувствительность самописца. Отрегулировать чувствительность, а также демпфирование самописца.

3. Проверить подсоединение проводов на входе самописца.

4. Электрический и механический нуль самописца не совпадают друг с другом или с нулем диаграммной ленты.

5. Проверить лампы усилителя.

6. Проверить сравнительную батарею (если она используется).

7. Проверить, правильно ли откалиброван регулятор диапазона чувствительности самописца (если используется).

#### 4. Системы регулирования и программирования температуры

Ниже перечислены наиболее часто встречающиеся неисправности в системах нагрева и регулирования температуры.

*а) Не нагревается термостат детектора (или колонок).*

1. Проверить предохранители напряжения сети нагрева термостата и регулятора температуры (или программатора).

2. Проверить омметром (отсоединив один из проводов нагревателя), нет ли обрыва нагревательного элемента. Установить омметр в положение для измерения наибольших сопротивлений и считывать значение сопротивления элемента. Бесконечная величина сопротивления указывает на обрыв нагревательного элемента; следовательно, его надо заменить. Нулевое показание омметра указывает на то, что нагревательный элемент в полном порядке.

3. Проверить, не ослабли ли соединения проводов.

4. Проверить положение и исправность переключателя установки верхнего предела температуры; возможно, что заданная температура является слишком низкой.

5. Возможно, неисправен термочувствительный элемент. Проверить омметром, руководствуясь инструкцией к прибору.

6. Проверить лампы терморегулятора термостата детектора (если они применяются).



*б) Сильный нагрев термостата детектора (или колонок) независимо от положения переключателя установки температуры.*

1. Проверить омметром, исправен ли термочувствительный элемент.

2. Проверить исправность ламп терморегулятора (если применяются).

3. Возможно, неисправен кремниевый управляемый диод в регуляторе температуры (если применяется).

*в) Не нагреваются испарители.*

1. Проверить предохранители. Заменить неисправные.

2. Проверить, нет ли обрыва нагревательного элемента; если необходимо, заменить его, как описано выше в п. «а».

3. Проверить исправность регулятора температуры испарителя, руководствуясь инструкцией к прибору.

*г) Температура в термостатах не сохраняется постоянной.*

1. Возможно, неисправен термочувствительный элемент.

2. Могут оказаться неисправными лампы терморегулятора (если они применяются).

3. Возможно, в термоизоляции термостатов есть щели или отверстия. Если соединительные трубки между детектором и термостатом колонок не используются, их следует перекрыть.

4. Проверить исправность пирометра, не ослабли ли его соединения.

### **5. Детектор по теплопроводности**

Ниже перечислены неисправности, наиболее часто встречающиеся в системах детекторов по теплопроводности.

*а) Нестабильная нулевая линия.*

1. Проверить, нет ли утечки газа-носителя; наиболее часто она наблюдается в местах соединения колонок и в резиновой прокладке для ввода пробы.

2. Возможная причина — загрязнение в колонках или системе подводки газа, особенно в испарителях и любых

других участках газовой линии, где могут встречаться холодные места.

3. Проверить исправность регулятора расхода или давления.

4. Проверить, не нарушены ли электрические контакты проводов или в штепсельных разъемах.

5. Очистить с помощью щеточки или ластика (для карандаша) контакты переключателя от загрязнений.

6. Проверить исправность детектора.

7. Проверить исправность источника питания.

8. Проверить исправность самописца.

#### *б) Дрейф нулевой линии.*

1. Проверить, нет ли утечки газа-носителя. Она является наиболее частой причиной как дрейфа, так и биений нулевой линии.

2. Возможная причина — загрязнение в колонке. Провести повторное кондиционирование колонки.

3. Могут оказаться неисправными регулятор расхода в хроматографе либо редуктор на баллоне.

4. Возможно, температура термостата детектора не достигла равновесия. Это может быть связано с тем, что еще не прошло время, необходимое для достижения термостатом стабильной температуры (см. также замечания в разд. 4, п. «г»).

5. Очистить ячейку детектора от загрязнений, руководствуясь инструкцией к прибору.

6. Отрегулировать скорости газа через измерительную и сравнительную линии детектора.

#### *в) Перо самописца не выходит на нуль.*

1. Проверить, проходит ли газ-носитель через сравнительную линию детектора.

2. Выяснить, нет ли разбаланса чувствительных элементов детектора и не перегорели ли они.

3. Возможная причина — неправильно подсоединен либо отрегулирован самописец.

4. Проверить правильность соединения в цепи постоянного тока прибора либо соединительного кабеля с самописцем.

г) *Отсутствует ток в нитях детектора.*

1. Возможно, перегорел предохранитель в источнике питания. Проверить и заменить его, если требуется.

2. Выяснить, нет ли неполадок в источнике питания или его переключателе, в результате которых отсутствует выходное напряжение с источника.

3. Возможно, перегорели нити. Проверить омметром, руководствуясь схемой, приведенной в инструкции к прибору.

4. Проверить исправность амперметра на панели прибора.

5. Выяснить, нет ли обрыва соединения в цепи постоянного тока прибора.

д) *Нелинейен переключатель чувствительности.*

1. Проверить величины сопротивлений переключателя и (или) качество пайки соединений.

2. Возможная причина — электрический нуль самописца не совпадает с нулем шкалы самописца.

3. Проверить, не нарушено ли соединение между прибором и самописцем; отрегулировать усиление, демпфирование самописца и т. д. (см. разд. 3, п. «д»).

е) *Плохая запись хроматограммы на диаграммной ленте (см. гл. VIII).*

## 6. Ионизационный детектор

Узлы хроматографа, расположенные до ионизационного детектора, фактически идентичны тем, которые применяются при работе с детекторами по теплопроводности, за тем исключением, что в этом случае нет необходимости использовать газ-сравнения. Электрические системы, применяемые для регулирования температуры и т. п., также аналогичны тем, что используются с детекторами по теплопроводности, поэтому устранение неисправностей в них проводится теми же методами, которые были рассмотрены ранее.

Электрометр служит для усиления сигнала детектора и выдает сигнал, соответствующий входному сопротивлению самописца. Поэтому сопротивление на входе усилителя должно быть соизмеримо с сопротивлением детектора, а на выходе усилителя — с входным сопротивлением самописца.

Если возникают некоторые осложнения в системе детектора, в которой используется электрометр, то желательно выявление неисправностей в отдельных узлах системы (детектор, электрометр или самописец).

*Определение узла, обуславливающего неисправность всей системы детектирования*

1. Проверить *самописец*, как описано в разд. 3 этой главы. Если самописец работает нормально, то подсоединить его снова к системе.

2. Проверить *электрометр*, отсоединив сигнальный кабель (идущий от детектора) и заэкранировав вход усилителя кусочком алюминиевой фольги. Проследить, чтобы фольга только экранировала вход усилителя, но не закорачивала его на шасси. Фольга служит для того, чтобы исключить помехи и их усиление электрометром.

Если работа электрометра соответствует данным, приведенным в инструкции к прибору, то это значит, что электрометр исправен и источником неисправности является детектор.

*Неисправности электрометра* обычно проявляются следующим образом:

*а) Дрейф нулевой линии.*

Проверить лампы электрометра и заменить неисправные. В случае необходимости к повторной проверке приступить не ранее чем через несколько часов — время, необходимое для стабилизации электрометра.

*б) Биения нулевой линии.*

1. Проверить лампы на исправность, как указано выше.

2. Проверить соединение между электрометром и самописцем.

3. Проверить, нет ли плохих или загрязненных контактов в переключателях электрометра.

*в) Не совмещается ноль электрометра с нулем самописца.*

1. Проверить электрометр так же, как и в случае биений нулевой линии.

2. Провести, если возможно, перебалансировку входной цепи электрометра, руководствуясь инструкцией к прибору.

Если проверка показала, что самописец и электрометр работают нормально, то необходимо проверить работу детектора по методике, описанной в инструкции по обслуживанию. Ниже перечислены некоторые типичные неисправности, встречающиеся в специфических детекторах.

### *Неисправности в пламенно-ионизационном детекторе*

#### *а) Затухание пламени.*

1. Очевидно, уменьшилось отверстие сопла горелки. Прочистить сопло и проверить его диаметр.

2. Возможно, недостаточна скорость потока водорода. Проверить линию водорода на герметичность и наличие сопротивления потоку. Увеличить скорость потока водорода.

3. Возможно, мала скорость потока воздуха. Проверить линию воздуха на герметичность и наличие сопротивления потоку. Увеличить скорость потока воздуха.

4. Проверить скорости потоков воздуха, газа-носителя и водорода и установить скорости, соответствующие оптимальным условиям.

5. Возможно, введена слишком большая проба. Уменьшить размер пробы.

#### *б) Биение нулевой линии.*

1. Проверить детектор на чистоту. Загрязнение отдельных частей детектора (особенно электрических соединений) может вызывать шумы. Загрязнение остатками пробы или жидкой фазой лучше всего удалить при погружении всего детектора в ультразвуковую ванну.

2. Шумы могут возникать за счет частичек или осадков, попадающих в подводящие трубки основания детектора. Этот источник шумов часто остается незамеченным. Осмотр и очистку основания детектора следует проводить одновременно с проверкой и очисткой всего детектора.

3. Чрезмерное улетучивание фазы с колонок, а также слишком высокая температура могут быть обнаружены при внешнем осмотре: чистое пламя прозрачно, загрязненное пламя окрашено в оранжевый или голубоватый цвет.

4. Шумы могут быть связаны с загрязнением газа-носителя, воздуха или водорода; поэтому, если обычная проверка не позволяет исключить шумы, необходимо проверить на чистоту все эти газы.

5. Неправильное соотношение скоростей потоков воздуха, водорода и газа-носителя обычно также является причиной шумов. Установить скорости, соответствующие оптимальным условиям, указанным в инструкции к прибору.

*в) Дрейф нулевой линии.*

Дрейф нулевой линии вызывается обычно улетучиванием фазы с колонки либо неисправностями в газовой системе (утечки и т. п.).

*Неисправности в детекторе по электронному захвату*

*а) Нестабильная нулевая линия.*

1. Выяснить, нет ли утечки газа-носителя. Проверку на герметичность проводить так же, как для любой другой системы.

2. Возможно, происходит улетучивание фазы с колонки. Отсоединить колонку от детектора и прогреть ее при температуре примерно на  $50^\circ$  выше обычной рабочей температуры.

3. Вероятная причина — колебание температуры термостата. Провести проверку в соответствии с разд. 4 этой главы.

4. Фильтр очистки газа-носителя может быть насыщен примесями. Регенерировать фильтр по методике, приведенной в инструкции к прибору.

5. Диффузия воздуха в детектор также может вызвать нестабильность нулевой линии.

6. Проверить исправность регулятора давления на баллоне с газом-носителем.

7. Закрыть плотно крышку термостата.

8. Возможно, плохое заземление всего прибора. Улучшить заземление.

*б) Мал фоновый ток.*

1. Улучшить электрические контакты линий, соединенных с детектором.

2. Может быть, занижена скорость газа-носителя. Установить оптимальную скорость в соответствии с инструкцией к детектору.

3. Проверить, не перевернута ли тритиевая фольга в ячейке детектора.

4. Очистить тритиевую фольгу от загрязнений пробой или жидкой фазой из колонки, руководствуясь инструкцией.

5. Проверить, нет ли утечки газа-носителя. Провести проверку на герметичность так же, как для любой другой системы.

### Капиллярные колонки [1, 2]

Капиллярные колонки были разработаны в 1956 г. Голеем в процессе теоретического исследования поведения заполненных колонок. Они представляют собой длинные полые трубки малого диаметра. Капиллярные колонки обладают высокой эффективностью, малым перепадом давления, но позволяют проводить разделение только небольших проб. Обычно их внутренний диаметр составляет 0,25 — 0,75 мм, а длина равняется 33—165 м, хотя известны и более длинные колонки. Внутренняя поверхность трубки покрывается тонкой пленкой жидкой фазы.

Естественно, что допустимая величина пробы для колонок с таким небольшим диаметром мала и требуется применение высокочувствительных детекторов, таких, как пламенно-ионизационный, аргоновый или  $\beta$ -ионизационный.

Величина пробы для капиллярных колонок в 100—1000 раз меньше, чем для заполненных колонок. В связи с тем что непосредственный ввод проб размером 0,001—0,01 мкл практически трудно осуществим, требуется применение так называемого делителя потока. Типичный делитель потока показан на рис. 72.

Газ-носитель (как правило, гелий или азот) подводят через соответствующую трубку, затем смешивают его с введенной пробой и разделяют на 2 потока — один идет к капиллярной колонке, а другой сбрасывается в атмосферу с помощью регулируемого вентиля. Обычно в практике принято вводить пробы порядка 1 мкл и делить их в отношении 100 : 1. Чтобы уменьшить размывание полосы за счет мертвых объемов, для подсоединения колонки к делителю



потока и детектору используют соединительное устройство с минимальным мертвым объемом.

Применение капиллярных колонок предъявляет строгие требования к детектирующей системе. В связи с малой величиной анализируемой пробы детектор должен обладать

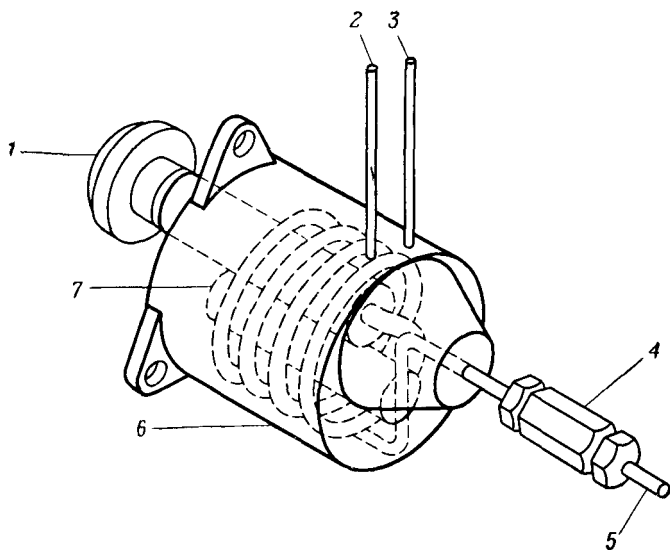
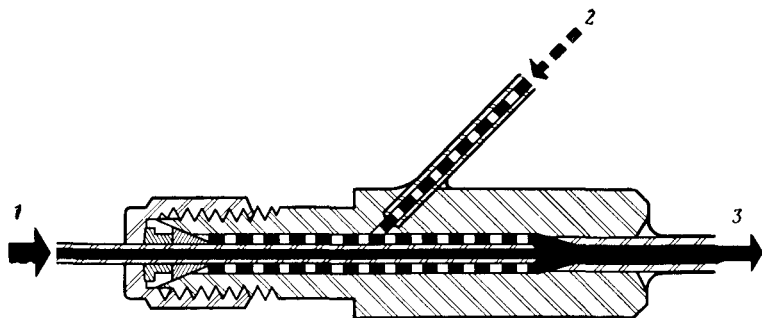


Рис. 72. Делитель потока при вводе пробы в капиллярную колонку. 1 — место ввода пробы; 2 — вход газа-носителя; 3 — сброс потока газа-носителя вместе с пробой; 4 — соединение без мертвого объема; 5 — капиллярная колонка; 6 — алюминиевая отливка; 7 — трубчатый нагреватель.

высокой чувствительностью, а в связи с малой шириной пиков — малой инерционностью; во избежание размывания полосы объем детектора должен быть небольшим. Уменьшить или исключить размывание полос в выходной части колонки, подходящей к детектору, можно также путем добавления *вспомогательного газа*, в результате чего повысится линейная скорость и уменьшится время пребывания компонентов в детекторе.

На рис. 73 приведена система, специально сконструированная для капиллярных колонок: если применяется пламенно-ионизационный детектор, то водород используется

для двух целей — для поддержания горения и как вспомогательный газ. Вспомогательный газ способствует также оптимизации условий работы пламенно-ионизационного детектора. Оптимальные скорости потоков воздуха, водорода и газа-носителя относятся как 10 : 1 : 1 соответственно; таким образом, добавка 25—30 мл/мин вспомогательного газа



Р и с. 73. Система соединения детектора с капиллярной колонкой.  
1 — поток из колонки; 2 — вход  $H_2$  и вспомогательного потока газа-носителя;  
3 — поток к детектору.

к потоку через капиллярную колонку, равному 1—5 мл/мин, оптимизирует условия работы пламенно-ионизационного детектора.

### Применение капиллярной хроматографии

Капиллярные колонки обладают высокой эффективностью, необходимой для разделения близких по свойствам веществ. Часто очень хорошее разделение может быть достигнуто за непродолжительное время. Поэтому капиллярные колонки рекомендуются для разделения сложных смесей, состоящих из изомеров и компонентов, близких по своим свойствам.

На рис. 74 приведена типичная хроматограмма, полученная на капиллярной колонке. Погон сырой нефти был разделен на колонке, предложенной Шварцем и Брассо [3]. Колонка представляла собой капилляр длиной 66 м с внутренним диаметром 0,25 мм, покрытый гексадеканом, гексадеценем и маслом Кель-Ф в качестве жидкой фазы.

Температура колонки составляла  $28^{\circ}$ . Колонка разделяла все углеводороды  $C_4$ — $C_7$  и хорошо — углеводороды  $C_8$  (45 углеводородов  $C_8$  были разделены на 36 пиков). Эта колонка получила широкое распространение в нефтеперерабатывающей промышленности при анализе погонов сырой нефти, бензина, продуктов реформинга, продуктов процесса платформинга и других продуктов нефтепереработки.

### Препаративная газовая хроматография

В газовой хроматографии химик всегда должен выбирать между степенью разделения, скоростью анализа и величиной пробы. В некоторых случаях могут быть достигнуты высокие значения каких-либо двух из этих величин, однако всегда за счет потери в третьей.

Во многих случаях целью препаративного разделения является не величина пробы, а количество вещества, которое может быть выделено за определенный срок. В особо трудных случаях для достижения желаемого разделения

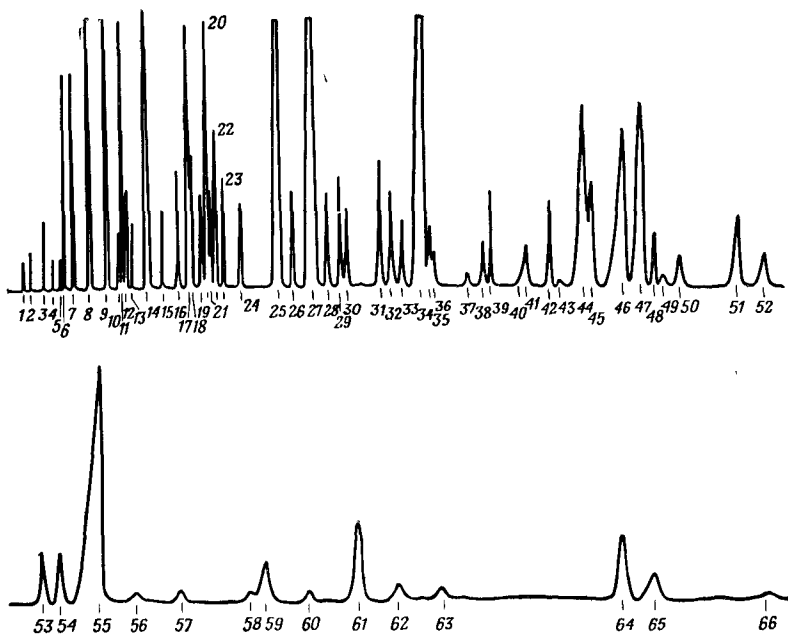


Рис. 74. Разделение на капиллярной колонке фракции, полученной при перегонке сырой нефти.

Хроматограф фирмы «Aerograph» модели 1520; колонка длиной 66 м и диаметром 0,25 мм; жидкая фаза НК (смесь: гексадецен, гексадекан и Кель-Ф); температура колонки комнатная ( $28^{\circ}$ ); скорость потока азота через колонку 2,4 мл/мин; скорость на выходе из делителя потока 265 мл/мин, величина пробы 5 мкл. Времена удерживания по отношению к *n*-гептану (27 мин):

требуется длительное время и введение проб небольшого размера. Однако, если автоматизировать процесс, можно преодолеть эти трудности и получить чистые вещества в достаточных количествах.

### Производительность в препаративной хроматографии [4]

Для выделения вещества может быть использована колонка любого диаметра. Естественно, что величина пробы, которая может быть разделена на колонке диаметром 3 мм, будет небольшой. Наиболее очевидным путем увеличения размера анализируемой пробы является увеличение диаметра колонки. Однако производительность препаративного разделения зависит и от многих других факторов.

Прежде всего следует выбрать наилучшую из возможных *аналитических колонок*; при этом необходимо иметь в виду скорость уноса жидкой фазы. Лучше всего выбирать фазу с минимальной летучестью, в противном случае отби-

1 — изопентан	0,152	42 — 1, <i>цис</i> -2, <i>транс</i> -4-триметилциклопентан	1,898
2 — <i>n</i> -пентан	0,175	43 — 1, <i>цис</i> 2, <i>транс</i> -3-триметилциклопентан	1,930
3 — 2,2-диметилбутан	0,219	44 — 3,4-диметилгексан } 2-метилгептан } 4-метилгептан }	2,005
4 — циклопентан	0,249	45 — 3-метил-3-этилпентан } 1, <i>цис</i> -2, <i>цис</i> -4-триметилциклопентан }	2,027
5 — 2,3-диметилбутан	0,272	46 — 3-этилгексан } 3-метилгептан }	2,132
6 — 2-метилпентан	0,284	47 — 1,1-диметилциклогексан } 1, <i>транс</i> -4-диметилциклогексан }	2,193
7 — 3-метилпентан	0,314	48 — 1, <i>цис</i> -3-диметилциклогексан	2,240
8 — <i>n</i> -гексан	0,370	49 — 1-метил- <i>транс</i> -3-этилциклопентан	2,266
9 — метилциклопентан	0,426	50 — 1-метил- <i>транс</i> -2-этилциклопентан } 1-метил- <i>цис</i> -3-этилциклопентан } 1-метил-1-этилциклопентан }	2,319
10 — 2,2-диметилпентан	0,464	51 — 1, <i>цис</i> -2, <i>цис</i> -3-триметилциклопентан	2,503
11 — бензол	0,476	52 — 1, <i>транс</i> -2-диметилциклогексан	2,591
12 — 2,4-диметилпентан	0,487	53 — 1, <i>цис</i> -4-диметилциклогексан	2,796
13 — 2,2,3-триметилбутан	0,506	54 — 1, <i>транс</i> -3-диметилциклогексан	2,845
14 — циклогексан	0,562	55 — <i>n</i> -октан	2,922
15 — 3,3-диметилпентан	0,610	56 — изопропилциклопентан	3,036
16 — 1,1-диметилциклопентан	0,663	57 — 1-метил- <i>цис</i> -2-этилциклопентан	3,104
17 — 2-метилгексан	0,701	58 — <i>n</i> -пропилциклопентан	3,250
18 — 2,3-диметилпентан	0,707	59 — этилциклогексан	3,525
19 — 1, <i>цис</i> -3-диметилциклопентан	0,740	60 — парафин C <sub>9</sub>	3,672
20 — 3-метилгексан	0,761	61 — этилбензол	3,828
21 — 1, <i>транс</i> -3-диметилциклопентан	0,771	62 — парафин C <sub>9</sub>	3,967
22 — 1, <i>транс</i> -2-диметилциклопентан	0,789	63 — парафин C <sub>9</sub>	4,112
23 — 3-этилпентан	0,815	64 — <i>n</i> -ксилол	4,705
24 — 2,2,4-триметилпентан	0,828	65 — <i>m</i> -ксилол	4,804
25 — <i>n</i> -гептан	1,000	66 — парафин C <sub>9</sub>	5,470
26 — 1, <i>цис</i> -2-диметилциклопентан	1,044		
27 — метилциклогексан	1,116		
28 — 1,1,3-триметилциклопентан } 2,2,3,3-тетраметилциклопентан }	1,158		
29 — 2,2-диметилгексан	1,202		
30 — этилциклопентан	1,222		
31 — 2,5-диметилгексан	1,330		
32 — 2,4-диметилгексан } 2,2,3-триметилпентан }	1,368		
33 — 1, <i>транс</i> -2, <i>цис</i> -4-триметилциклопентан	1,403		
34 — толуол	1,475		
35 — 1, <i>транс</i> -2, <i>цис</i> -3-триметилциклопентан	1,496		
36 — 3,3-диметилгексан	1,510		
37 — 2,3,4-триметилпентан	1,623		
38 — 1,1,2-триметилциклопентан	1,672		
39 — 2,3,3-триметилпентан	1,695		
40 — 2-метил-3-этилпентан	1,812		
41 — 2,3-диметилгексан	1,812		

раемые компоненты будут сильно загрязнены жидкой фазой. В связи с этим многие жидкие фазы, которые пригодны для аналитических целей, не могут быть использованы для препаративной работы. Однако в ряде случаев фракция, загрязненная жидкой фазой, может быть очищена после вторичного пропускания ее через короткую колонку с небольшим процентом жидкой фазы другой полярности. Многие задачи препаративного разделения смесей могут быть решены при использовании жидких фаз с низкой летучестью, таких, как SE-30 и карбовакс 20 М.

Препаративное разделение следует проводить при *температуре*, как можно более низкой.

Как правило, для того чтобы свести к минимуму улетучивание жидкой фазы, необходимо применять температуру на  $200^{\circ}$  ниже ее температуры кипения (или давление паров фазы должно быть меньше 1 мм рт. ст. при температуре эксперимента).

Необходимо также принимать во внимание *твердый носитель*. Хромосорб Р обеспечивает получение наиболее эффективных колонок (т. е. с наибольшим числом тарелок), однако было показано, что он оказывает отрицательное влияние при анализе кислородсодержащих соединений. Более короткое время удерживания можно получить при использовании хромосорба W. Хромосорб Т является наиболее инертным носителем, его целесообразно использовать для полярных или реакционноспособных соединений. Было найдено, что наилучшие результаты получаются при использовании твердого носителя с узким диапазоном размера частиц: до  $150^{\circ}$  оптимальный размер частиц равен 60—80 меш, выше  $150^{\circ}$  он составляет 45—60 меш.

В сочетании с жидкой фазой SE-30 следует применять в качестве твердого носителя хромосорб W. Летучесть SE-30 на хромосорбе Р больше (даже после кондиционирования колонки), чем на хромосорбе W. Принимая во внимание все эти данные, можно заключить, что в общем случае хромосорб W является наилучшим носителем для препаративной хроматографии.

Проба, разделяемая на колонке диаметром 10 мм, примерно в 10 раз больше, чем максимально допустимая проба для колонки диаметром 3 мм, и в 3,5—4 раза больше, чем для колонки диаметром 6 мм. Удваивание длины колонки

примерно удваивает максимально допустимый размер пробы. Однако существует много исключений и приведенные величины проб являются весьма приблизительными. Препаративные колонки обычно работают с перегрузкой, так как асимметричность пика в этом случае не имеет значения. Поэтому, чем больше расстояние между пиками, тем больше величина вводимой пробы.

### Система колонок

Возможны два варианта колонок:

- 1) длинные колонки несколько увеличенного диаметра;
- 2) колонки очень большого диаметра и малой длины.

Успехи, достигнутые в последнее время в области изготовления твердых носителей с улучшенными характери-

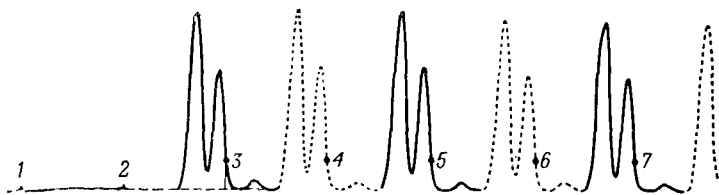


Рис. 75. Многократный ввод пробы смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталинов.

ками, позволили перейти к изготовлению очень длинных колонок с сравнительно небольшим перепадом давления даже в случае колонок, заполненных хромосорбом А с зернением 20—30 меш, при длине порядка 83 м и наружном диаметре 9 мм. Общий перепад давления на такой колонке составляет примерно 2 ат, при этом скорость газа-носителя ( $H_2$ ) равна 150 мл/мин. Преимуществом применения длинных колонок является высокая разделительная способность, достаточная производительность и низкая стоимость, а единственным недостатком — увеличенное время анализа. Однако время анализа можно сократить, применив многократный ввод пробы или увеличив скорость газового потока, так как в препаративной хроматографии степень разделения зависит больше от размера пробы, чем от скорости потока. На рис. 75 представлено разделение  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталинов при многократном вводе пробы.

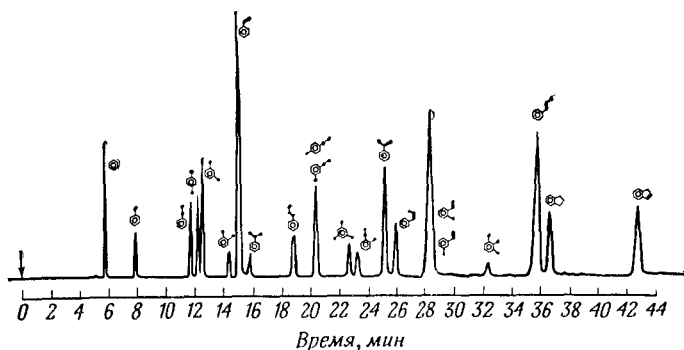
Чтобы разделить трудно делимую двух- или трехкомпонентную смесь, приходится использовать длинную колонку, что приводит к большим временам удерживания. Однако при работе в изотермическом режиме и вводе пробы через определенные промежутки времени (1—7 на рис. 75) производительность можно увеличить.

Интересным является также применение колонок большого диаметра (когда внутренний диаметр составляет примерно 10 см). Преимуществом этих колонок является большая производительность и скорость анализа. Фактически возможны разделения проб с производительностью до 1 л/час. К сожалению, эффективность таких колонок ограничивается 1000 теоретических тарелок и в ряде случаев стоимость эксплуатации (колонки, газ-носитель и т. д.) служит ограничением при использовании колонок таких размеров.

#### Примеры применения

На рис. 76 показано разделение 0,5 мл изомерных углеводородов  $C_6$  при использовании колонки длиной 6,6 м, диаметром 9 мм, заполненной хромсорбтом W зернением 60—80 меш, пропитанным 30% трикрезилфосфата. Разделение проводилось при 65°.

Многие смеси не могут быть разделены за время однократного пропускания через хроматограф. Типичным примером является препаративное разделение димеров метил-



Р и с. 76. Изомерные углеводороды.

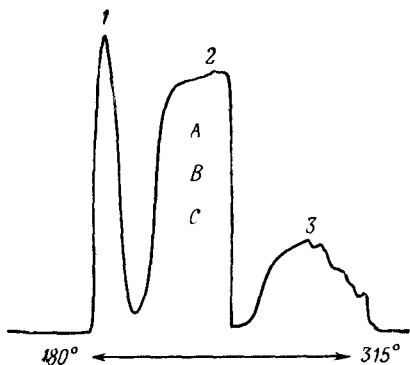


Рис 77. Разделение мономера, димера и тримера метилстирола  
 1 — мономеры; 2 — димеры; 3 — тримеры  
 Проба 50 мл; колонка длиной 6,6 м диаметром 18 мм с 20% жидкой фазы SE 52.

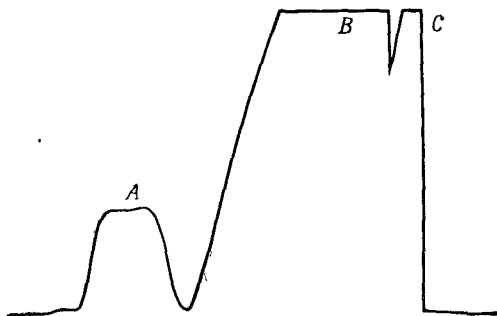


Рис 78. Разделение димеров стирола  
 Проба 1,5 мл, колонка длиной 6,6 м, диаметром 18 мм с 20% жидкой фазы ди-этиленгликольсукцинат, В и С — димеры. Разделение при изотермическом режиме (195°)

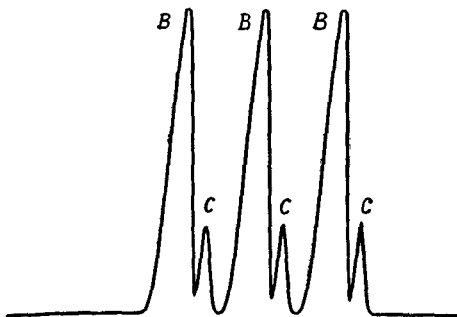


Рис 79. Разделение димеров стирола  
 Проба 0,15 мл, колонка длиной 6,6 м, диаметром 18 мм, 20% жидкой фазы ди-этиленгликольсукцинат. Режим изотермический (195°).



стирола. На рис. 77 приведена хроматограмма разделения 50 мл смеси мономеров, димеров и тримеров. Хроматограмма повторного разделения собранной фракции димеров стирола приведена на рис. 78. Димер А выделяется с высокой степенью чистоты, однако димеры В и С необходимо хроматографировать третий раз для того, чтобы достичь желаемой чистоты (рис. 79).

### Газоадсорбционная хроматография

При использовании газоадсорбционной хроматографии анализируемые пробы (в большинстве случаев это постоянные газы и низкомолекулярные углеводороды) разделяются в результате более сильной адсорбции на активном твердом носителе лучше, чем в жидкой фазе. В качестве твердых носителей используют такие активные адсорбенты, как окись алюминия, уголь, силикагель и разные типы молекулярных сит.

Окись алюминия интенсивно использовалась для разделения газообразных углеводородов. Однако ее характеристики существенно зависят от предварительной обработки. Было показано, что образование хвостов пиков при работе на колонке с окисью алюминия может быть уменьшено добавкой воды в количестве, необходимом для образования мономолекулярного слоя на поверхности носителя [5].

Как и большинство других носителей, используемых в газовой хроматографии, уголь (часто называемый коксовым или активированным) может иметь различные свойства в зависимости от способа получения и предварительной обработки.

Свойства колонки с силикагелем также зависят от метода получения. В большинстве случаев используют сухой силикагель; однако иногда проводят частичную дезактивацию при помощи воды или жидких фаз.

Молекулярные сита, которые получили широкое распространение как адсорбенты в газовой хроматографии, представляют собой синтетические цеолиты. Эти соединения позволяют разделять вещества, различающиеся по молекулярному весу и конфигурации; они адсорбируют молекулы полярных или легко полярных соединений.

Последнее свойство позволяет проводить избирательную адсорбцию полярных, ненасыщенных и ароматических соединений.

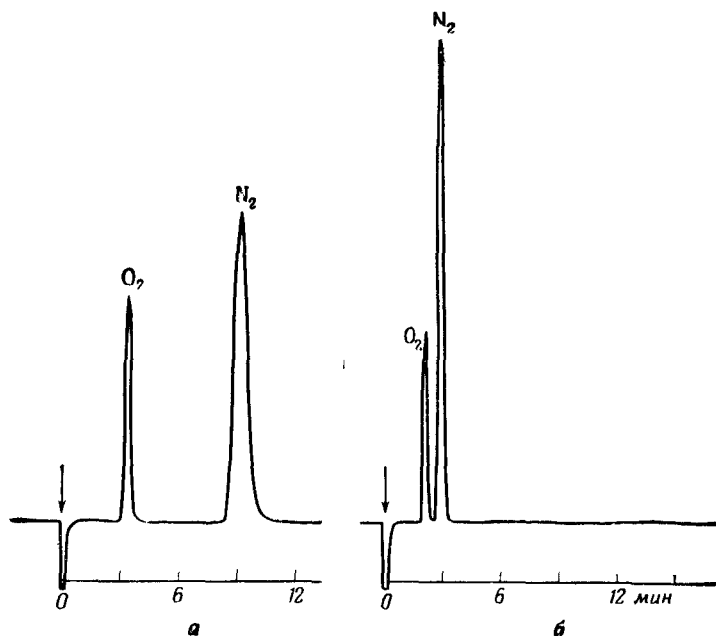
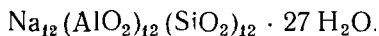


Рис. 80. Разделение смеси кислорода и азота на колонках с молекулярными ситами 5 А (а) и 13 X (б)

В газовой хроматографии применяются молекулярные сита 4А, 5А, 10Х и 13Х. Структура кристалла одного из этих цеолитов (4А) может быть описана формулой



На рис. 80 проведено сравнение разделительных свойств молекулярных сит 5А и 13Х по отношению к смеси кислорода и азота.

На рис. 81 приведен типичный пример использования системы последовательных колонок при анализе газовой

смеси. Первая колонка (длиной 50 см) заполнена силикагелем и находится в термостате при температуре 100°. Вторая колонка (длиной 6 м) заполнена молекулярными ситами (10% 5А и 90% 13Х) и подключена снаружи между изме-

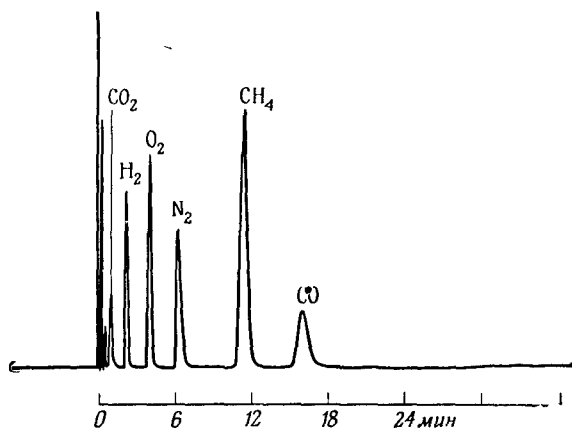


Рис. 81. Типичная хроматограмма, полученная с помощью системы последовательно включенных колонок

рительной и сравнительной ячейками детектора. Такая система позволяет провести полный анализ смеси при однократном вводе пробы.

### Порапак

Порапак\* представляет собой пористый полимер, состоящий из этилвинилбензола, сшитого с дивинилбензолом, с однородной структурой, характеризующейся определенным размером пор. Впервые в качестве наполнителя для колонок в газовой хроматографии он был применен Холлисом [6]. Порапак может быть модифицирован путем сополимеризации с различными полярными соединениями, в результате чего могут быть получены образцы с большей полярностью.

\* Порапак (Porapak) является торговым названием продукта фирмы «Waters Associates»

Колонки, в которых наполнителем служит порapak в виде гранул определенного размера в меш, обычно не содержат больше никакой жидкой фазы или твердого носителя. Шарики пористого полимера выполняют роль как жидкой фазы, так и твердого носителя. По-видимому, происходит непосредственный переход молекул анализируемых соединений из газовой фазы в аморфный полимер.

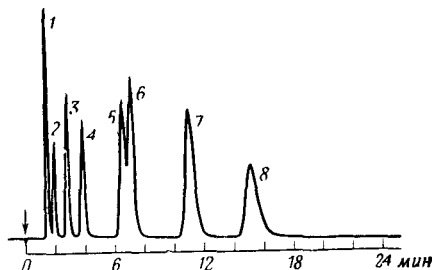
В настоящее время выпускается шесть типов порapака: P, Q, R, S, T и N. Типы P и Q неполярны, причем средний размер пор в первом гораздо больше, чем во втором. Типы R, S, T и N — полимеры средней полярности, модифицированные с помощью определенных мономеров. Порapak N был разработан для разделения смесей с формальдегидом и для разделения ацетилена и этилена. Порapak всех типов поставляется в виде гранул, размер которых может составлять от 50—80 до 150—200 меш.

Все типы порapака стабильны при температуре до 250°, за исключением порapака T (200°).

Природа пористого полимера порapака в значительной степени определяет свойства колонок. Одним из замечательных свойств этих колонок является то, что вода и другие высокополярные соединения быстро элюируются из колонок, причем хвост у пиков не образуется совсем либо наблюдается в незначительной степени.

Времена удерживания отличаются очень высоким постоянством, так как колонки с порapаком, как правило, не содержат жидкой фазы, содержание которой могло бы изменяться во времени за счет непрерывного улетучивания. В связи с тем что с колонок, заполненных порapаком, не происходит улетучивания фазы, они могут быть использованы в сочетании с сверхчувствительным гелиевым детектором и в режиме программирования с пламенно-ионизационным детектором.

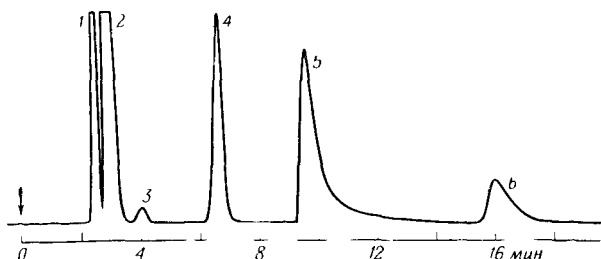
Порapak используется главным образом для эффективного разделения различных относительно низкомолекулярных веществ. Порapak типа Q является наиболее универсальным для большинства разделений. Исследование [7] оптимальных условий разделения на колонке с наружным диаметром 3 мм, заполненной порapаком Q, показало, что наилучшие результаты для большинства полярных и неполярных соединений были получены при использовании



Р и с. 82. Определение воды в растворителях.

Хроматограф модели А-90-Р фирмы «Аеоггарф»; проба 1 мкл; колонка из нержавеющей стали, длиной 2 м и с наружным диаметром 6 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150—200 меш; температура термостата 220°, скорость потока гелия 37 мл/мин; детектор по теплопроводности.

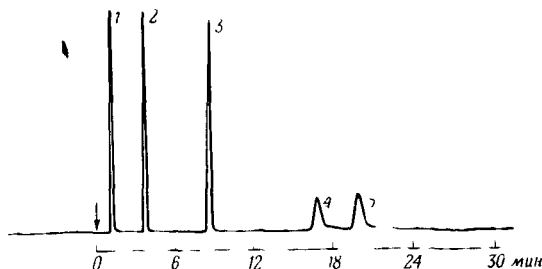
1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — тетрагидрофуран; 7 — *n* диоксан; 8 — диметилформамид.



Р и с. 83. Разделение воды и углеводов.

Хроматограф модели А-90-Р фирмы «Аеоггарф»; колонка из нержавеющей стали, длиной 3,3 м, с наружным диаметром 3 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150—200 меш; температура термостата 104°; скорость гелия 80 мл/мин.

1 — воздух; 2 — метан; 3 — углекислый газ; 4 — этан; 5 — вода; 6 — пропан.



Р и с. 84. Разделение природного газа.

Хроматограф модели 204 фирмы «Аеоггарф»; проба 50 мкл; колонка из нержавеющей стали, длиной 2,4 м, с наружным диаметром 3 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150—200 меш; в течение первых двух минут разделение проводится при 50° в изотермическом режиме, затем при программировании температуры от 50 до 100° со скоростью 15 град/мин; скорость гелия 60 мл/мин; детектор пламенно ионизационный.

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — *n*-бутан.

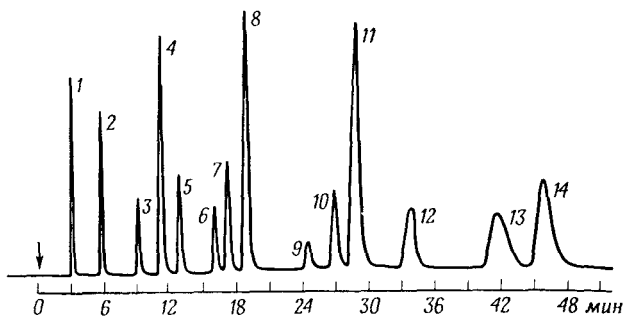


Рис. 85. Разделение спиртов  $C_1-C_6$ .

Хроматограф модели 204 фирмы «Аерограф»; проба 0,2 мкл; колонка из нержавеющей стали, длиной 2,4 м, с наружным диаметром 3 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150—200 меш; программирование температуры от 135 до 200° со скоростью 2 град/мин; скорость гелия 60 мл/мин; детектор пламенно-ионизационный.

1 — метанол; 2 — этанол; 3 — изопропанол, 4 — *n*-пропанол; 5 — третичный бутанол; 6 — бутанол-2; 7 — 2-метилпропанол-1; 8 — бутанол-1; 9 — пентанол-2; 10 — 2-метилбутанол-1; 11 — пентанол-1; 12 — 4-метилпентанол-2; 13 — 2-метилпентанол-1; 14 — гексанол-1.

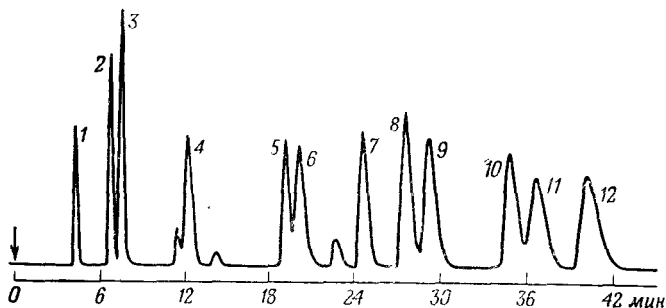


Рис. 86. Разделение сложных эфиров.

Хроматограф модели 204 фирмы «Аерограф»; проба 1 мкл; колонка из нержавеющей стали, длиной 2,4 м, с наружным диаметром 3 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150—200 меш; программирование температуры от 140 до 215° со скоростью 2 град/мин; скорость гелия 18 мл/мин; детектор пламенно-ионизационный.

1 — метанол; 2 — метилформиат; 3 — метилацетат; 4 — этилформиат; 5 — этилацетат; 6 — *n*-пропилформиат; 7 — изопропилацетат; 8 — *n*-пропилацетат; 9 — *n*-бутилформиат; 10 — втор-бутилацетат; 11 — изобутилацетат; 12 — *n*-бутилацетат.

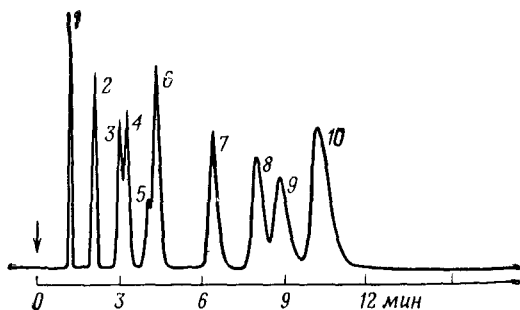


Рис. 87. Разделение кетонов.

Хроматограф модели 204 фирмы «Аеоггарн»; проба 1 мкл; колонка из нержавеющей стали, длиной 1 м, с наружным диаметром 3 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150–200 меш; программирование температуры от 170 до 245° со скоростью 10 град/мин; скорость гелия 60 мл/мин; детектор пламенно-ионизационный.

1 — ацетон; 2 — метилэтилкетон; 3 — 3-метилбутанон-2; 4 — пентанон-2; 5 — 3,3-диметилбутанон-2; 6 — циклопентанон; 7 — гептанон-3; 8 — 4-метилциклогексанон; 9 — октанон-2 10 — ацетофенон.

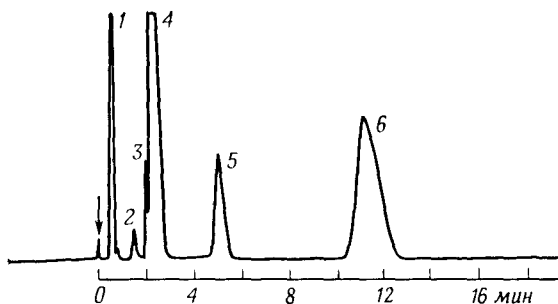


Рис. 88. Разделение серусодержащих соединений.

Хроматограф модели А-90-Р фирмы «Аеоггарн»; проба 7 мл; колонка из нержавеющей стали, длиной 2 м, с наружным диаметром 6 мм; наполнитель — порapak Q зернением 150–200 меш; температура термостата 135°; скорость гелия 86 мл/мин; детектор по теплопроводности.

1 — воздух; 2 — сероводород; 3 — сероокись углерода; 4 — двуокись серы; 5 — метилмеркаптан; 6 — сероуглерод.

полимера зернением 100–120 меш и при длинах колонок порядка 3 м. Оптимальные скорости газа-носителя составляют 25–30 мл/мин. Величина пробы не должна превышать 10 мкл для смесей, причем количество индивидуального вещества должно быть менее 0,03 мкл.

Перед использованием колонку с порпаком следует подвергнуть кондиционированию, т. е. предварительной обработке с целью удаления растворителя, оставшегося после процесса полимеризации. Если предварительная обработка порпака произведена перед заполнением колонки, то можно получить колонки более высокой эффективности. Для этого полимер прокаливают в большой трубке при температуре  $230^{\circ}$  в течение 18—20 час при скорости газа ( $N_2$  или He) 50 мл/мин. Кондиционирование колонки с порпаком необходимо также и в том случае, если порпак частично дезактивируется при нанесении жидкой фазы.

При разделении смесей на колонках с порпаком молекулярный вес компонентов должен быть меньше 300. Порпак является особенно полезным при разделении компонентов водных растворов (рис. 82 и 83), низкомолекулярных углеводородов (рис. 84), спиртов (рис. 85), сложных эфиров (рис. 86), кетонов (рис. 87) и низкомолекулярных соединений, содержащих галогены и серу (рис. 88).

### Пиролитическая газовая хроматография

Пиролитическая газовая хроматография — метод селективного разложения полимеров или других соединений с низкой упругостью пара с целью образования летучих соединений, которые затем анализируются на хроматографе. Метод пиролиза оказывается весьма полезным для изучения структуры макромолекул; он очень прост и легко осуществим. Проба помещается на платиновую спираль, которая устанавливается на входе в хроматографическую колонку и затем нагревается электрическим током. Летучие соединения, образующиеся в атмосфере инертного газа, попадают на колонку, на которой происходит их разделение (см. например, рис. 89).

Для того чтобы пиролиз был полезным аналитическим методом, необходимо, чтобы непосредственно пиролиз и полученная затем хроматограмма продуктов пиролиза были воспроизводимы. С этой точки зрения наибольшее значение имеют время и температура пиролиза, которые необходимо контролировать. Другими факторами, влияющими на вос-



производительность, являются природа и величина пробы, чистота газа-носителя и качество платиновой спирали в детекторе.

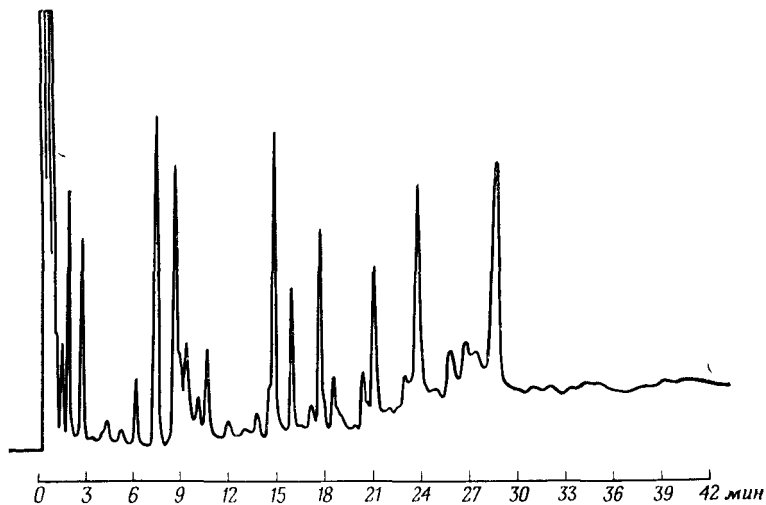


Рис. 89. Типичная хроматограмма продуктов пиролиза нейлона 66.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бауманн F., Capillary Columns, Varian Aerograph Reprint W-123.
2. Ettore L. S., Open Tubular Columns, Plenum Press, New York, 1965.
3. Schwartz R. D., Brassaux D. J., Analytical Chemistry, **35**, 1374 (1963).
4. Scott C. G., J. Inst. Petroleum, **45**, 118 (1959).
5. Booker J., частное сообщение.
6. Hollis O. L., Analytical Chemistry, **38**, 309 (1966).
7. Klein Allan, Porapak Columns, Technical Bulletin, 128-66, Varian Aerograph.

## ХИ. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

---

### Лабораторная работа № 1

#### Определение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)

*Цель работы* — познакомить с принципом действия газового хроматографа и влиянием скорости газа-носителя на высоту теоретической тарелки (см. гл. III).

*Колонка.* В этом опыте используется колонка длиной 2 м и внутренним диаметром 6 мм, заполненная хромосорбом W (зернением 60—80 меш), пропитанным 20% XF-1150 (нитрилсиликоновое масло).

*Условия опыта:*

Температура испарителя 200°  
Температура термостата колонок 60°  
Температура термостата детектора 200°  
Сила тока в детекторе 170 ма

#### *Методика*

1. Введите 0,5 мкл пробы (этилбензол) при пяти различных скоростях газа-носителя: 25, 50, 75, 100 и 125 мл/мин.
2. Рассчитайте число теоретических тарелок  $N$  по уравнению  $N = 16 \left(\frac{x}{y}\right)^2$  (см. рис. 8).
3. Рассчитайте ВЭТТ (высоту, эквивалентную теоретической тарелке) по следующей формуле:

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L}{N},$$

где  $L$  — длина колонки (см).

4. Отложите пять полученных значений ВЭТТ против соответствующих значений скорости газа-носителя

(мл/мин). Определите оптимальную скорость потока для данного анализа (см. рис. 9).

*Обсуждение.* Должна быть получена кривая, аналогичная приведенной на рис. 9. При выборе скорости газа-носителя следует брать скорость несколько большую, чем оптимальная. Это позволяет сократить время анализа без существенных потерь в эффективности. В случае трудного разделения приходится выбирать скорость, обеспечивающую максимальную эффективность, и жертвовать при этом скоростью анализа.

## Лабораторная работа № 2

### Качественный и количественный анализ

*Цель работы* — идентифицировать компоненты и определить количественный состав неизвестной смеси (см. гл. VI и VII).

*Колонка.* В этом опыте используется колонка длиной 2 м и внутренним диаметром 6 мм (для приборов с детектором по теплопроводности) или 3 мм (для приборов с пламенно-ионизационным детектором), заполненная хромосорбом W (зернением 60—80 меш), пропитанным 20% XF-1150 (нитрилсиликоновое масло).

#### *Условия опыта:*

Температура испарителя 200°

Температура термостата колонок 60°

Температура термостата детектора 200°

Сила тока в детекторе 170 ма (для детектора по теплопроводности)

Скорость водорода 25 мл/мин

Скорость воздуха 300 мл/мин

#### *Методика*

1. Установите оптимальную скорость газа-носителя, как это проводилось в лабораторной работе № 1. Если работа № 1 не была проделана, то значение скорости газа-носителя должно быть указано преподавателем.

2. Введите примерно 1 мкл данной неизвестной смеси. Переключите чувствительность таким образом, чтобы пики хроматограммы не выходили за пределы шкалы самописца.

3. Введите небольшие количества (0,5 мкл) данных известных веществ (стандартов). Сравнением времени удерживания неизвестных компонентов и стандартов проведите идентификацию первых.

4. Определите площади пиков, соответствующих отдельным компонентам смеси, по методу, указанному преподавателем.

5. На основании вычисленных площадей пиков определите количественный состав смеси.

Результаты представьте в виде таблицы.

Компонент	Время удерживания, мин	Площадь пика	Поправочный коэффициент	Концентрация, вес. %

*Обсуждение.* Величины времени удерживания могут быть использованы для идентификации неизвестных компонентов смесей. Площадь пика может быть скоррелирована с концентрацией компонента в смеси путем определения поправочных коэффициентов и нормировки.

## Лабораторная работа № 3

### Анализ с программированием температуры

*Цель работы* — провести сравнение методов анализа в изотермическом режиме и с программированием температуры на примере анализа смеси углеводов (см. гл. IX).

*Колонка.* В этом опыте используется колонка длиной 1,65 м и внутренним диаметром 3 или 5 мм, заполненная хромсорбом W (зернием 60—80 меш), пропитанным 5% SE-30.

#### *Условия опыта:*

Температура испарителя 250°

Температура термостата колонок  
в изотермическом режиме 100°

	в режиме с программированием температуры от 60 до 175°	
Скорость изменения температуры	10 град/мин	
Температура термостата детектора	250°	
Скорость газа-носителя	40 мл/мин	(для детектора по теплопроводности)
	25 мл/мин	(для пламенно-ионизационного детектора)
Скорость водорода	25 мл/мин	
Скорость воздуха	300 мл/мин	

### Методика

1. Установите температуру термостата равной 100°. Подождите некоторое время, необходимое для стабилизации температуры колонок и детектора.

2. Введите 1 мкл данной пробы. Переключите чувствительность таким образом, чтобы пики хроматограммы не выходили за пределы шкалы самописца.

3. На хроматограмме должно быть шесть пиков: гептан, октан, декан, ундекан, додекан и тетрадекан.

4. Уменьшите температуру термостата колонок до 60° и подождите некоторое время, необходимое для стабилизации колонок при этой температуре.

5. Установите скорость программирования температуры 10 град/мин и конечную температуру программы 175°.

6. Введите 1 мкл смеси и сразу же включайте программу. Установите переключатель чувствительности в требуемое положение.

7. После выхода последнего компонента охладите термостат и установите начальную температуру.

*Обсуждение.* Сравните хроматограммы, полученные в изотермическом режиме и при программировании температуры. Программирование температуры газохроматографической колонки обеспечивает лучшее разделение сложных смесей с широким диапазоном температур кипения компонентов. Пики более симметричны и время анализа меньше.

## Лабораторная работа № 4

### Измерение площадей пиков

*Цель работы* — познакомить с несколькими методами измерения площадей пиков (см. гл. VII).

### Методика

1. Считайте данные записи с помощью интегратора фирмы «Disc» для пиков, соответствующих  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  на хроматограмме, приведенной на рис. 90 (см. в приложении указания по считыванию данных записи интегратора).

2. Определите площадь пика  $\text{CO}$  ( $\text{мм}^2$ ) по методу расчета площади треугольника и по произведению высоты пика на ширину его на половине высоты. Сравните результаты.

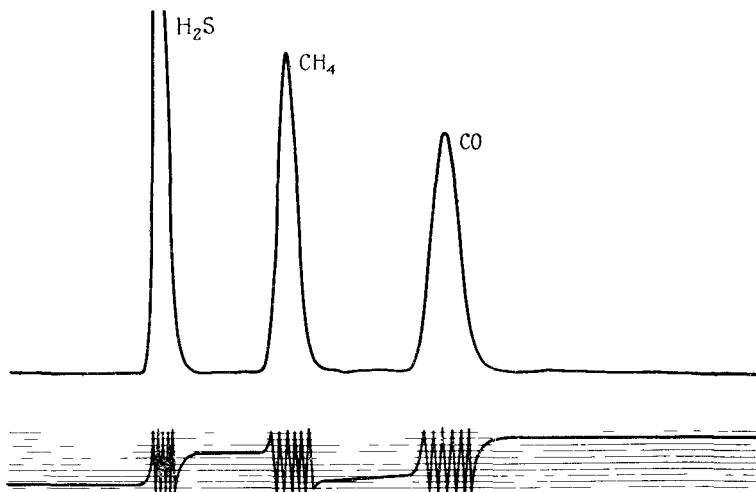


Рис. 90. Хроматограмма смеси  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$

3. Пики, показанные на рис. 91, соответствуют трем последовательным анализам смеси бензола и толуола. Измерьте площади пиков по методу расчета площади треугольника, по произведению высоты пика на его ширину на половине высоты и с помощью интегратора фирмы «Disc». Затем рассчитайте состав (вес. %) и сравните полученные результаты. Поправочный коэффициент для обоих соединений примите равным 1,0, т. е.

$$\left( \begin{array}{c} \text{Содержание} \\ \text{компонента} \end{array} \right) = \frac{\text{Площадь пика компонента}}{\text{Общая сумма площадей всех пиков}} \cdot 100\%.$$

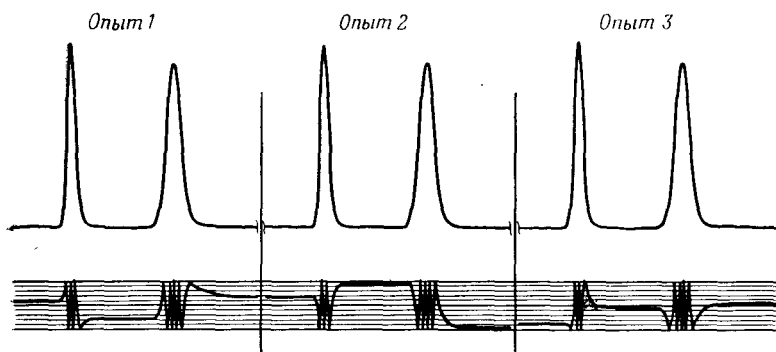
*Обсуждение.* Для измерения площадей пиков могут быть использованы несколько методов: вырезывание и взвешивание, планиметрирование, расчет по площади треугольника, по произведению высоты пика на его ширину на половине высоты или автоматическое интегрирование (либо при по-

Таблица 30

## Сравнение методов интегрирования

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее значение	$\sigma_{\text{абс}}$	$\sigma_{\text{отн}} \%$
<i>Цифровой интегратор модели 475</i>						
Бензол	38,425	38,460	38,430	38,438	0,0137	0,0358
Толуол	61,574	61,539	61,569	61,561	0,0184	0,0299
<i>Интегратор фирмы «Disc»</i>						
Бензол	38,4	38,4	38,7	38,5	0,17	0,45
Толуол	61,6	61,6	61,3	61,5	0,17	0,28
<i>Расчет по площади треугольника</i>						
Бензол	38,7	37,9	37,2	37,9	0,75	1,97
Толуол	61,3	62,1	62,8	62,1	0,76	1,22
<i>Расчет по произведению высоты на ширину пика на половине высоты</i>						
Бензол	37,5	38,8	37,2	37,8	0,85	2,25
Толуол	62,5	61,2	61,8	61,8	0,92	1,49
<i>Взвешивание бумаги</i>						
Бензол	40,8	39,5	38,9	39,7	0,91	2,45
Толуол	59,2	60,5	61,1	60,3	0,91	1,54
<i>Планиметрирование</i>						
Бензол	38,2	37,3	39,2	38,2	0,95	2,49
Толуол	61,3	62,7	60,6	61,5	1,07	1,75

мощи электромеханического интегратора фирмы «Disc», либо при помощи электронного интегратора). Пики бензо-



Р и с. 91. Трехкратный анализ смеси бензола и толуола.

ла и толуола, хроматограмма которых приведена на рис. 91, были измерены некоторыми из этих методов.

Полученные результаты и воспроизводимость указаны в табл. 30. Сравните с вашими результатами.

Наиболее точное измерение площадей пиков осуществляется при использовании электронного печатающего интегратора и интегратора фирмы «Disc». Наименее точными методами являются взвешивание бумаги и планиметрирование.

## Лабораторная работа № 5

### Время удерживания для членов гомологических рядов

*Цель работы* — показать возможности применения зависимостей, существующих для времени удерживания, в качественном анализе (см. гл. VI).

*Колонка.* В этом опыте используется колонка длиной 2 м и внутренним диаметром 6 или 3 мм, заполненная хромосорбом W (зернением 60—80 меш), пропитанным 20% XF-1150 (нитрилсиликоновое масло).



*Условия опыта:*

Температура испарителя	200°
Температура термостата колонки	60°
Температура термостата детектора	200°
Скорость потока газа-носителя	60 мл/мин (для колонки диаметром 6 мм)
	25 мл/мин (для колонки диаметром 3 мм)
Сила тока в детекторе	170 ма (для детектора по теплопроводности)
Скорость водорода	25 мл/мин
Скорость воздуха	300 мл/мин

*Методика*

1. Введите 1 мкл данной пробы. Отметьте момент ввода пробы. Если возможно, работайте при большой скорости протяжки диаграммной ленты с тем, чтобы повысить точность измерения времени удерживания. Компоненты будут выходить в порядке возрастания числа атомов углерода в молекуле.

2. Измерьте время удерживания (от момента ввода пробы) для каждого компонента смеси.

3. Отложите на графике логарифм времени удерживания в зависимости от числа атомов углерода. Проведите прямую, которая бы наилучшим образом проходила через полученные точки.

4. Введите неизвестное вещество и идентифицируйте его на основании полученной зависимости для времени удерживания.

*Обсуждение.* Существование логарифмической зависимости между удерживаемым объемом (или временем удерживания при постоянной скорости газа-носителя) и числом атомов углерода в молекуле для членов гомологического ряда было показано в первом сообщении по газовой хроматографии и во многих последующих работах. В некоторых случаях такая зависимость существует также между удерживаемым объемом и температурой кипения или молекулярным весом.

При данных условиях (температура, скорость потока, колонка) график зависимости может быть построен для каждого класса соединений, разделяемых на данной колонке. Если зависимости построены для низших членов не-

скольких гомологических рядов, то экстраполированием прямых линий легко идентифицировать неизвестный компонент.

## Лабораторная работа № 6

### Влияние методики ввода пробы на точность результатов опыта

*Цель работы* — познакомить начинающих с методикой ввода пробы при помощи шприца и показать, какая воспроизводимость может быть при этом достигнута.

*Колонка.* В этом опыте используется колонка длиной 2 м и внутренним диаметром 6 или 3 мм, заполненная хромсорбом W (зернением 60—80 меш), пропитанным 20% XF-1150 (нитрилсиликоновое масло).

#### *Условия опыта:*

Температура испарителя 200°

Температура термостата колонки 60°

Температура термостата детектора 200°

Скорость газа-носителя Либо 25 мл/мин для колонки диаметром 3 мм, либо определить оптимальную скорость (см. лабораторную работу № 1)

Сила тока в детекторе 170 ма (для детектора по теплопроводности)

Скорость водорода 25 мл/мин

Скорость воздуха 300 мл/мин

#### *Методика*

1. Проверьте температуру колонки. Установите оптимальную скорость газа-носителя в соответствии с методикой, приведенной в лабораторной работе № 1. Если эта работа не была проделана, величина скорости потока должна быть указана преподавателем.

2. Введите 1 мкл данной пробы с помощью микрошприца на 10 мкл. Добейтесь с помощью переключателя чувствительности такого положения, при котором высота пика находилась бы между 50 и 90% шкалы самописца.

3. Введите три одинаковые пробы, одну за другой, с интервалами в 1 мин.

4. Измерьте высоту пика в миллиметрах и рассчитайте: среднюю высоту, ошибку отдельного определения; относительную среднюю ошибку.

*Пример*

Высоты пиков (мм):	140			
	142			
	144			
	426			
Итого:	426			
Средняя высота пика =	$426:3 = 142$			
Ошибка отдельного определения (мм):	$142 - 140 = 2$			
	$142 - 142 = 0$			
	$144 - 142 = 2$			
Средняя ошибка (мм):		$4:3 = 1,3$		
Относительная средняя ошибка =	$\frac{1,3}{142} \cdot 100 = 0,9\%$			

5. Если относительная средняя ошибка превышает 3%, повторите опыт.

*Обсуждение.* В газовой хроматографии несколько факторов вызывают ошибки при количественном анализе. Одним из них является недостаточный опыт оператора при вводе проб в хроматограф. Для того чтобы добиться максимальной точности количественного анализа, необходимо пользоваться правильной методикой ввода пробы.

## Лабораторная работа № 7

### Определение этанола в воде методом внутреннего стандарта

*Цель работы* — показать возможности применения пламенно-ионизационного детектора при анализе водных растворов.

*Колонка.* В этом опыте используется колонка длиной 7 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная хромосорбом Т, пропитанным 10% касторвакса.

*Условия опыта:*

Температура испарителя 170°

Температура термостата колонки 100°

Температура детектора 185°

Скорость газа-носителя	22 мл/мин
Скорость водорода	30 мл/мин
Скорость воздуха	300 мл/мин

*Методика*

1. Внесите пипеткой 1 мл стандартного раствора метилэтилкетона в пробирку. До тех пор пока не будет добавлен 1 мл стандартного раствора этанола в воде, держите пробирку закрытой. Смесь тщательно перемешайте.

2. Введите 1 мкл этого раствора в хроматограф. Затем введите такую же пробу дважды.

3. Повторите действия, описанные в п. 1 и 2, для каждого из стандартных растворов и для неизвестной концентрации.

4. Измерьте высоты пиков в миллиметрах либо определите площади пиков с помощью интегратора.

5. Постройте график зависимости

$$\begin{array}{l} \text{отношения} \\ \text{от отношения} \end{array} \frac{\text{высота пика этанола}}{\text{высота пика метилэтилкетона}} \frac{\text{вес \% этанола}}{\text{вес \% метилэтилкетона}}$$

или

$$\begin{array}{l} \text{отношения} \\ \text{от отношения} \end{array} \frac{\text{площадь пика этанола}}{\text{площадь пика метилэтилкетона}} \frac{\text{вес \% этанола}}{\text{вес \% метилэтилкетона}}$$

6. Проведите прямую линию, которая бы наилучшим образом проходила через полученные точки.

*Обсуждение.* Пламенно-ионизационный детектор нечувствителен к воде; поэтому он является наиболее подходящим детектором в тех случаях, когда необходимо проводить определение малых количеств органических соединений в водных растворах\*.

\* Как показано в ряде работ [см., например: Foster J. S., M u r f i m J. W., Analyst, 90, 118 (1964); Hill D. W., Newell M. A., Nature, 206, 708 (1965)], наблюдается существенная разница (до 40%) в величине поправочных коэффициентов для анализируемых веществ при одновременном и неодновременном их элюировании с водой из хроматографической колонки. Поэтому, очевидно, для достижения максимальной точности необходимо вводить пробу в хроматограф через такие интервалы времени, чтобы не происходило перекрытия пиков воды и анализируемого вещества (что вызывает определенные трудности при работе с пламенно-ионизационным детектором). — Прим. ред

## ПРИЛОЖЕНИЕ

---

### А. Обращение с шприцами при вводе проб

При заполнении микрошприца жидкостью желательно предварительно удалить из него весь воздух. Это может быть осуществлено при многократном наполнении шприца жидкостью и быстром последующем выталкивании ее в жидкость. Вязкие жидкости необходимо набирать в шприц медленно, очень быстрое выталкивание такой жидкости может привести к раскалыванию шприца. В шприц следует набирать жидкости в два раза больше того количества, которое собираются вводить.

Для регулирования объема жидкости в шприце необходимо пользоваться следующей методикой. Держат шприц вертикально таким образом, чтобы игла была направлена вверх, и прокалывают кусочек ткани, чтобы жидкость, выходящая впоследствии из шприца, абсорбировалась тканью. В таком положении шприца весь воздух, который еще оставался в нем, перемещается в верхнюю часть цилиндра шприца. Затем продвигают поршень до тех пор, пока он не дойдет до положения, соответствующего желаемому объему. В этом случае весь воздух, имевшийся в шприце, вытеснен из него. Вытирают иглу тканью, в которую она воткнута, и снова забирают в шприц некоторое количество воздуха. Это полезно с двух точек зрения: во-первых, воздух дает на хроматограмме пик, который позволит рассчитать «исправленные» удерживаемые объемы; во-вторых, он предотвращает любое выталкивание жидкости из шприца при случайном перемещении поршня.

## 1. Методика ввода пробы

Держат шприц двумя руками. Одной рукой (обычно левой) направляют иглу в резиновую прокладку и другой (большим пальцем правой руки) прикладывают усилие для прокалывания резиновой прокладки и для предотвращения выталкивания поршня за счет избыточного давления в хроматографе, особенно при вводе проб большого объема (например, газовые пробы) или при высоком давлении на входе в колонку. В таких случаях, если не соблюдают необходимой предосторожности, поршень может быть вытолкнут из шприца.

Вводят иглу через резиновую прокладку как можно глубже в испаритель, нажимают на поршень, выжидают 1—2 сек и затем вынимают иглу (придерживая поршень пальцем) по возможности более быстро и плавно.

## 2. Методика очистки шприца

При анализе высококипящих жидкостей необходимо промывать микрошприц легколетучим растворителем, таким, как хлористый метилен, ацетон и т. п. Промывка может быть осуществлена при быстром заборе промывной жидкости в шприц. Затем поршень вынимают и шприц сушат, продувая его воздухом, для чего подсоединяют цилиндр шприца к вакуумному насосу (через соответствующую ловушку) или водоструйному насосу. При этом воздух поступает через иглу и пыль не может засорить цилиндр. Затем протирают поршень тканью и вставляют его в цилиндр. Если после длительного употребления затупилась игла, ее заостряют на небольшом точильном камне. Прежде чем пользоваться шприцем, необходимо изучить все указания, приведенные в инструкции к нему.

## Б. Измерение скорости потока

На выходе к хроматографу необходимо подсоединить пенный измеритель скорости.

В пенный измеритель скорости наливают раствор моющего вещества таким образом, чтобы заполнить резиновую грушу и трубку измерителя до уровня бокового отвода

(но не выше!). Добавляют еще немного раствора так, чтобы он попадал в боковой отвод только тогда, когда нажата резиновая груша. При протекании газа-носителя через измеритель скорости при нажатии резиновой груши образуются мыльные пузыри, которые выносятся в градуированную трубку. Прежде чем приступить к измерениям, смачивают трубку, пропуская несколько таких пузырей.

При определении скорости потока измеряют по секундомеру время  $t$ , необходимое мыльному пузырьку для прохождения объема 10 мл, заключенного между двумя отметками на градуированной трубке. Для расчета скорости потока  $\mu$  (мл/мин) рассчитывают по формуле

$$\mu = \frac{600}{t},$$

где  $t$  — время прохождения пузырька (сек).

## В. Приготовление колонок

При нанесении жидкой фазы на твердый носитель могут быть использованы несколько методов.

### 1. Метод вращающегося испарителя

Требуемое количество жидкой фазы, растворенное в подходящем растворителе, помещают в круглодонную колбу. Затем добавляют взвешенное количество твердого носителя. Колбу помещают в устройство, позволяющее осуществлять ее вращение во время испарения; колбу вращают до тех пор, пока не испарится весь растворитель. Для снижения давления в колбе к ней подключают водоструйный насос. Применение лампового нагревателя позволяет ускорить испарение. Этот метод не рекомендуется использовать при работе с хромосорбом W или T.

### 2. Метод нанесения фазы в чашке

Взвешенное количество жидкой фазы, растворенной в определенном количестве растворителя, добавляют к взвешенному твердому носителю, находящемуся в фарфоровой

чашке. Количество растворителя должно быть таким, чтобы только смочить твердый носитель. Растворитель испаряется самопроизвольно или при осторожном нагревании. Смесь во время сушки осторожно перемешивают встряхиванием чашки. Перемешивание каким-либо другим образом не рекомендуется, так как это может привести к разрушению частиц твердого носителя. Количество растворителя, необходимое для нанесения жидкой фазы, может быть рассчитано на основании данных, приведенных в табл. 31. Для

Таблица 31

**Количество растворителя, необходимое при нанесении жидкой фазы на твердый носитель**

Твердый носитель	Z	Количество растворителя, необходимое для 20 г твердого носителя, мл
Хромосорб Р . . . . .	1,5	30
Хромосорб W . . . . .	2,0	40
Хромосорб G . . . . .	0,5	10
Хромосорб Т . . . . .	1,0	20
Огнеупорный кирпич . .	1,5	30
Флуоропак 80 . . . . .	0,8	16

того чтобы получить требуемое количество растворителя в миллилитрах, нужно умножить количество граммов твердого носителя на Z-фактор. (Z-фактор — количество растворителя в миллилитрах в расчете на 1 г твердого носителя).

### 3. Нанесение фазы с помощью воронки

Вносят 20 г твердого носителя в 100 мл соответствующего раствора жидкой фазы в склянку для фильтрования под вакуумом. Склянку вакуумируют, подключив ее на несколько минут к водоструйному насосу. Затем отключают насос и оставляют склянку на 15 мин при атмосферном давлении. После этого всю смесь переносят в воронку со стеклянным фильтром и дают жидкости стекать до тех пор, пока не осядет твердый носитель. Затем снова подключают вакуум



примерно на 5 мин. Для просушивания носителя его раскладывают тонким слоем на фильтровальной бумаге. После сушки пропитанного жидкой фазой носителя на воздухе его сушат в термостате при 80—100°. В случае низкокипящих жидких фаз сушку надо производить при комнатной температуре. Не следует просеивать сорбент перед использованием в колонке.

Требуемая концентрация раствора, необходимого для нанесения данного процента жидкой фазы на твердый носитель, может быть рассчитана по табл. 32 следующим образом:

Таблица 32

**Фактор, необходимый для расчета процентного содержания жидкой фазы в растворе**

Твердый носитель	$\varphi$ -Фактор на 1% жидкой фазы	Концентрация раствора, необходимая для нанесения 10% жидкой фазы на носитель, вес. %
Хромосорб Р . . . . .	0,75	7,5
Хромосорб W . . . . .	0,55	5,5
Хромосорб G . . . . .	1,15	11,5
Хромосорб T . . . . .	1,50	15,0
Огнеупорный кирпич . . .	0,75	7,5
Флуоропак 80 . . . . .	2,00	20,0

$$\left( \begin{array}{l} \% \text{ жидкой фазы} \\ \text{в растворе} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \% \text{ жидкой фазы на} \\ \text{твердом носителе} \end{array} \right) \varphi\text{-фактор,}$$

где  $\varphi$ -фактор — концентрация раствора жидкой фазы, соответствующая 1% жидкой фазы на твердом носителе.

#### 4. Заполнение колонок

Прямой отрезок трубки (требуемой длины и диаметра) свободно закрывают с одного конца небольшим кусочком стеклянной ваты.

К открытому концу подсоединяют воронку и заполняют колонку приготовленным сорбентом при воздействии ручного вибратора или при постукивании по ней палочкой до тех пор, пока в нее не перестанет входить сорбент. Затем

необходимо несколько раз постучать слегка об пол для более плотного заполнения сорбентом, после чего открытый конец затыкают стеклянной ватой. После этого колонку скручивают либо в спираль, либо таким образом, чтобы она соответствовала форме термостата хроматографа.

### 5. Кондиционирование колонки

Перед использованием колонку необходимо прогреть в течение не менее 2 час при температуре на  $25^{\circ}$  более высокой, чем та, при которой она будет работать, однако температура прогрева должна быть ниже верхнего температурного предела для данной жидкой фазы. Во время кондиционирования колонку необходимо продувать слабым потоком газа-носителя (5—10 мл/мин). При этом детектор следует отсоединить, чтобы избежать его загрязнения.

#### *Условия кондиционирования некоторых колонок*

*Жидкая фаза: STAP.* Прогревают в течение 12 час при  $250^{\circ}$  без подачи газа-носителя. Затем снижают температуру до  $225^{\circ}$ , включают подачу газа-носителя и выдерживают колонку в этих условиях до тех пор, пока она не достигнет стабильного состояния.

*Жидкая фаза: FFAP.* Прогревают колонку при  $100^{\circ}$  в течение двух суток без продувки газом-носителем. Затем продувают газом-носителем при рабочей температуре до тех пор, пока колонка не достигнет стабильного состояния.

*Жидкая фаза: SE-30.* Прогревают колонку в течение 12 час при  $250^{\circ}$  без продувки газом-носителем. Затем продувают газом-носителем при рабочей температуре до стабильного состояния.

### Г. Растворители и максимально допустимые температуры для жидких фаз

Ниже (табл. 33) приведены максимально допустимые температуры для колонок при работе с детектором по теплопроводности; при более высокой температуре колонка выходит из строя. При использовании ионизационных детекторов максимальные рабочие температуры колонок могут быть еще на  $100^{\circ}$  ниже.

Жидкая фаза <sup>а</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель <sup>б</sup>	Жидкая фаза <sup>а</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель <sup>б</sup>
Acetonyl Acetone (2,5 Hexanedione)	25	1	Carbowax 20 M	250	3&4
Adiponitrile	50	3&4	Carbowax 20M TPA	250	4&6
Alkaterge T	75	3&4h	Carbowax 300	100	3&4
Amine 220 (I)	180	3&4	Carbowax 400	125	3&4
Apiezon H	275	3	Carbowax 400 Monooleate	125	3&4
Apiezon J	300	3&4	Carbowax 550	125	3&4
Apiezon L	300	3&4	Carbowax 600	125	3&4
Apiezon M	275	3&4	Carbowax 600 Monostearate (II)		
Apiezon N	300	3&4	Carbowax 750	150	3&4
Armeen SD	100	3&4	Carbowax 1000	175	3&4
Aroclor 1254 (Chlorinated Biphenyl)	125	3&4	Carbowax 1500	200	3&4
Asphalt	300	3&4	Carbowax 1540	200	3&4
Bentone 34	200	4	Carbowax 4000	200	3&4
7,8 Benzoquinoline	150	3&4	Carbowax 4000 Monostearate	220	4
Benzyl Cellosolve	50	3&4	Carbowax 6000	200	3&4
Benzyl Cyanide (Phenyl Acetonitrile)	35	3&4	Castorwax (III)	200	3&4
Benzyl Cyanide — Silver Nitrate	25	4	Celanese Ester № 9	200	3&4
Benzyl diphenyl	140	4	Chloronaphthalene	75	3&4
Benzyl Ether	50	3&4	Cyanoethylsucrose	175	4
Bis (2 Ethylhexyl Tetrachlorophthalate)	150	3&4	n-Decane	30	1&4
Bis 2-Methoxy Ethyl Adipate	150	4	Dibutyl Maleate	50	3&4
Bis(2-Methoxyethoxy) Ethyl Ether	50	3&4	Dibutyl Phthalate	100	3&4
Butanediol Adipate	225	3&4			
Butanediol Succinate	225	3&4			

Жидкая фаза <sup>a</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель	Жидкая фаза <sup>a</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель
Dibutyl Tetrachlorophthalate (IV)	150	4	FFAP	275	4
Didecyl Phthalate	125	3&4	Flexol Plasticizer 8N8 (IX)	180	3&4
Diethylene Glycol Adipate (DEGA)	190	3&4	Fluorolube GR 362	100	2h
Diethylene Glycol Sebacate (DEGSE)	190	3h&4	Glycerol	100	6&9
Diethylene Glycol Succinate (DEGS) (V)	190	1&4	Hallcomid M-18 (X)	150	3&4
Di (2-Ethylhexyl) Sebacate	125	3&4	Hallcomid M-18 OL (XI)	150	3&4
Diethyl Sebacate—Sebacic Acid	75	4	n-Hexadecane	50	3&4
d-Diethyl tartrate	125	3&4	n-Hexadecene	50	3&4
Diglycerol	120	6&9	HHK Mix	50	3&4
Diisodecyl Phthalate	175	3&4	Hexamethylphosphoramide (HMPA)	50	3&4
Diisooctyl Sebacate	175	3&4	2,5 Hexanedione (see Acetonyl Acetone)		
Dimer Acid	150	3&4	Hyprose SP-80	190	3h&4h
2,4 Dimethylsulfolane (VI)	50	3&4	IGEPAL (Nonyl-Phenoxy polyoxyethylene Ethanol) (XII)	200	3h&4h
Dimethylsulfoxide	175	3&4	Ionox 330	250	4
Dinonyl Phthalate	175	3&4	Isoquinoline	50	3&4
Diocetyl Phthalate	175	3&4	Kel F Grease (XIII)	200	3&4
Diocetyl Sebacate	100	3&4	Kel F Oil № 3	100	3&4
Dowfax 9N9	225	6	Kel F Oil № 10	100	3&4
Ditetrahydrofurfuryl Phthalate	125	3&4	LAC 1-R-296 (see DEGA—Diethylene Glycol Adipate)		
EPON Resin 1001 (VII)	225	3h&4h	LAC 2-R-446 (DEGA cross-linked)	190	1
Ethofat 60/25 (VIII)	140	3h&4h	LAC 3 R-728 (see DEGS — Diethylene Glycol Succinate)		
Ethomeen	75	3&4			
Ethylene Glycol Adipate (EGA)	200	3h&4h			
Ethylene Glycol Isophthalate (EGIP)	250	3h&4h			
Ethylene Glycol Sebacate (EGSE)	200	3h&4h			
Ethylene Glycol Succinate (EGS)	200	3h&4h			

Жидкая фаза <sup>a</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель	Жидкая фаза <sup>a</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель
LAC 4-R-886 (see EGS—Ethylene Glycol Succinate)			Polypropylene Glycol	150	3&4
Lexan (Polycarbonate resin) (XV)	300	DMF 3h	Polypropylene Glycol — Silver Nitrate	75	3&4
Lithium Chloride	500	9	Porapak P, Q, R, S	240	
Mannitol	200	6&9	Porapak T (XVIII)	200	
Neopentyl Glycol Adipate (NPGA)	240	3&4	Propylene Carbonate (1,2 Propanediol Cyclic Carbonate)	60	4
Neopentyl Glycol Isophthalate (NPGIP)	240	3	Quadrol (XIX)	150	3&4
Neopentyl Glycol Sebacate (NPGSE)	240	3&4	Reoplex 400 (polypropylene Glycol Adipate)	190	3&4
Neopentyl Glycol Succinate (NPGS) (XVI)	240	3&4	Silicone Dow Corning 11	300 (XX)	2&5
Nitropimelonitrile (gamma-methyl-gamma)	110	4	Silicone Dow Corning 200		
Nonyl Phenol	125	4h	Silicone Dow Corning 550 (XXI)	275	3&4
Nonyl Phenoxyethoxyethylene Ethanol (see IGEPAL)			Silicone Dow Corning 560 (F 60)	250	3&4
Nujol (Mineral Oil)	200	3&4	Silicone Dow Corning 703	225	3&4
$\beta, \beta'$ Oxidipropionitrile	100	4	Silicone Dow Corning 710 (XXI)	300	3&4
Phenyl Acetonitrile (see Benzyl Cyanide)			Silicone (Fluoro) QF-1 (FS 1265) (XXII)	250	1
Phenyl Diethanolamine Succinate (PDEAS) (XVII)	225	1&4			
Polyethylene Glycol (see Carbowaxes)					
Poly <i>m</i> -Phenyl Ether (5-ring)	250	3&4			

Жидкая фаза <sup>a</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель <sup>б</sup>	Жидкая фаза <sup>a</sup>	Максимальная температура, °C	Растворитель <sup>б</sup>
Silicone Fluid XF-1112 (Nitrile)	200	3&4	Tetracyanoethylated Pentaerythritol (XXVI)	180	4
Silicone Fluid XF-1125 (Nitrile) (XXIII)	200	3&4	Tetraethylene Glycol	70	4
Silicone Fluid XF-1150 (Nitrile)	200	3&4	Tetraethylene Glycol — Dimethyl Ether (see Bis (2 (Methoxyethoxy) Ethyl) Ether)		
Silicone GE SF-96 (XX)	300	3&4	Tetraethylene-pentamine	150	4
Silicone GE Xe-60 (Nitrile Gum) (XXIII)	275	3&4	Tetrahydroxyethyl-ethylene-diamine (THEED) (XXVII)	150	3&4
Silicone GE Versilube F-50	300	3&4	$\beta, \beta'$ Thiodipropionitrile	100	3&4
Silicone Gum Rubber SE-30 (Methyl) (XX)	375	3h&4h	Tributyl Phosphate	40	
Silicone Gum Rubber SE-52 (Phenyl) (XXI)	300	3h&4h	Tricresyl Phosphate (TCP) (Tritolyl Phosphate) (XXVIII)	125	3&4
Silicone Gum Rubber SE-54 (Methyl Phenyl Vinyl)	300	4	Triethanolamine	75	3&4
Silicone Rubber Span 80 (Sorbitan Monooleate)	250	4	Trimer Acid	200	3&4
Squalane (XXIV)	30	3&4	1,2,3, Tris (2 Cyano Ethoxy) Propane (TCEP)	180	3&4
Squalene	30	3&4	Tritolyl Phosphate (see Tricresyl Phosphate)		
STAP (Steroid Analysis Phase)	250	1	Triton X-305	200	1
Sucrose Acetate Isobutyrate (SAIB) (XXV)	225	3h&4	TWEEN 80 (Polyoxyethylene Sorbitan Monooleate)	150	3&4
Tergitol Nonionic N -35	200	3&4	UCON 50 HB 280X Polar	200	3&4

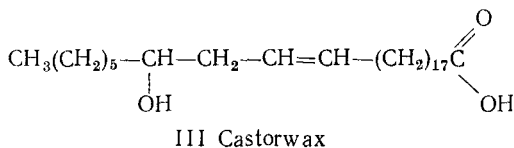
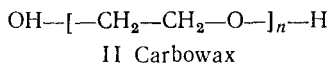
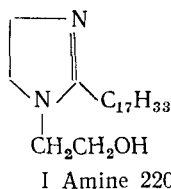
Продолжение табл. 33

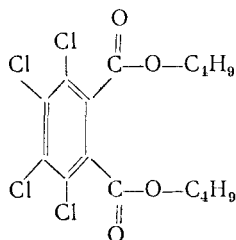
Жидкая фаза <sup>а</sup>	Максимальная температура, °С	Растворитель <sup>б</sup>	Жидкая фаза <sup>а</sup>	Максимальная температура, °С	Растворитель <sup>б</sup>
UCON 50 HB 2000 Polar	200	3&4	Versamid 900 <sup>в</sup> (XXIX)	250	
UCON 50 HB	200	3&4	Xylenyl Phosphate 2,4	174	4
UCON 50 LB 550X	200	3&4	Zonyl E-7 (XXX)	200	4
UCON LB 1715 Non-polar	200	3&4			

<sup>а</sup> Римская цифра в скобках указывает для данного вещества порядковый номер его структурной формулы, приведенной после таблицы.

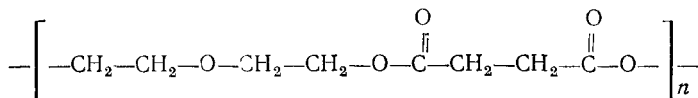
<sup>б</sup> 1 — ацетон; 2 — бензол; 3 — хлороформ; 4 — хлористый метилен; 5 — этилацетат; 6 — метанол; 7 — толуол; 8 — сероуглерод; 9 — вода; h — нагрев.

<sup>в</sup> Смесь бутанола и фенола в соотношении 1:1 или смесь, состоящая из 87% хлороформа и 13% метанола. В присутствии кислорода Versamid нестабилен при высоких температурах.

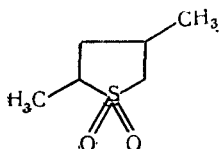




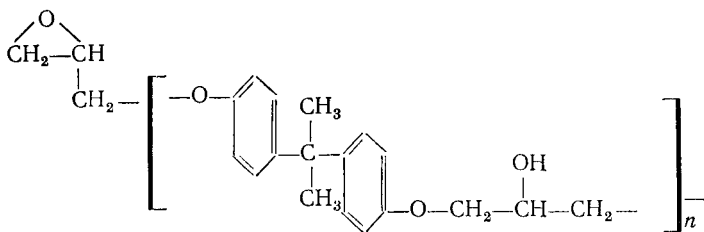
IV Dibutyl Tetrachlorophthalate



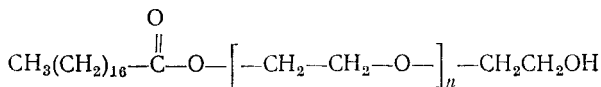
V DEGS



VI Dimethylsulfolane

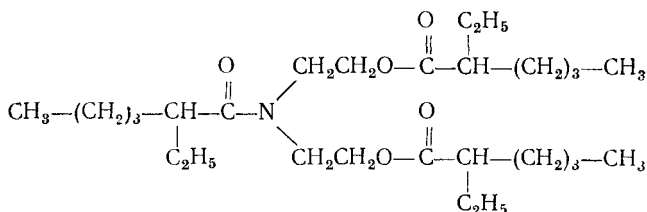


VII EPON 1001

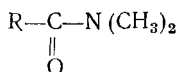


VIII Ethofat

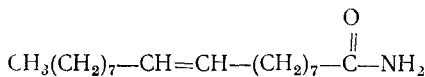




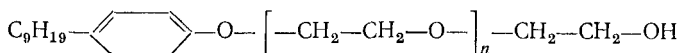
IX Flexol 8N8



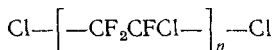
X Hallcomid M18



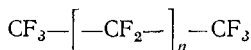
XI Hallcomid M18OL



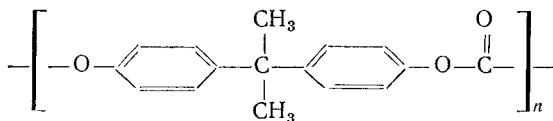
XII IGEPAL



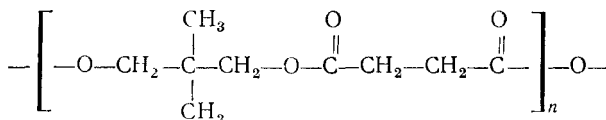
XIII Kel F Grease



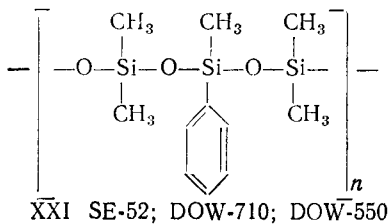
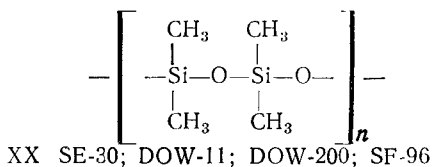
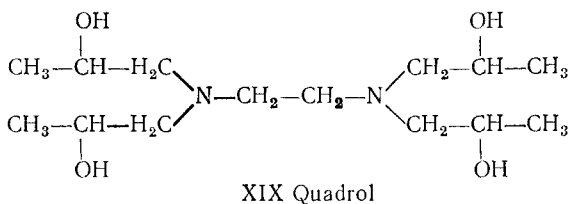
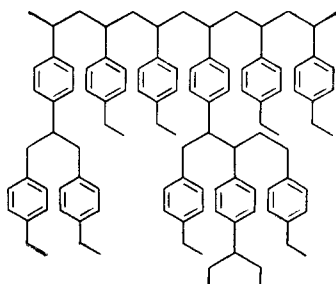
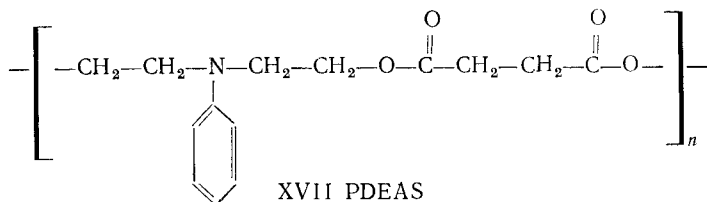
XIV Kel F Oil № 10, № 3

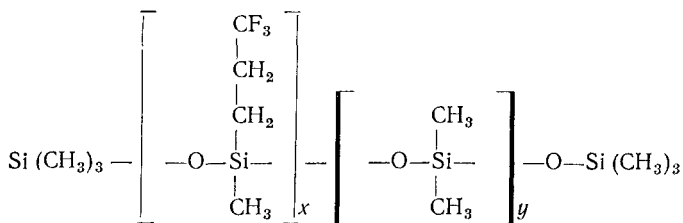


XV Lexan

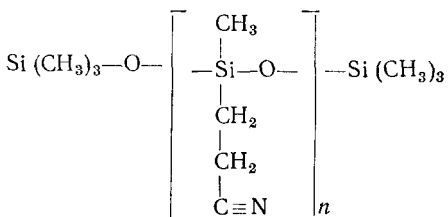


XVI NPGS

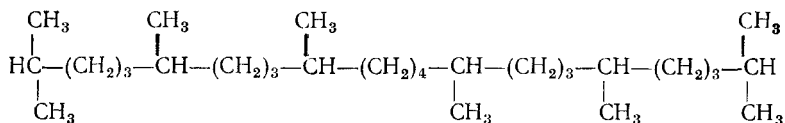




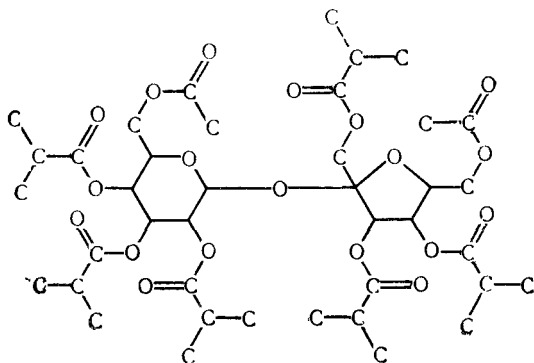
XXII QF-1(FS-1265)



XXIII XF-1150; XE-60; XF-1112; XE-1125



XXIV Squalane



XXV SAIB



## Дополнение редактора

Наряду с жидкими фазами, указанными в книге, следует отметить ряд выпускаемых в Советском Союзе жидких фаз, значительная часть которых не входит в приведенный авторами список.

Жидкая фаза	Максимальная температура, °С	Растворитель <sup>а</sup>	Жидкая фаза	Максимальная температура, °С	Растворитель <sup>а</sup>
Оксидипропионитрил	100	4	Ди-β-цианэтиловый эфир триэтиленгликоля	170	3 и 4
1,2-Ди-β-цианэтоксизтан	120	3 и 4	Ди-β-цианэтиловый эфир пропиленгликоля	190	3 и 4
1,2,3-Три (цианэтоксипропан)	150	3 и 4	трис-β-Цианэтиловый эфир триэтиленгликоля	190	3 и 4
Ди-β-цианэтоксизтиловый эфир	120	3 и 4	Трипропионитрил-амин	80	3 и 4
β-Метокси-β-цианэтоксидиэтиловый эфир	80	3 и 4	Полиэтиленгликоль-адипат	190	3 и 4
β-Этоксиз-β-цианэтоксидиэтиловый эфир	80	3 и 4	Полидиэтиленгликоль-адипат	200	3 и 4
1,2,3,4,5,6-гексакис-(β-Цианэтоксиз)гексан	120	3 и 4	Полиэтиленгликоль-себацинат	190	3 и 4
(β-Морфолин)пропионитрил	70	3 и 4	Полидиэтиленгликоль-себацинат	200	3 и 4
1,1,1-трис-β-Цианэтоксиз)ацетофенон	180	1	Полиэтиленгликоль-сукцинат	190	3 и 4
Полидиэтиленгликоль-сукцинат	200	3 и 4	Полиэтиленгликоль-фталат	190	3 и 4
Полиэтиленгликоль-глутарат	190	3 и 4	Полидиэтиленгликоль-фталат	220	3 и 4
Полидиэтиленгликоль-диглутарат	200	3 и 4	Полипропиленгликоль-адипат	190	3 и 4

<sup>а</sup> Обозначения растворителей см. в табл. 33.

### Д. Методика приготовления аэропака 30

Эта методика обработки была впервые описана для хромсорба W Хорнингом и сотр. (см. [9] к гл. IV).

1. Просеивают твердый носитель, что обеспечивает удаление пыли, образовавшейся за время транспортировки.

2. К 30 г твердого носителя приливают избыток концентрированной соляной кислоты и оставляют на ночь.

3. Проводят 3—4 раза декантацию (каждый раз в течение 1 час).

4. Промывают 8—10 раз деионизированной водой. Декантируют от пыли.

5. Отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром.

6. Промывают избытком метанола.

7. Промывают избытком ацетона.

8. После предварительной сушки на воздухе (30 мин) сушат в термостате при 80—90°.

9. Немедленно силанизируют: к 200 мл 5%-ного раствора диметилдихлорсилана в толуоле добавляют 30 г твердого носителя.

10. Подключают вакуум для удаления воздушных пузырей и воздуха, адсорбированного на поверхности носителя.

11. Отключают вакуум и дают постоять 5 мин.

12. Отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром. (Очень важно не допускать просасывания воздуха через твердый носитель в этот момент!)

13. Промывают 500 мл толуола. Декантируют от пыли.

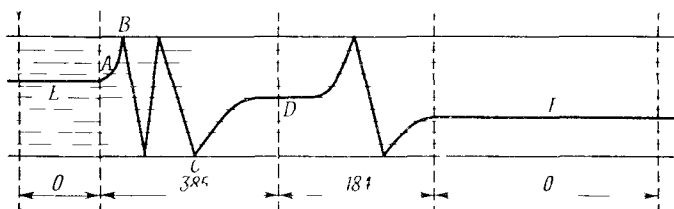
14. Промывают избытком метанола. Декантируют от пыли.

При всех операциях промывки избегают чрезмерного перемешивания или механического взбалтывания, которые могут привести к измельчению хромсорба.

15. Отфильтровывают твердый носитель досуха на воронке, переносят его на фильтровальную бумагу и после предварительной сушки на воздухе помещают в термостат при температуре 80—90°.

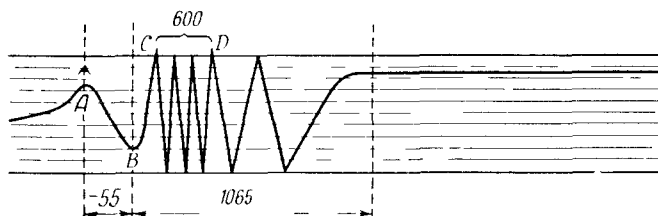
## Е. Как считать показания электромеханического интегратора фирмы «Disc»

1. На основании записи пера самописца определяют требуемый интервал времени и затем переносят его при помощи проекционных линий на диаграммную ленту интегратора.



Р и с 92

Величину, пропорциональную площади пика, соответствующего данному интервалу времени, получают при подсчете горизонтальных линий делений шкалы диаграммной



Р и с 93

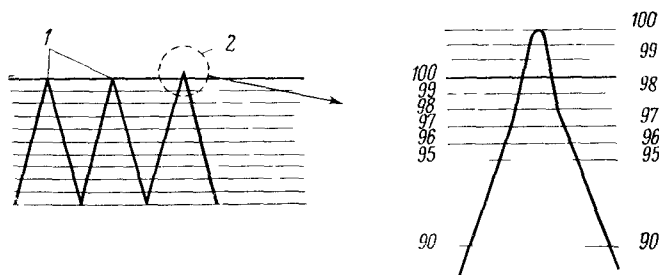
ленты, пересекаемых пером интегратора во время записи. Каждому делению шкалы диаграммной ленты условно приписывается величина, равная 10 импульсам.

Полный ход пера в одну сторону соответствует величине, равной 100. Так, расстояние между двумя «всплесками» C и D на рис. 93 соответствует 600 импульсам (рис. 92—94).

2. При тщательной работе данные записи интегратора могут быть считаны с точностью до единицы. Например, интервал времени, заключенный между точками A и B

(рис. 92), может соответствовать как 35, так и 36. Очевидно, что это не 37 или 34. Когда линия записи подходит близко к делению диаграммной ленты или проходит по нему, возможно точное считывание показаний. Например, интервал времени от *C* до *D* соответствует точно 50.

3. Маленький «всплеск» (см. *C* и *D* на рис. 93) регистрируется для каждого шестого траверса пера интегратора.



Р и с. 94.

1 — «всплесков» нет, 2 — «всплеск»

Величина, заключенная между двумя «всплесками», соответствует 600. «Всплески» позволяют не только ускорить считывание показаний, но записать на единицу длины диаграммной ленты в три раза больше данных.

4. Для достижения максимальной точности необходимо, чтобы «нуль интегратора» \* совпадал с «электрическим нулем». «Нуль интегратора» не обязательно должен совпадать с нулем диаграммной ленты, так как при использовании интегратора запись на диаграммной ленте не имеет количественного значения.

5. В тех случаях, когда поддержание «нуля интегратора» в положении, совпадающем с «электрическим нулем», не является удобным или когда наблюдаются резкие смещения нуля, можно найти поправку (*импульс/мин*) на основании изучения записи пера интегратора в интервале между пи-

\* Интегратор находится в нулевом положении, когда перо неподвижно, т. е. пишет прямую линию (см. *E* и *F* на рис. 92). Перо интегратора редко бывает полностью неподвижным, так как интегратор обычно более чувствителен в нулевом положении, чем самописец.



ками хроматограммы. Произведение этой величины на ширину пика, выраженной в минутах, следует прибавить к площади пика либо вычесть в зависимости от обстоятельств.

6. Отрицательное значение величины интегрирования может быть определено более точно, если установить момент изменения направления пера интегратора (см. *A* и *B* на рис. 93). Это возможно во всех случаях, кроме крайних положений траверса и положения, когда изменение направления пера совпадает по времени с изменением полярности пика.

7. Опустите перпендикуляр из «нулевой» точки либо из точки минимума между двумя неполностью разделенными пиками. Полученная величина площади будет хорошим приближением к действительной величине площади, особенно в том случае, когда пики имеют одинаковую форму.

8. На рис. 94 показано, как нужно считывать показания записи пера интегратора в момент «всплеска». Вплоть до величины, соответствующей 97 импульсам, считывание осуществляется обычным образом. Для диапазона от 97 до 100 импульсов шкала расширена в два раза. Таким образом, один траверс пера интегратора, соответствующий обычно 100 импульсам, в момент «всплеска» будет считываться как равный 98 или 99 импульсам и т. д.

## Ж. Рекомендуемая литература

### *Руководства*

1. Ambrose D., Ambrose B. A., Gas Chromatography, G. Newnes Ltd., London — Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey, 1961.

Компактное, хорошо продуманное руководство для начинающих. Авторы выбрали существенные особенности различных методов и обсудили их на материале, доступном для понимания. В конце каждой главы помещена литература, рекомендуемая для дальнейшего чтения.

2. В а у е г Е., Gas Chromatography, Elsevier, Amsterdam, New York, 1961. [Есть русский перевод первого издания: Б а й е р Э., Хроматография газов, ИЛ, М., 1961.]

Очень полезное лабораторное руководство. В этой книге хорошо изложены история, теоретические основы и практические аспекты хроматографии. Весьма полный охват различных вопросов, однако в слишком сжатой форме.

3. Dal Noga re S., Juvet R. S., Gas Liquid Chromatography, Theory and Practice, Interscience, J. Wiley and Sons, New York, 1962. [Есть русский перевод книги: Нога ре С., Джувет Р. С., Газо-жидкостная хроматография, Теория и практика, изд-во «Недра», Л., 1966.]

Книга предназначена в первую очередь для опытных хроматографистов. Хорошо освещены теория и практическое применение метода; книга может служить справочным пособием.

4. Heftman E. (ed.), Chromatography, Reinhold, New York, 1961; Second edition, 1966.

Научный сборник, посвященный теории, методам и практическим приложениям хроматографии. Написан 35 авторами и является ценным справочным пособием для технологов, студентов старших курсов и научных работников.

5. Keulemans A. I. M., Gas Chromatography, Reinhold, New York, 1957; Second edition, 1959. [Есть русский перевод первого издания: Кейлеманс А., Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.]

Книга написана хорошим, доступным языком. Материал изложен четко и логично и разбит на отдельные разделы, облегчающие пользование книгой. Образцовое справочное руководство.

6. Littlewood A. B., Gas Chromatography — Principles, Techniques, and Applications, Academic Press, New York, 1962.

Рассмотрены все аспекты газовой хроматографии.

7. Phillips C. S. G., Gas Chromatography, Academic Press, New York, 1956. [Есть русский перевод книги: Филлипс К., Хроматография газов, ИЛ, М., 1958.]

Одна из первых работ в этой области; назначением этой книги являлось дать широкий обзор, посвященный работам по газовой хроматографии.

8. Purcell H., Gas Chromatography, J. Wiley and Sons, New York, 1962.

Практические и теоретические аспекты газовой хроматографии рассмотрены в тесной связи друг с другом. В книге содержится ряд оригинальных идей и практических рекомендаций и изложена современная теория.

9. Burchfield H. P., Storrs E. E., Biochemical Applications of Gas Chromatography, Academic Press, New York, 1962. [Есть русский перевод книги: Берчфилд Г., Сторрс Э., Газовая хроматография в биохимии, изд-во «Мир», М., 1964.]

Материал книги охватывает теорию метода и широкое применение газовой хроматографии при решении биохимических задач. Рассматривается анализ природных масел, пищевых продуктов, аминокислот, углеводов, пестицидов, загрязнений в воздухе и применение газовой хроматографии в клинической химии и нефтехимии. В конце книги приведены как указатель для обозначений различных методов и стационарных фаз, так и авторский и предметный указатели. Очень хорошая и полезная книга по прикладной газовой хроматографии.

10. Compilation of Gas Chromatography Data, ASTM Special Technical Publication, № 343, 1963.

Рассмотрены жидкие фазы, твердые носители, рабочие температуры и относительные времена удерживания для более чем 2000 органических веществ. Имеется подробный предметный указатель.

11. Jeffrey P. G., Kipping P. J., *Gas Analysis by Gas Chromatography*, McMillan Co., New York, 1964.

Рассматриваются методики ввода газовых проб, выбор необходимой колонки и типы детекторов, применяемых для анализа газов. Предлагаются методы определения обычных газов, в том числе газов, содержащихся в жидких и твердых пробах.

12. Wotiz H. H., Clark S. J., *Gas Chromatography in the Analysis of Steroid Hormones*, Plenum Press, New York, 1966.

Рассматриваются проблемы разделения стероидов, лабораторные методики, лично проверенные авторами; приведена обширная библиография.

13. Szuman ski H. A., *Biomedical Applications of Gas Chromatography*, Plenum Press, 1964.

Сборник докладов по применению газовой хроматографии для анализа аминов, алкалоидов, аминокислот, стероидов, желчных кислот, углеводов, ароматических кислот мочи, жирных кислот и их производных, а также для определения летучих органических анестезирующих веществ. Приведены ссылки на литературу, таблицы значений времени удерживания, хроматограммы.

14. Lipsett M. B., *Gas Chromatography of Steroids in Biological Fluids*, Plenum Press, New York, 1965.

Представлены методы, использовавшиеся (в 1965 г.) для газохроматографического определения кетостероидов, кортикоидов, эстрогенов и производных прогестерона. Труды комиссии по применению газо-жидкостной хроматографии (Arlie House, Warrenton, Virginia, February 25—27, 1965) для определения стероидов в биологических жидкостях.

15. E t t r e L. S., *Open Tubular Columns in Gas Chromatography*, Plenum Press, New York, 1965.

В книге содержится обширная библиография, включающая работы, опубликованные до середины 1964 г. Включены вопросы теории работы и приготовления капиллярных незаполненных колонок, так же как и информация по вводу пробы, практическим приложениям этих колонок и некоторым специальным методикам.

16. McR e u n o l d s W. O., *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill, 1966.

Приведены индексы Ковача и удерживаемые объемы для 79 жидких фаз, рассчитанные при двух температурах для более чем 300 органических соединений. Книга является прекрасным справочным руководством для лабораторий, которые занимаются анализами различных смесей.

17. P e s s o k R. L., *Principles and Practice of Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1961.

Сборник лекций по основным принципам распределительной хроматографии, рассмотренным с нематематической точки зрения. Изложены вопросы выбора необходимой колонки, ввода пробы и методики работы.

18. Dimick K. P., G. C. Preparative Separations, Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1966.

Сборник хроматограмм, приведенных в соответствии с используемыми жидкими фазами. Включено краткое обсуждение параметров, влияющих на разделение в препаративной газовой хроматографии.

19. Gordon A. H., Eastoe J. E., Practical Chromatographic Techniques, George Newnes, London, 1964.

Книга предназначена для начинающих. Рассмотрены основы теории и практических методов, используемых в бумажной, адсорбционной, ионообменной и тонкослойной хроматографии.

20. Lederer E., Lederer M., Chromatography; a review of principles and applications, Elsevier, Amsterdam, 1955.

Обзор хроматографических методов, разработанных в течение 10—12 лет к моменту выпуска книги, в том числе методов, включающих адсорбционную, ионообменную и распределительную хроматографию.

21. Szumanski H. A. (ed.), Lectures on Gas Chromatography 1962, Plenum Press, New York, 1963.

Книга составлена на основе лекций, прочитанных на заседаниях четвертого ежегодного собрания общества по газовой хроматографии (the Fourth Annual Gas Chromatography Institute, April 23—26, 1962, at Canisius College, Buffalo, New York).

В книге изложена теория газовой хроматографии, рассмотрены методы ввода проб и детекторы; кроме того, включено обсуждение газовой хроматографии с программированием температуры.

22. Szumanski H. A., Mattick L. R. (ed.), Lectures on Gas Chromatography — 1964; Agricultural and Biological Applications, Plenum Press, New York, 1965.

Сборник лекций по различным вопросам, охватывающим как теорию, так и практику применения газовой хроматографии в сельском хозяйстве и биохимии. В книге рассмотрены методы определения пестицидов, лекарств, газов, растворенных в крови, и летучих веществ, выделяющихся из плодов растений.

23. Singer A. V., Guide to Gas Chromatography Literature, Plenum Press, New York, 1964.

Имеется более 7500 ссылок на литературу, опубликованную до конца 1963 г. Приведены полный авторский и предметный указатели.

### *Труды симпозиумов*

1. Vapour Phase Chromatography, ed. by D. H. Desty, Butterworths, London, 1957.

2. Gas Chromatography (1957 International Symposium), ed. by Vincent J. Coates, et al., Academic Press, New York, 1958.

3. Gas Chromatography 1958, ed. by D. H. Desty, Butterworths, London, 1958. (Есть русский перевод: «Газовая хроматография», Сборник докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме)

и конференций по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке, ИЛ, М., 1961.)

4. Gas Chromatography (1959 International Symposium), ed. by H. J. Noebels, et. al., Academic Press, New York, 1961.

5. Gas Chromatography 1960, ed. by R. P. W. Scott, Butterworths, Washington, 1960. (Есть русский перевод: «Газовая хроматография», Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, изд-во «Мир», 1964.)

6. Gas Chromatography (1961 International Symposium), ed. by N. Brenner, et. al., Academic Press, New York, 1962.

7. Gas Chromatography 1962, ed. by M. Van Swaay, Butterworths, Washington, 1963.

8. Gas Chromatography (1963 International Symposium), ed. by L. Fowler, Academic Press, New York, 1963.

9. Gas Chromatography 1964, Reprints of papers, ed. by A. Goldup, Institute of Petroleum, London, 1964.

10. Advances in Gas Chromatography 1965, ed. by A. Zlatkis and L. S. Ettre, Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill., 1966.

11. Gas Chromatography 1966, Reprints of papers, ed. by A. B. Littlewood, Institute of Petroleum, London, 1966.

#### *Сборник рефератов по газовой хроматографии*

1. Gas Chromatography Abstracts 1958, ed. by C. E. H. Knapman, Butterworths, London, 1960.

2. Gas Chromatography Abstracts 1959, ed. by C. E. H. Knapman, Butterworths, London, 1960.

3. Gas Chromatography Abstracts 1960, ed. by C. E. H. Knapman, Butterworths, Washington, D. C., 1961.

4. Gas Chromatography Abstracts 1961, ed. by C. E. H. Knapman, Butterworths, Washington, D. C., 1962.

5. Gas Chromatography Abstracts 1962, ed. by C. E. H. Knapman, Butterworths, Washington, D. C., 1963.

6. Gas Chromatography Abstracts 1963, ed. by C. E. H. Knapman, Institute of Petroleum, London, 1964.

7. Gas Chromatography Abstracts 1964, ed. by C. E. H. Knapman, Institute of Petroleum, London, 1965.

8. Gas Chromatography Abstracts 1965, ed. by C. E. H. Knapman, Institute of Petroleum, London, 1966.

9. Gas Chromatography Abstracts 1966, ed. by C. E. H. Knapman, Institute of Petroleum, London, 1967.

Собрание этих рефератов представляет собой компактный источник ценной информации. В книгах приведен подробный предметный и авторский указатели.

#### *Периодическая литература*

1. Journal of Chromatography, International Journal on Chromatography, Electrophoresis and Related Methods. (Text in English, French and German.) 1958, monthly. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

2. Journal of Gas Chromatography. International Journal devoted exclusively to various phases of gas chromatography. 1963, monthly. Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill.

3. Separation Science. Interdisciplinary Journal of Methods and Underlying Processes. 1966, irregular. Marcel Dekker, Inc., N. Y.

4. Analytical Chemistry. International journal devoted to analytical techniques in chemistry. Monthly. American Chemical Society.

### *Служба реферирования по газовой хроматографии*

G. C. Abstract Service, Preston Technical Abstract Co., 1718 Sherman Avenue, Evanston, Illinois 6021.

Реферирование производится специалистами-химиками по 400 журналам. В неделю выпускается от 30 до 40 сборников рефератов. Эти сборники являются наиболее полным источником всеобъемлющей информации. Рефераты выпускаются на перфокартах размером 12,5 см × 20 см с соответствующими кодом и перфорациями.

### **Дополнение редактора**

#### **Литература по газовой хроматографии на русском языке**

1. Туркельтауб Н. М., Хроматографические газоанализаторы, М., ГОСИНТИ, 1959.
2. Газовая хроматография, М., изд-во АН СССР, 1960.
3. Газовая хроматография. Библиографический указатель отечественной и зарубежной литературы (1952—1960). Составитель Литвинова Э. М., М., изд-во АН СССР, 1962.
4. Хроматография, ее теория и применение. Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, М., изд-во АН СССР, 1960.
5. Газовая хроматография, сборник статей, М., ГОСИНТИ, 1960.
6. Газовая хроматография, М., ИЛ, 1961.
7. Газо-жидкостная хроматография, М., НИИТЭХИМ, 1961.
8. Успехи и достижения газовой хроматографии, М., Гостоптехиздат, 1961.
9. Газовая хроматография, сборник статей, М., ГОСИНТИ, 1961.
10. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., Гостоптехиздат, 1962.
11. Спиридонов А. Ф., Зарубежные хроматографы, М., ГОСИНТИ, 1962.
12. Газовая хроматография, сборник статей, М., ГОСИНТИ, 1962.
13. Газовая хроматография в 1961 году, М., Гостоптехиздат, 1963.
14. Газо-жидкостная хроматография, М., НИИТЭХИМ, 1963.
15. Лабораторные хроматографы (обзор), составитель М. И. Богдановский, М., ЦИНТИЭЛЕКТРОПРОМ, 1963.
16. Шай Г., Теоретические основы хроматографии газов, М., ИЛ, 1963.
17. Газовая хроматография, сборник статей, вып. I, М., НИИТЭХИМ, 1964.
18. Газовая хроматография, М., изд-во «Мир», 1964.

19. Молекулярная хроматография, М., изд-во «Наука», 1964.
20. Шингляр М., Газовая хроматография в практике, М., изд-во «Химия», 1964.
21. Газовая хроматография, сборник статей, вып. II, НИИТЭХИМ, 1965.
22. Газовая хроматография, сборник статей, вып. III, М., НИИТЭХИМ, 1965.
23. Газовая хроматография, сборник статей, вып. IV, М., НИИТЭХИМ, 1966.
24. Газовая хроматография, сборник статей, вып. V, М., НИИТЭХИМ, 1966.
25. Газовая хроматография, сборник статей, вып. VI, М., НИИТЭХИМ, 1967.
26. Газовая хроматография, сборник статей, вып. VII, М., НИИТЭХИМ, 1967.
27. Газовая хроматография, сборник статей, вып. VIII, М., НИИТЭХИМ, 1968.
28. Березкин В. Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, М., изд-во «Наука», 1966.
29. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, М., изд-во «Химия», 1967.
30. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газоадсорбционная хроматография, М., изд-во «Наука», 1967.
31. Набивач В. М., Даль В. И., Газовая хроматография коксохимических продуктов, Киев, изд-во «Техника», 1967.
32. Алексеева К. В., Березкин В. Г., Волков С. А., Растьянников Е. Г., Получение чистых веществ методом препаративной газовой хроматографии, М., ЦНИИТЭНефтехим, 1967.
33. Курко В. И., Газохроматографический анализ пищевых продуктов, М., изд-во «Пищевая промышленность», 1965.
34. Вяхирев Д. А., Шущунова А. Ф., Руководство к лабораторным работам по газовой хроматографии, Волго-вятское книжное изд-во, Горький, 1967.
35. Мошьер Р., Сиверс Р., Газовая хроматография хелатов металлов, изд-во «Мир», 1967.
36. Белецкая С. Н., Сырова Г. М., Газо-жидкостная хроматография и ее применение для анализа фракций нефтей и битумов. Обзор № 3 (серия: изучение вещественного состава минерального сырья и технология обогащения руд), М., ОНТИ — ВИЭМС, 1967.
37. Айвазов Б. В., Практическое руководство по хроматографии, М., изд-во «Высшая школа», 1968.
38. Безус А. Г., Гаврилова Т. Б., Давыдов В. Я., Джигит О. М., Древинг В. П., Журавлев Л. Т., Ковалева Н. В., Красильников К. Г., Лыгин В. И., Муттик Г. Г., Никитин Ю. С., Петрова Р. С., Шикалова И. В., Шербакова К. Д., Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии, М., МГУ, 1968.
39. Харрис В., Хабгуд Г., Газовая хроматография с программированием температуры, изд-во «Мир», 1968.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Из предисловия авторов . . . . .	7
I. Введение . . . . .	9
А. Определение понятия газовой хроматографии . . . . .	9
Б. История развития метода хроматографии . . . . .	9
В. Аппаратура . . . . .	10
Г. Содержание метода . . . . .	10
Д. Запись показаний хроматографа . . . . .	12
Е. Характеристики метода газовой хроматографии . . . . .	12
1. Скорость процесса . . . . .	13
2. Разделение . . . . .	13
3. Качественный анализ . . . . .	13
4. Количественный анализ . . . . .	14
5. Чувствительность метода газовой хроматографии . . . . .	14
Ж. Применение газовой хроматографии . . . . .	15
1. Анализ соединений . . . . .	15
2. Определение физических свойств . . . . .	15
3. Препаративное получение веществ . . . . .	16
II. Хроматограф . . . . .	17
А. Газ-носитель . . . . .	17
Б. Ввод пробы . . . . .	18
В. Колонка . . . . .	20
Г. Твердый носитель . . . . .	22
Д. Неподвижная фаза . . . . .	22
Е. Температура . . . . .	23
1. Температура испарителя . . . . .	23
2. Температура колонки . . . . .	24
3. Температура детектора . . . . .	24
Ж. Детекторы . . . . .	24
З. Самописец . . . . .	26
III. Теория метода . . . . .	28
А. Введение . . . . .	28
Б. Эффективность колонки . . . . .	29
1. Теория скоростей . . . . .	31



2. Вихревая диффузия . . . . .	33
3. Молекулярная диффузия . . . . .	34
4. Сопротивление массопередаче . . . . .	35
5. Выводы . . . . .	36
В. Селективность фазы . . . . .	37
1. Силы взаимодействия и коэффициент распределения . . . . .	38
2. Эффективность жидкой фазы и температура . . . . .	39
3. Разделение . . . . .	40
4. Число тарелок, необходимое для достижения требуемого разделения . . . . .	41
Дополнение редактора к главе III . . . . .	43
IV. Хроматографические колонки . . . . .	49
А. Введение . . . . .	49
Б. Неподвижная жидкая фаза . . . . .	50
1. Свойства идеальной жидкой фазы . . . . .	50
2. Выбор жидкой фазы . . . . .	50
3. «Суперселективные» жидкие фазы . . . . .	54
4. Особые случаи хроматографического разделения . . . . .	56
В. Твердые носители . . . . .	56
1. Свойства твердых носителей . . . . .	56
2. Влияние поверхности твердого носителя . . . . .	65
3. Размер частиц . . . . .	67
Г. Содержание неподвижной фазы . . . . .	67
Д. Температура колонки . . . . .	70
V. Детекторы . . . . .	72
А. Введение . . . . .	72
Б. Характеристики детектора . . . . .	76
1. Чувствительность . . . . .	77
2. Уровень шумов . . . . .	77
3. Линейный диапазон . . . . .	79
4. Сигнал . . . . .	80
В. Детектор по теплопроводности (катарометр) . . . . .	81
1. Принцип действия . . . . .	81
2. Чувствительные элементы детектора по теплопроводности . . . . .	83
3. Электрическая схема . . . . .	85
4. Факторы, влияющие на чувствительность . . . . .	86
5. Рекомендации по работе с детекторами по теплопроводности . . . . .	87
Г. Ионизационные детекторы . . . . .	89
1. Общий принцип работы . . . . .	89
2. Пламенно-ионизационный детектор . . . . .	90
3. Детектор по электронному захвату . . . . .	94
4. Гелиевый детектор . . . . .	96
5. Фосфорный детектор . . . . .	98
6. Детектор по сечению ионизации . . . . .	100
Д. Детектор по плотности . . . . .	102
Дополнение редактора к главе V. . . . .	108

VI. Качественный анализ . . . . .	120
А. Введение . . . . .	120
Б. Хроматографическая идентификация . . . . .	120
1. Величины удерживания . . . . .	120
2. Идентификация по логарифмическим зависимостям, существующим для гомологических рядов . . . . .	124
3. Индекс удерживания $I$ . . . . .	126
4. Идентификация по относительной чувствительности детекторов (параллельное включение двух детекторов) . . . . .	126
В. Идентификация продуктов хроматографического разделения нехроматографическими методами . . . . .	127
1. Классические методы качественного химического микроанализа . . . . .	127
2. Идентификация по производным, полученным из продуктов хроматографического разделения . . . . .	128
3. Идентификация другими физико-химическими методами . . . . .	128
VII. Количественный анализ . . . . .	131
А. Возможные источники ошибок . . . . .	131
1. Методика ввода пробы . . . . .	131
2. Адсорбция или разложение пробы . . . . .	132
3. Детектор . . . . .	132
4. Самописец . . . . .	133
5. Метод интегрирования . . . . .	133
6. Расчеты . . . . .	133
Б. Расчеты . . . . .	133
1. Нормировка площадей . . . . .	133
2. Поправочные коэффициенты . . . . .	134
3. Абсолютная калибровка . . . . .	141
4. Внутренняя стандартизация . . . . .	142
В. Интегрирование . . . . .	143
1. Планиметрирование . . . . .	145
2. Высота, умноженная на ширину пика на половине его высоты . . . . .	145
3. Расчет по площади треугольника . . . . .	146
4. Вырезывание и взвешивание пиков . . . . .	146
5. Электромеханический интегратор фирмы «Disc» . . . . .	147
6. Электронный цифровой интегратор . . . . .	147
Г. Статистическая обработка данных . . . . .	152
1. Точность и воспроизводимость . . . . .	152
2. Ошибки . . . . .	153
3. Средняя величина и стандартное отклонение . . . . .	154
Дополнение редактора к главе VII . . . . .	159
VIII. Интерпретация хроматограмм . . . . .	166
IX. Программирование температуры . . . . .	184
А. Введение . . . . . ; . . . . .	184

Б. Требования к газовой хроматографии с программированием температуры . . . . .	187
1. Отдельные нагреватели . . . . .	188
2. Программатор . . . . .	189
3. Термостат колонок с небольшой массой . . . . .	190
4. Неподвижная фаза . . . . .	190
5. Регулятор расхода . . . . .	193
6. Чистый сухой газ-носитель . . . . .	194
В. Вязкость жидкой фазы. Возможность использования колонки при низких температурах . . . . .	194
Г. Элементарная теория газовой хроматографии с программированием температуры . . . . .	195
Д. Применение газовой хроматографии с программированием температуры . . . . .	197
1. Пробы с широким диапазоном температур кипения компонентов. . . . .	197
2. Сложные природные продукты . . . . .	198
3. Применение программирования температуры в препаративной хроматографии . . . . .	199
4. Газоадсорбционная хроматография . . . . .	199
5. Определение микропримесей . . . . .	201
Е. Качественный анализ . . . . .	201
Ж. Количественный анализ . . . . .	203
Х. Обслуживание приборов . . . . .	206
А. Введение . . . . .	206
Б. Основные рекомендации по обслуживанию прибора . . . . .	206
1. Необходимые инструменты и оборудование . . . . .	206
2. Общее устранение неисправностей . . . . .	206
3. Самописец хроматографа . . . . .	207
4. Системы регулирования и программирования температуры . . . . .	209
5. Детектор по теплопроводности . . . . .	210
6. Ионизационный детектор . . . . .	212
XI. Некоторые аспекты хроматографии . . . . .	217
Капиллярные колонки . . . . .	217
Применение капиллярной хроматографии . . . . .	219
Препаративная газовая хроматография . . . . .	220
Производительность в препаративной хроматографии . . . . .	221
Система колонок . . . . .	223
Примеры применения . . . . .	224
Газоадсорбционная хроматография . . . . .	226
Порapak . . . . .	228
Пиролитическая газовая хроматография . . . . .	233
XII. Лабораторные работы . . . . .	235
Лабораторная работа № 1. Определение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) . . . . .	235

Лабораторная работа № 2. Качественный и количественный анализ . . . . .	236
Лабораторная работа № 3. Анализ с программированием температуры . . . . .	237
Лабораторная работа № 4. Измерение площадей пиков	238
Лабораторная работа № 5. Время удерживания для членов гомологических рядов . . . . .	241
Лабораторная работа № 6. Влияние методики ввода пробы на точность результатов опыта . . . . .	243
Лабораторная работа № 7. Определение этанола в воде методом внутреннего стандарта . . . . .	244
Приложение . . . . .	246
А. Обращение с шприцами при вводе проб . . . . .	246
1. Методика ввода пробы . . . . .	247
2. Методика очистки шприца . . . . .	247
Б. Измерение скорости потока . . . . .	247
В. Приготовление колонок . . . . .	248
1. Метод вращающегося испарителя . . . . .	248
2. Метод нанесения фазы в чашке . . . . .	248
3. Нанесение фазы с помощью воронки . . . . .	249
4. Заполнение колонок . . . . .	250
5. Кондиционирование колонки . . . . .	251
Г. Растворители и максимально допустимые температуры для жидких фаз . . . . .	251
Дополнение редактора . . . . .	262
Д. Методика приготовления аэропака 30 . . . . .	263
Е. Как считать показания электромеханического интегратора фирмы «Disc» . . . . .	264
Ж. Рекомендуемая литература . . . . .	266
Дополнение редактора. Литература по газовой хроматографии на русском языке . . . . .	271

Г. МАК-НЕЙР, Э. БОНЕЛЛИ

**Введение в газовую хроматографию**

Редактор *И. С. Беленькая*  
Художник *Ж. Г. Поладян*  
Художественный редактор *Р. В. Свирин*  
Технический редактор *Н. Д. Толстякова*  
Корректор *И. П. Максимова*

Сдано в производство 26/VIII-69 г.

Подписано к печати 5/1-70 г.

Бумага № 1. 84×108  $\frac{1}{32}$ —4,38 б. л.

Усл. печ. л. 14,70

Уч.-изд. л. 14,55. Изд. № 3/5025

Цена 1 р. 20 к. Зак. 546.

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

---

Яр славский полиграфкомбинат Главполиграфпро-  
ма Комитета по печати при Совете Министров СССР.  
Ярославль, ул. Свободы, 97.