

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Газохроматографические измерения

Методическое пособие

Издательство «Универс-групп»
2004

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Газохроматографические измерения: Методическое пособие / Состав. Ю.И. Арутюнов, И.А. Платонов - Самара: Изд-во «Универс-групп», 2004. - 60 с.

В методическом пособии на основе современных представлений о метрологии при выполнении измерений в химическом анализе приведены примеры построения градуировочной характеристики хроматографа с использованием статистических приемов проверки гипотез об однородности выборки и об адекватности линейной функции. Дана оценка случайной и систематической составляющих погрешности измерения концентрации. Приведены необходимые дополнения к описаниям лабораторных работ учебного пособия «Практикум по газовой хроматографии». Самара: Самарский Университет, 1999. 160 с., а также примеры решения задач с кратким теоретическим введением по хроматографическим измерениям в качественном и количественном газохроматографическом анализе.

Пособие предназначено для студентов химического факультета, специализирующихся в области газовой хроматографии, физической и аналитической химии, оно может быть полезно аспирантам, научным сотрудникам, инженерам исследовательских и аналитических лабораторий, использующих в своей работе газовую хроматографию.

Составители: доц. Ю. И. Арутюнов, доц. И. А. Платонов
Рецензент проф. А. В. Буланова

Пособие подготовлено в рамках Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № ИО 588)

© Ю.И. Арутюнов, И.А. Платонов,
составление, 2004

ВВЕДЕНИЕ

Газохроматографические измерения основаны на использовании различных приемов и методов качественной и количественной интерпретации хроматографических сигналов, получаемых в результате хроматографического анализа.

Газохроматографический анализ с позиций метрологии – измерение химического состава вещества, причем это измерение является косвенным, так как определяется не число частиц того или иного вида, а некие физические величины или параметры, пропорциональные массе. Хроматографы, выпускаемые приборостроительными заводами, не являются средством измерения. Измерительным прибором хроматограф становится только тогда, когда в нем используется конкретная методика выполнения хроматографических измерений (МВХИ), в которой нормируется погрешность измерения хроматографических сигналов на выходе прибора и анализируемых компонентов пробы на входе. Необходимым условием обеспечения единства и достоверности газохроматографических измерений является метрологическая аттестация МВХИ.

Метрологическая аттестация МВХИ – это исследование, направленное на определение такой процедуры, условий и режимов выполнения всех стадий анализа, которые обеспечивают минимальные погрешности, априорную оценку значений этих погрешностей и оформление документа с указанием полученных результатов. Основная цель аттестации – подтверждение возможности измерений по рассматриваемой МВХИ с погрешностью, не превышающей указанную.

В международном стандарте (ГОСТ Р ИСО 5725) для описания точности метода измерений используют два термина: «правильность» и «прецизионность». Термин «правильность» характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа результатов измерений к истинному или принятому опорному значению (систематические составляющие погрешности); термин «прецизионность» – степень близости результатов измерений друг к другу (случайные составляющие погрешности).

Настоящее пособие состоит из четырех разделов. Первый раздел посвящен градуировке хроматографа, которую проводили на примере анализа шести аттестованных поверочных смесей пропана в азоте. По результатам анализа поверочных смесей проведена статистическая обработка полученных данных. Второй раздел включает примеры определения систематических погрешностей измерения концентрации пропана методом совокупных измерений. Третий содержит дополнения к описаниям лабораторных работ по газовой хроматографии, описанных в учебном пособии «Практикум по газовой хроматографии». Самара: Самарский университет, 1999. 160 с. Четвертый раздел посвящен рассмотрению примеров решения различных задач по газохроматографическим измерениям.

1. ГРАДУИРОВКА ХРОМАТОГРАФА

Градуировка является одним из важных и ответственных этапов метрологического обеспечения хроматографических измерений. Хроматографический прибор является индивидуальной градуируемой измерительной системой, которая подлежит градуировке по реально измеряемым веществам с учетом специфики решаемой аналитической задачи. Целью градуировки является получение аналитической зависимости между концентрацией определяемого вещества и выходным сигналом хроматографа.

В качестве средств градуировки используют аттестованные градуировочные смеси, приготовление и аттестация которых выполняется специальными организациями на уровне стандартных образцов или самими аналитиками, проводящими градуировку. Смеси готовят на основе химических реактивов либо стандартных образцов. Необходимым условием обеспечения точности градуировки является наличие нормативно-технической документации на используемые вещества. Для градуировки в общем случае необходимо приготовить набор смесей, равномерно распределенных по диапазону концентраций, на который предназначена разрабатываемая методика. Выбор количества смесей и номинальных значений концентраций каждой из них зависит от конкретной аналитической задачи. При выполнении процедуры градуировки каждую аттестованную градуировочную смесь несколько раз вводят в хроматограф и измеряют значение выходного сигнала, предусмотренное алгоритмом расчета. Полученные совокупности пар значений входного (C_i) и выходного (y_i) сигналов используют для нахождения градуировочной характеристики ГрХ и оценки погрешности градуировки.

Построение ГрХ хроматографа для анализируемых компонентов пробы широко применяется в различных методах количественной обработки хроматограмм, включая как абсолютную градуировку, так и методы внутреннего стандарта, стандартных добавок и другие методы. Каждый из этих методов обладает определенной спецификой требований, предъявляемых к разделению определяемых компонентов, стабильности условий анализа, подготовке пробы перед вводом в хроматограф. Качественный состав анализируемой пробы также влияет на точность анализа, выполняемого с применением разных методов расчета. Объективный ответ на вопрос о надежности того или иного метода анализа может дать лишь статистическая обработка экспериментального материала. Статистика позволяет выделить и количественно оценить величину вклада в суммарную погрешность измерения основных операций и стадий хроматографического анализа (отбор и подготовка пробы, ввод пробы и процесс хроматографирования, детектирование и получение аналогового сигнала, преобразование его в цифровую величину, определение градуировочных коэффициентов и т.д.).

В хроматографии полагают, что сигнал прямо пропорционален измеряемой концентрации, т.е. ГрХ – это прямая линия, проходящая через на-

чало координат: $y_i = b'_i \cdot C_i$. На этом предположении основаны методы внутренней нормализации, внутреннего и двойного внутреннего стандартов, стандартной добавки, абсолютной градуировки и др. Логической основой такого допущения является мысль о том, что отсутствие концентрации означает отсутствие сигнала, так как высота или площадь пика отсчитывается от нулевой линии между пиками, которая соответствует записи результата «холостого» опыта.

В действительности при наличии систематических составляющих погрешности измерения ГрХ не проходит через ноль, а описывается уравнением:

$$y_i = a_i + b_i \cdot C_i, \quad (1)$$

где a_i , b_i и b'_i - константы корреляционных уравнений.

Градуировку хроматографа представляют в виде формулы, графика или таблицы. Чаще всего для построения ГрХ используют метод наименьших квадратов МНК, позволяющий оценить как адекватность линейной зависимости ГрХ по критерию Фишера, так и дисперсии выходных сигналов (y_i) во всем диапазоне градуировки. Эти дисперсии должны быть однородны, т.е. распределены нормально и должны принадлежать одной генеральной совокупности. Проверку этого условия выполняют по критерию Бартлетта с использованием χ^2 (хи-квадрат) – распределения. Если диапазон градуировки $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}} \geq 10,0$, то однородность для абсолютных дисперсий может нарушаться. В этом случае присваивают различные веса измерениям, выполненным при различных концентрациях, и проверяют однородность взвешенных дисперсий. Взвешенные дисперсии применяют, если погрешность аттестации градуировочных смесей при различных концентрациях различна. В большинстве случаев при использовании детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора однородными оказываются относительные дисперсии. При этом вес i -го измерения $P_i = S_x^{-2} / \bar{S}_x^{-2}$ - обратно пропорционален квадрату относительной дисперсии.

Применение МНК с соответствующей весовой функцией обеспечивает корректную оценку погрешности градуировки и погрешности определения концентрации по измеренному хроматографическому сигналу.

Для нелинейных ГрХ, характерных для некоторых детекторов (детектор электронного захвата, пламенно-фотометрический детектор, фотоионизационный детектор и др.), подбирают линеаризирующее преобразование и применяют МНК к преобразованным сигналам.

В таблице 1 приведены результаты хроматографического анализа $m=6$ поверочных газовых смесей (ПГС) пропана в азоте с концентрациями пропана от 0,5 до 6,0 % об. Количество смесей $m = 6$. Эксперимент проводили на хроматографе Цвет 500 с пламенно-ионизационным детектором. Объем вводимой пробы краном-дозатором составлял 0,125 см³. площади хромато-

графических пиков (Q_i) измеряли с помощью системы автоматизации анализа САА-06. Каждую смесь хроматографировали не менее $n \geq 5$ раз. Входные сигналы (C_i – концентрация пропана, % об.) и выходные – (Q_i – площадь хроматографического пика, мВ·с) статистически обрабатывали по методикам, описанным в работах [1,2].

Таблица 1

Результаты хроматографирования ПГС пропана

№ п/п	C_i , % об.	Q_i , мВ·с	$\bar{Q}_i = \frac{\sum^n Q_i}{n}$	$(Q_i - \bar{Q}_i)^2$	C_i^2	$C_i \cdot \bar{Q}_i$	S_{x_i}	$S_{\bar{x}_i}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	0,5±0,04	1286 1324 1281 1287 1317 $\sum^n = 6495$	1299	169 625 324 144 324 $\sum^n = 1586$	0,25	649,5	19,91	8,91
2.	1,0±0,08	3465 3429 3456 3404 3452 $\sum^n = 17206$	3441	576 144 225 1369 121 $\sum^n = 2435$	1,00	3441	24,67	11,03
3.	2,0±0,16	7585 7524 7537 7676 7628 $\sum^n = 37950$	7590	25 4356 2809 7396 1444 $\sum^n = 16030$	4,00	15180	63,30	28,31
4.	3,0±0,24	11727 11778 11729 11811 11725 $\sum^n = 58770$	11754	729 576 625 3249 841 $\sum^n = 6020$	9,00	35262	38,79	17,35

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.	4,0±0,32	16388 16299 16418 16402 16338 $\sum^n = 81845$	16369	361 4900 2401 1089 961 $\sum^n = 9712$	16,0 0	65476	49,27	22,04
6.	6,0±0,48	24855 24962 25038 24944 24851 $\sum^n = 124650$	24930	5625 1024 11664 196 6241 $\sum^n = 24750$	36,0 0	14958 0	78,66	35,18

$$\sum^m C_i = 16,5$$

$$\sum^m Q_i = 65383$$

$$\sum^m C_i^2 = 66,25$$

$$\bar{C}_i = \frac{16,5}{6} = 2,75$$

$$\bar{Q}_i = \frac{65383}{6} = 10897$$

$$\sum^m C_i \cdot \bar{Q}_i = 269588,5$$

$S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum^n (Q_i - \bar{Q}_i)^2}{n-1}}$ - среднее квадратическое отклонение (СКО) единичного i -того измерения;

$S_{\bar{x}_i} = \sqrt{\frac{\sum^n (Q_i - \bar{Q}_i)^2}{(n-1) \cdot n}}$ - СКО среднего арифметического i -того результата измерения;
 n – число измерений каждой пробы.

1.1. Оценка коэффициента корреляции полученной выборки

Зависимость между двумя величинами концентраций пропана C_i на входе хроматографа и площадью хроматографического пика Q_i на выходе при наличии неизбежных при измерении случайных составляющих погрешности, как правило, смазывается, так как в этом случае результаты рассеиваются внутри относительно широкой области. Тогда говорят о сто-

хастической (вероятностной) зависимости или говорят, что обе величины связаны корреляционно.

Взаимная зависимость C_i и Q_i выражается в ковариации $S_{C,Q}$. Для (m) точек она равна:

$$S_{C,Q} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C}_i) \cdot (\bar{Q}_i - \bar{Q}_i)}{m-1}$$

Если C_i и Q_i изменяются в одном направлении, произведение $(C_i - \bar{C}_i) \cdot (\bar{Q}_i - \bar{Q}_i)$ будет иметь положительное значение, но оно станет отрицательным при изменении C_i и Q_i в противоположные стороны. Ковариация зависит от величин и размерностей C_i и Q_i . Поэтому ковариацию делят на стандартные отклонения C_i и Q_i :

$$S_C = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C}_i)^2}{m-1}}, \quad S_Q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{Q}_i - \bar{Q}_i)^2}{m-1}}$$

и получают коэффициент корреляции $r = \frac{S_{C,Q}}{S_C \cdot S_Q}$, $(-1 \leq r \leq +1)$, а также ко-

эффициент детерминации $B = r^2$.

При $r = +1,0$ имеет место жесткая положительная зависимость между C_i и \bar{Q}_i , при $r = -1$ тоже есть зависимость, но отрицательная. В случае $r = 0$ C_i и \bar{Q}_i не зависят друг от друга (некоррелированы). Чем ближе r к $\pm 1,0$, тем более жесткая зависимость существует между C_i и \bar{Q}_i .

Коэффициент корреляции r рассчитывают по уравнению [1, стр. 161]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C}_i) \cdot (\bar{Q}_i - \bar{Q}_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C}_i)^2 \cdot \sum_{i=1}^m (\bar{Q}_i - \bar{Q}_i)^2}}$$

где $m = 6$ – количество поверочных газовых смесей пропана в азоте;

$\bar{C}_i = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{6} = 2.75$ - среднее значение концентрации пропана в поверочных

смесях; $\bar{Q}_i = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{Q}_i}{6} = 10897$ - среднее значение площади хроматографических пиков пропана.

Используя данные таблицы 1, получим

$$r = [(-2.25)(-9598) + (-1.75)(-7456) + (-0.75)(-3307) + (0.25)(857) + (1.25)(5472) + (3.25)(14033)] \times \\ \times \frac{1}{\sqrt{(5.063 + 3.063 + 0.563 + 0.063 + 1.563 + 10.563)}} \times \\ \times \frac{1}{\sqrt{(92.12 + 55.59 + 10.94 + 0.73 + 29.94 + 96.93) \cdot 10^6}} = 0.9998$$

Корреляция между величинами C_i и \bar{Q}_i признается только в том случае, когда коэффициент корреляции r значимо отличается от нуля [1, стр. 162].

1.2. Оценка однородности полученной выборки

Для оценки однородности сравнивают СКО S_{x_i} для каждой из $m = 6$ проб ПГС пропана. При этом необходимо выяснить можно ли интерпретировать различия между (m) отдельными СКО как чисто случайные, т.е. можно ли отнести их к генеральной совокупности с нормальным Гауссовым распределением и единым стандартным отклонением σ . Проверяемая гипотеза такова: $y_1^2 = y_2^2 = \dots = y_m^2 = y^2$. По Бартлетту для проверки этой гипотезы используют выражение, приближенно распределенное как χ^2 – (хи-квадрат) [1, стр. 119 – 121]:

$$\chi^2 = 2,303 \cdot (f_g \lg S^2 - \sum f_i \lg S_{x_i}^2), \quad (2)$$

где

$$S = \sqrt{\frac{\sum^{n_1} (Q_1 - \bar{Q}_1)^2 + \sum^{n_2} (Q_2 - \bar{Q}_2)^2 + \sum^{n_3} (Q_3 - \bar{Q}_3)^2 + \sum^{n_4} (Q_4 - \bar{Q}_4)^2 + \sum^{n_5} (Q_5 - \bar{Q}_5)^2 + \sum^{n_6} (Q_6 - \bar{Q}_6)^2}{\sum^m n_i - m}}$$

- общее стандартное отклонение; $f_g = \sum^m n_i - m$ - общее число степеней свободы; $f_i = n_i - 1$ - число степеней свободы i -той пробы; S_{x_i} - СКО i -той пробы.

Подставляя экспериментальные данные хроматографического анализа ПГС пропана из таблицы 1, получим:

$$S = \sqrt{\frac{1586 + 2435 + 16030 + 6020 + 9712 + 24750}{30 - 6}} = 50.22$$

и

$$\begin{aligned}\chi^2 &= 2,303 \cdot \left[(24 \lg 50.22^2) - (4 \lg 19.91^2) - (4 \lg 124.67^2) - \right. \\ &\quad \left. - (4 \lg 63.3^2) - (4 \lg 38.79^2) - (4 \lg 49.27^2) - (4 \lg 78.66^2) \right] = \\ &= 2.303 \cdot (81.64 - 10.39 - 11.14 - 14.41 - 12.71 - 13.54 - 15.17) = 9.86\end{aligned}$$

Найденная таким образом величина χ^2 сравнивается с процентной точкой хи-квадрат распределения $\chi^2 (\bar{P} = 0,95, f = m - 1 = 5) = 11,1$ [1, табл. А4].

Так как полученная $\chi^2 < \chi^2 (\bar{P}, f)$, то между СКО $S_{x_1}, S_{x_2}, \dots, S_{x_6}$ нет различия, а полученная выборка однородна и подчиняется нормальному распределению.

1.3. Расчет коэффициентов корреляционного уравнения градуировки

Коэффициенты корреляционного уравнения ГрХ рассчитывали методом МНК [1, стр. 164 - 167]:

$$\begin{aligned}b &= \frac{m \cdot \sum C_i \bar{Q}_i - \sum C_i \sum \bar{Q}_i}{m \cdot \sum C_i^2 - \left(\sum C_i \right)^2} = \frac{6 \cdot 269588,5 - 16,5 \cdot 65383}{6 \cdot 66,25 - (16,5)^2} = 4301 \\ a &= \frac{\sum \bar{Q}_i - b \cdot \sum C_i}{m} = \frac{65383 - 4301 \cdot 16,5}{6} = -930,6\end{aligned}$$

Тогда уравнение ГрХ примет вид:

$$Q_i = 4301 C_i - 930,6 \quad (3)$$

Так как константы (a) и (b) представляют выборочные оценки, то для них указывают доверительный интервал измерения при $P = 0,95$. Для этого сначала вычисляют дисперсию разности между опытными \bar{Q}_i и рассчитанными по уравнению (3) значениями:

$$S_0^2 = \frac{\sum [\bar{Q}_i - (4301 \cdot C_i - 930,6)]^2}{m - 2}, \quad (4)$$

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

$$S_0^2 = \frac{\sum (6257 + 4984 + 6626 + 47699 + 9139 + 2181)}{4} = 19221,5$$

Дисперсии для констант (a) и (b) определяют с помощью закона сложения ошибок. Тогда:

$$S_b^2 = \frac{m \cdot S_0^2}{m \cdot \sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2} = \frac{6 \cdot 19221.5}{6 \cdot 66.25 - 16.5^2} = 920.8$$

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \cdot \sum C_i^2}{m \cdot \sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2} = \frac{66.25 \cdot 19221.5}{6 \cdot 66.25 - 16.5^2} = 10167$$

Границы доверительного интервала измерения (b) и (a) определяют из соотношения:

$$\Delta_b = \pm t(P, f) \cdot \sqrt{S_b^2} \quad \text{и} \quad \Delta_a = \pm t(P, f) \cdot \sqrt{S_a^2}$$

При $P = 0,95$ и $f = m - 2 = 4$, $t(P, f) = 2.78$.

Тогда доверительный интервал измерения для (b) и (a) при двустороннем ограничении составит:

$$b \pm \Delta b = 4301 \pm 84.4 \quad \text{и} \quad a \pm \Delta a = 930.6 \pm 280.3$$

1.4. Проверка значимости коэффициента (a) в уравнении градуировки

Иногда константа (a) имеет малую величину и при оценке значимости $\frac{|a - 0|}{S_a} \leq t(P, f)$ не обнаруживается отличия от нуля по критерию Стьюдента. Тогда будет справедливо более простое уравнение для ГрХ $y_i = b'_i \cdot C_i$.

$$\frac{930.6}{\sqrt{10167}} = 9.23 \gg t(P = 0.95, f = 4) = 2.78$$

Следовательно, коэффициент (a) значим и необходимо применять уравнение (3) для построения ГрХ.

1.5. Проверка адекватности линейной зависимости градуировки

Не всегда заранее можно утверждать, что предполагаемая линейная зависимость действительно имеет место. Для решения этого вопроса общее стандартное отклонение (S), используемое в уравнении (2), не должно – если имеет место линейная зависимость – находиться в противоречии с разбросом результатов измерений вокруг выравнивающей прямой (S_0) по уравнению (4).

Таким образом, строят критерий Фишера $F = \left(\frac{S_0}{S}\right)^2$ с $f_1 = 6 - 2 = 4$ и $f_2 = m(n_2 - 1) = 24$ степенями свободы [1, стр. 169-170].

Уравнение прямой принимается до тех пор, пока имеем $F < F(\bar{P} = 0.95, f_1, f_2)$.

$$F = \left(\frac{\sqrt{19221.5}}{50.22} \right)^2 = 2.76$$

Найденную величину $F = 2,76$ сравнивают с процентной точкой для F – распределения $F(\bar{P} = 0.95, f_1 = 4, f_2 = 24) = 2.78$ [1, табл. А5].

Так как $F = 2.76 < F(\bar{P} = 0.95, f_1, f_2) = 2.78$, то ГрХ описывается линейной зависимостью.

1.6. Оценка доверительного интервала случайной составляющей погрешности измерения концентрации

Искомое содержание пропана в анализируемых рабочих смесях находят из функции анализа $\bar{C}_A = \frac{\bar{Q}_A + a}{b} = \frac{\bar{Q}_A + 930.6}{4301}$, обратной градуировочной функции (3).

Стандартное отклонение для измеряемой концентрации пропана в исследуемой смеси получают из выражения [1, стр. 172]

$$S_A = \frac{S_0}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n_j} + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{Q}_A - \bar{Q}_i}{S_0}\right)^2}, \quad (5)$$

где S_A – стандартное отклонение; m – число проб ПГС пропана при градуировке; n_j – число проб исследуемых смесей; $\bar{Q}_A = \sum Q_A / n$ – среднее значение

выходного сигнала при анализе исследуемой пробы; $\bar{Q}_i = \sum \bar{Q}_i / m$ – среднее

значение выходного сигнала при построении ГрХ; S_0 – разброс результатов измерений относительно прямой ГрХ; b – угловой коэффициент уравнения ГрХ; S_b – стандартное отклонение при определении коэффициента b .

По результатам анализа двух исследуемых проб, средние значения выходных сигналов которых соответственно равны: $\bar{Q}_{A1} = 7983$ и $\bar{Q}_{A2} = 11732$, $n_j = 2$, получают согласно (5):

$$S_{A1} = \frac{\sqrt{19221.5}}{4301} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{2} + \left(\frac{\sqrt{920.8}}{4301}\right)^2 \cdot \left(\frac{7983 - 65383/6}{\sqrt{19221.5}}\right)^2} = 0.0268 \% \text{ об.}$$

$$S_{A2} = \frac{\sqrt{19221.5}}{4301} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{2} + \left(\frac{\sqrt{920.8}}{4301}\right)^2 \cdot \left(\frac{11732 - 65383/6}{\sqrt{19221.5}}\right)^2} = 0.0264 \% \text{ об.}$$

Так как \bar{Q}_{A2} лежит ближе к центральной точке ГрХ, чем \bar{Q}_{A1} , то стандартное отклонение для \bar{C}_{A2} меньше.

Границу доверительного интервала измерения C_A определяют с учетом t -распределения $\Delta C_{A_i} = \pm S_{A_i} \cdot t(P, f)$, где $f = n-1$ [1, табл. А3]. Тогда доверительный интервал измерения концентрации пропана в анализируемых пробах составит при $P = 0,95$ и $n = 2$ ($t(P, f) = 12.7$) $C_{A1} = 2.073 \pm 0.340$ и $C_{A2} = 2.944 \pm 0.335$.

1.7. Определение предела обнаружения пропана по результатам градуировки

Из уравнения (5) получают доверительный интервал для результатов анализа C_A с $f = m-2$ степенями свободы. Обе границы доверительного интервала $C_A \pm \Delta C_A$ имеют вид двух ветвей гиперболы с малой осью $Q = bc - a$ и центром в средней точке $(\bar{C}; \bar{Q})$.

При определении предела обнаружения или $C_{мин}$ приравнивают коэффициент (a) в уравнении ГрХ к результату холостого опыта и определяют наименьшее значимое значение от этого критического значения по уравнению [1, стр. 173]:

$$C_{мин} = \frac{2 \cdot t(\bar{P}, f) \cdot \bar{C} \cdot S_0 / \sqrt{n_j}}{\bar{Q} - a + t(\bar{P}, f) \cdot S_0 / \sqrt{n_j}}, \quad (6)$$

где $\bar{P} = 0,99$; $n_j = 2$; $f = m-2$; $t(\bar{P}, f = 4) = 3.75$.

Тогда

$$C_{мин} = \frac{2 \cdot 3,75 \cdot 16,5 / 6 \cdot \sqrt{19221,5} / \sqrt{2}}{65383 / 6 + 930,6 + 3,75 \cdot \sqrt{19221,5} / \sqrt{2}} = 0,166 \% \text{ об.}$$

Таким образом, для рассматриваемой ГрХ все использованные ПГС лежат выше вычисленного предела обнаружения.

1.8. Построение градуировочной характеристики с применением весовой функции

Принимают весовой коэффициент i -того измерения при использовании пламенно-ионизационного детектора $P_i = S_i^{-2} / \bar{S}_i^{-2}$. Тогда, с учетом экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, получим [1, стр. 175-176]:

№ п/п	C_i	\bar{Q}_i	S_{x_i}	$S_{x_i}^{-2}$	P_i
1	0.5	1299	19.91	0.0025	2.69
2	1.0	3441	24.67	0.0016	1.72
3	2.0	7590	63.30	0.00025	0.27
4	3.0	11754	38.79	0.00066	0.71
5	4.0	16369	49.27	0.00041	0.44
6	6.0	24930	78.66	0.00016	0.17

$$\bar{S}_{x_i}^{-2} = \frac{\sum_{x_i}^m S_{x_i}^{-2}}{m} = \frac{0.00558}{6} = 0.00093$$

Теперь определяют

$$\sum_{C_i}^m P_i C_i = 8.515; \quad \sum_{\bar{Q}_i}^m P_i \bar{Q}_i = 31247.9; \quad \sum_{P_i C_i \bar{Q}_i}^m P_i C_i \bar{Q}_i = 91038.3;$$

$$\sum_{C_i}^m P_i C_i^2 = 23.023; \quad \sum_{\bar{Q}_i}^m P_i \bar{Q}_i^2 = 362101312; \quad \left(\sum_{C_i}^m P_i C_i \right)^2 = 72.51;$$

$$\left(\sum_{\bar{Q}_i}^m P_i \bar{Q}_i \right)^2 = 976431254; \quad m \cdot \sum_{P_i C_i \bar{Q}_i}^m P_i C_i \bar{Q}_i = 546229.8$$

и затем коэффициенты ГрХ по взвешенной регрессии:

$$b_{(P)} = \frac{m \cdot \sum_{P_i C_i \bar{Q}_i}^m P_i C_i \bar{Q}_i - \sum_{C_i}^m P_i C_i \cdot \sum_{\bar{Q}_i}^m P_i \bar{Q}_i}{m \cdot \sum_{C_i}^m P_i C_i^2 - \left(\sum_{C_i}^m P_i C_i \right)^2} = 4269$$

$$a_{(P)} = \frac{\sum_{\bar{Q}_i}^m P_i \bar{Q}_i - b_{(P)} \cdot \sum_{C_i}^m P_i C_i}{m} = -850.2$$

$$S_{o(P)}^2 = \frac{\sum_{\bar{Q}_i}^m P_i [\bar{Q}_i - (4269 \cdot C_i - 850.2)]^2}{m - 2} = 11732$$

$$S_{o(P)} = \sqrt{S_{o(P)}^2} = 108.3$$

$$S_{b(P)}^2 = \frac{m \cdot S_{o(P)}^2}{m \cdot \sum_{C_i}^m P_i C_i^2 - \left(\sum_{C_i}^m P_i C_i \right)^2} = 1072.4$$

$$S_{o(P)}^2 = \frac{S_{o(P)}^2 \cdot \sum P_i C_i^2}{m \cdot \sum P_i C_i^2 - \left(\sum P_i C_i \right)^2} = 4116$$

Из уравнения ГрХ, полученного с помощью взвешенной регрессии $Q_i = 4269 \cdot C_i - 850.2$, находят функцию анализа $C_{A(P)} = \frac{Q_i + 850.2}{4269}$. Стандартное отклонение для результатов анализа в этом случае имеет вид [1, стр. 176]:

$$S_{A(P)} = \frac{S_{o(P)}}{b_{(P)}} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{P_A n_j} + \left(\frac{S_{b(P)}}{b_{(P)}} \right)^2 \left(\frac{\bar{Q}_A - \bar{Q}_{(P)}}{S_{o(P)}} \right)^2}, \quad (7)$$

В противоположность обычной (невзвешенной) регрессии прецизионность при измерении \bar{Q}_A учитывает соответствующий весовой коэффициент $P_A = S_{xA}^{-2} / \bar{S}_{xA}^{-2}$.

Рассчитывают $S_{A1(P)}$ и $S_{A2(P)}$ по результатам анализа тех же двух проб, которые исследовались в п.5 с $\bar{Q}_{A1} = 7983$, $\bar{Q}_{A2} = 11732$, $n_j = 2$, $P_{A1} = 0.312$ и $P_{A2} = 0.708$.

Тогда по уравнению (7) получим:

$$S_{A1(P)} = \frac{108.3}{4269} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{0.312 \cdot 2} + \left(\frac{\sqrt{1072.4}}{4269} \right)^2 \left(\frac{7983 - 31247.9/6}{108.3} \right)^2} = 0.034\% \text{ об.}$$

$$S_{A2(P)} = \frac{108.3}{4269} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{0.708 \cdot 2} + \left(\frac{\sqrt{1072.4}}{4269} \right)^2 \left(\frac{11732 - 31247.9/6}{108.3} \right)^2} = 0.026\% \text{ об.}$$

По сравнению с обычной регрессией (где $S_{A1} = 0,0268\% \text{ об.}$ и $S_{A2} = 0,0264\% \text{ об.}$, а $\Delta S_A = 0.0004$), теперь случайные ошибки имеют более четко выраженные результаты ($S_{A1(P)} = 0,034$, $S_{A2(P)} = 0,026\% \text{ об.}$, $\Delta S_A = 0.008$). Различие в ΔS изменилось более, чем на порядок. Невзвешенная регрессия смазывает эти различия.

Сравнение результатов анализа по п.п. 6 и 8 показывает также, что константы (b) и ($b_{(P)}$), а также (a) и ($a_{(P)}$) отличаются незначительно. Однако, четко выраженные различия получаются при расчете стандартных отклонений и связанных с ними доверительных интервалов. Поэтому всегда, когда необходимо делать выводы о точности результатов на основании измерений, следует применять взвешенные регрессии.

1.9. Оценка систематических погрешностей градуировки

Общая относительная систематическая погрешность при построении ГрХ определяется суммированием всех ее составляющих по уравнению для $P=0,95$ [2, 3]

$$\Theta = 1.1 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^k \Theta_i^2}, \quad (8)$$

где Θ_i - i -тая составляющая систематической погрешности; k - число составляющих погрешностей.

Применительно к ГрХ пропана

$$\Theta = 1.1 \cdot \sqrt{m \cdot \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 + \Theta_4^2}, \quad (9)$$

где $\Theta_1 = 0.08$ - относительная погрешность аттестации содержания пропана в поверочных газовых смесях (ПГС); $m = 6$ - количество ПГС; $\Theta_2 = 0.02$ - погрешность дозирования объема пробы; $\Theta_3 = 0.02$ - погрешность измерения площади хроматографического пика; $\Theta_4 = 0.05$ - погрешность регулирования параметров хроматографического процесса от анализа к анализу.

$$\Theta = 1.1 \cdot \sqrt{6 \cdot 0.08^2 + 0.02^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 1.1 \cdot \sqrt{0.0417} = 0.225 \text{ или } 22,5 \%$$

1.10. Оценка общей погрешности измерения градуировки

Общая погрешность измерения Δ при построении ГрХ складывается из случайных S_A и систематических Θ составляющих погрешности.

В соответствии с рекомендациями [2] определяют отношение относительной систематической составляющей погрешности $\Theta = 0,225$ по п.9 к относительной случайной составляющей погрешности, равной S_{Ai}/\bar{C}_i . При этом выбирается наибольшее значение, которое соответствует для первой исследуемой смеси ПГС $C_1 = 0,5\%$, $\bar{Q}_1 = 1299$, $n_j = 5$ (см. табл.1)

S_A определяем по уравнению (5):

$$S_A = \frac{\sqrt{19221.5}}{4301} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{5} + \left(\frac{\sqrt{920.8}}{4301}\right)^2 \left(\frac{1299 - 65383/6}{\sqrt{19221.5}}\right)^2} = 0.025$$

$$\frac{S_A}{C_1} = \frac{0.025}{0.5} = 0.05$$

Так как $\frac{\Theta}{S_A/C_1} = \frac{0.225}{0.05} = 45 > 8.0$, то общая погрешность Δ формируется

только за счет систематических составляющих погрешностей и максимальный доверительный интервал ГрХ при $P = 0,95$ составляет $C_i \pm 22.5\%$.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПАНА МЕТОДОМ СОВОКУПНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Систематические ошибки влияют на все измерения всегда одинаково. При этом истинное значение оказывается за пределами диапазона колебаний случайной составляющей погрешности. Если все измерения сдвинуты на одно и то же значение, то говорят о наличии «постоянной ошибки» (например, о неизвестном значении холостого опыта). Отклонения, величины которых зависят от результатов измерений, называются «переменной ошибкой». Оба вида ошибок могут проявиться одновременно.

Вследствие случайной ошибки параллельные определения в анализе беспорядочно рассеиваются относительно истинного содержания пробы. Напротив, систематическая ошибка дополнительно сдвигает результаты в том или ином направлении и тогда метод дает неверный результат. Систематические ошибки можно обнаружить только в том случае, когда смещение измеряемых величин больше, чем случайная ошибка применяемого метода анализа. Для оценки метода анализа важно знать вид появляющейся систематической ошибки, так как это позволит сделать вывод о причине ее возникновения и в дальнейшем по возможности улучшить метод.

В работах [1,3] описаны различные приемы определения систематических погрешностей. Для хроматографических измерений наиболее удобным является метод, который предполагает следующие условия [1, стр. 178-180]:

- 1) результат X относится к известной навеске W ;
- 2) между величиной X и навеской W есть пропорциональность;
- 3) определяемое вещество можно добавить к пробе в точно известном количестве.

Для определения постоянной ошибки исходят из параллельного определения двух разных по величине навесок. Если анализы выполняются без ошибки, то в соответствии с условием 1 имеет место соотношение

$$\frac{X_1}{W_1} = \frac{X_2}{W_2} \quad (10)$$

Если появляется постоянная ошибка a , то

$$\begin{aligned} X'_1 &= X_1 + a \\ X'_2 &= X_2 + a \end{aligned} \quad (11)$$

Подстановкой в уравнение (10) и решением относительно a получим

$$a = \frac{X'_2 \cdot W_1 - X'_1 \cdot W_2}{W_1 - W_2} \quad (12)$$

Особенно нагляден расчет при $W_1 = 2W_2$. Уравнение (12) переходит тогда в

$$a = 2 \cdot X'_2 - X'_1. \quad (13)$$

Для проверки линейно изменяющейся ошибки оба анализа следует проводить на одинаковой навеске. При $W_2 = W_3$ будет также $X_2 = X_3 = X$. При одном из анализов добавляют определяемое вещество в количестве Z . Эта добавка должна быть одинакова по величине для всех проб. Если метод содержит линейно изменяющуюся ошибку, то

$$\begin{aligned} X'_2 &= b \cdot X \\ X'_3 &= b \cdot (X + Z). \end{aligned} \quad (14)$$

Исключая неизвестное X и решая относительно b , получим:

$$b = \frac{X'_3 - X'_2}{Z} \quad (15)$$

Эти обе константы a и b определяются из ряда m проб и по ним вычисляют средние $\bar{a} = \frac{\sum^m a_i}{m}$ и $\bar{b} = \frac{\sum^m b_i}{m}$. Вследствие случайной ошибки чаще всего получают отклонения от определяемых идеальных значений $a_0 = 0$ и $b_0 = 1,0$. Для доказательства систематического характера ошибки надо сопоставить \bar{a} и \bar{b} с их возможными идеальными значениями. По соотношению [1, стр. 123] получают

$$t_a = \frac{|\bar{a}|}{S_a} \cdot \sqrt{m}, \quad t_b = \frac{|1 - \bar{b}|}{S_b} \cdot \sqrt{m} \quad (16)$$

с $f = m - 1$ степенью свободы. При этом

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum^m (a_i - \bar{a})^2}{m - 1}} \quad \text{и} \quad S_b = \sqrt{\frac{\sum^m (b_i - \bar{b})^2}{m - 1}} \quad (17)$$

Систематическое отклонение будет признано статистически значимым, если $t_a > t(P, f)$ и $t_b > t(P, f)$.

Определение систематических составляющих погрешности измерения концентрации пропана рассмотрим на примере хроматографического анализа четырех проб. Концентрацию пропана в пробе определим, используя данные ГрХ.

В таблице 2 приведены полученные концентрации пропана, % об. в исследуемых пробах.

Таблица 2

Концентрации пропана в пробах

Наименование	C_{iA1}	C_{iA2}	C_{iA3}	C_{iA4}
Проба 1	1,01	1,38	0,43	0,80
Проба 2	1,98	2,36	0,92	1,30
Проба 3	3,02	3,38	1,41	1,77
Проба 4	4,03	4,41	1,93	2,29

C_{iA1} ; C_{iA3} – значения концентраций без стандартной добавки;

C_{iA2} ; C_{iA4} – значения концентраций с добавкой пропана $Z = 0,4$ % об.

C_{iA1} ; C_{iA3} – измерения из аликвотных частей в соотношении 2:1.

По уравнению (13) получим из соответствующих значений C_{iA1} и C_{iA3} постоянную ошибку:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 2 \cdot 0,43 - 1,01 = -0,15 \\
 a_2 &= 2 \cdot 0,92 - 1,98 = -0,14 \\
 a_3 &= 2 \cdot 1,41 - 3,02 = -0,2 \\
 a_4 &= 2 \cdot 1,93 - 4,03 = -0,17 \\
 \bar{a} &= \frac{-(0,15 + 0,14 + 0,2 + 0,17)}{4} = -0,165
 \end{aligned}$$

По уравнению (10) определим стандартное отклонение S_a

$$S_a = \sqrt{\frac{0,000225 + 0,000625 + 0,001225 + 0,000025}{4 - 1}} = 0,027$$

Тогда по уравнению (16)

$$\begin{aligned}
 t_a &= \frac{|0,165|}{0,027} \cdot \sqrt{4} = 12,22 \\
 t(P = 0,99; f = 3) &= 5,84
 \end{aligned}$$

Вследствие того, что $t_a > t(P = 0,99; f = 3)$ наличие постоянной систематической погрешности установлено достаточно надежно.

По уравнению (15) для соответствующих значений C_{iA1} и C_{iA2} , а также для C_{iA3} и C_{iA4} определим линейно изменяющуюся систематическую ошибку.

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{1,38 - 1,01}{0,4} = 0,925; & b_2 &= \frac{2,36 - 1,98}{0,4} = 0,95; \\
 b_3 &= \frac{3,38 - 3,02}{0,4} = 0,9 & b_4 &= \frac{4,41 - 4,03}{0,4} = 0,95 \\
 b_5 &= \frac{0,8 - 0,43}{0,4} = 0,925 & b_6 &= \frac{1,3 - 0,92}{0,4} = 0,95 \\
 b_7 &= \frac{1,77 - 1,41}{0,4} = 0,9 & b_8 &= \frac{2,29 - 1,93}{0,4} = 0,9
 \end{aligned}$$

$$\bar{b} = \frac{0.925 + 0.95 + 0.9 + 0.95 + 0.925 + 0.95 + 0.9 + 0.9}{8} = 0.925$$

$$S_b = \sqrt{\frac{0 + 0.000625 + 0.000625 + 0.000625 + 0 + 0.000625 + 0.000625 + 0.000625}{8 - 1}} = 0.023$$

$$t_b = \frac{|1.000 - 0.925|}{0.023} \cdot \sqrt{4} = 6.52$$

$$t(P = 0.99; f = 7) = 3.50$$

Вследствие того, что $t_b > t(P = 0.99; f = 7)$, наличие линейно изменяющейся систематической ошибки установлено также достаточно надежно.

Из полученных данных видно, что значения определяемых концентраций пропана в исследуемых пробах сдвинуты на $\bar{a} = -0.165$ % об.. Кроме того, $1 - \bar{b} = 1 - 0.925 = 0.075$, следовательно, угловой коэффициент \bar{b} и чувствительность измерения уменьшается на 7,5 %. Таким образом, зависимость измеряемой концентрации $C_{iA(изм.)}$ от ожидаемого значения $C_{iA(ожид.)}$, когда $\bar{a} = 0$, а $\bar{b} = 1$ описывается уравнением $C_{iA(изм.)} = \bar{a} + \bar{b} \cdot C_{iA(ожид.)}$. Откуда $C_{iA(ожид.)} = \frac{C_{iA(изм.)} - \bar{a}}{\bar{b}}$.

Относительная систематическая погрешность измерения концентрации пропана в исследуемых пробах Θ_i будет равна:

$$\text{Проба 1. } C_{1A(изм.)} = 1.01 \quad C_{1A(ожид.)} = \frac{1.01 + 0.165}{0.925} = 1.27$$

$$\Theta_1 = \frac{C_{1A(изм.)} - C_{1A(ожид.)}}{C_{1A(ожид.)}} = \frac{|1.01 - 1.27|}{1.27} = 0.205 \text{ или } 20,5\%$$

$$\text{Проба 2. } C_{2A(изм.)} = 1.98 \quad C_{2A(ожид.)} = \frac{1.98 + 0.165}{0.925} = 2.32$$

$$\Theta_2 = \frac{|1.98 - 2.32|}{2.32} = 0.147 \text{ или } 14,7\%$$

$$\text{Проба 3. } C_{3A(изм.)} = 3.02 \quad C_{3A(ожид.)} = \frac{3.02 + 0.165}{0.925} = 3.44$$

$$\Theta_3 = \frac{|3.02 - 3.44|}{3.44} = 0.122 \text{ или } 12,2\%$$

$$\text{Проба 4. } C_{4A(изм.)} = 4.03 \quad C_{4A(ожид.)} = \frac{4.03 + 0.165}{0.925} = 4.54$$

$$\Theta_4 = \frac{|4.03 - 4.54|}{4.54} = 0.112 \text{ или } 11,2\%$$

3. ДОПОЛНЕНИЯ К ОПИСАНИЯМ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ «ПРАКТИКУМ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ». САМАРА: САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ, 1999, 160 С.

3.1. Основные характеристики неподвижных жидких фаз (для работ 1-1 и 3-3÷3-6) [5,6]

Неподвижная фаза	Молекулярная масса	Плотность ρ_4^{20} , г/см ³	Темп. коэф. плотности
ПМС – 100	5000	0,968	$0,98 \cdot 10^{-3}$
ПЭГ – 20М	20000	1,140	$8,0 \cdot 10^{-4}$
диоктилфталат $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	390,57	0,9766	$1,0 \cdot 10^{-3}$
трикрезилфосфат $(CH_3C_6H_7O)_3PO$	368,37	1,024	$1,0 \cdot 10^{-3}$
динонилфталат $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	418,62	0,9668	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Уравнение для расчета плотности НЖФ при температуре T :

$$\rho_T = \rho_4^{20} \cdot [1 - \alpha \cdot (T - 20)],$$

где α – температурный коэффициент плотности; T – температура, для которой рассчитывается плотность НЖФ, °С.

3.2. Определение объемной скорости газа-носителя и мертвого времени (для работы 1-2)

3.2.1. Градуировка колонки по объемной скорости газа-носителя

Для измерения расхода газа-носителя могут использоваться различные датчики, действие которых основано на принципе действия термоанемометра [7], а также меточные расходомеры [8]. При проведении физико-химических исследований важной является оценка доверительного интервала значения объемной скорости газа-носителя. Для этого необходимо производить несколько независимых определений расхода в каждой точке, что значительно увеличивает время анализа.

Альтернативой в этом случае может быть предварительная градуировка колонки по расходу газа-носителя. Ранее на кафедре ОХХ была разработана методика построения градуировочной функции в случае применения мыльно-пленочных (пенных) расходомеров [9], установленных на выходе колонки.

Данный метод очень эффективен и дает достаточно малые погрешности при сравнении экспериментальных и рассчитанных значений, но в нем используется сложный математический расчет, который вносит погрешность в значения $F_{\bar{P}, T_C}$ при ее аналитическом определении. Поэтому было проведено усовершенствование метода «холодной» градуировки. Для уменьшения объема расчетов значения объемной скорости газа-носителя, измеренные в условиях, отличных от градуировочных, приводятся не к сечению колонки, давление в котором равно величине \bar{P} , а к сечению на выходе из расходомера.

Колонку, для которой определяется эффективность, устанавливают в термостат хроматографа при комнатной температуре (нагрев термостата не включается), выход колонки соединяют с мыльно-пленочным расходомером.

Избыточное давление газа-носителя на входе в колонку ΔP измеряют образцовым манометром.

Проводят несколько (не менее 10) измерений объемной скорости газа-носителя с помощью мыльно-пленочного расходомера при $T_C = T_a$ при различных значениях ΔP в диапазоне от 0,15 до 1,0 кгс/см². По полученным данным строится график «холодной» градуировки колонки в координатах $F_{P, T_a (T_C = T_a)} \cdot j_3^2$ (ось ординат) – ΔP (ось абсцисс). Здесь

$$F_{P, T_a (T_C = T_a)} = \frac{V}{\tau},$$

V – объем бюретки, пройденный мыльной пленкой за время τ .

Значение объемной скорости газа-носителя $F_{\bar{P}, T_C}$ при среднем давлении \bar{P} и температуре колонки T_C в условиях, отличных от градуировочных, рассчитывают по уравнению:

$$F_{\bar{P}, T_C} = F_{P, (T_C = T_a)} \cdot j_3^2 \cdot \frac{T_C + C}{T_a + C} \cdot \left(\frac{T_a}{T_C} \right)^{3/2} \cdot \frac{P_a'}{P_a},$$

где величина $F_{P, T_a (T_C = T_a)} \cdot j_3^2$ берется из графика холодной градуировки, T_C и T_a – температура колонки в момент измерения и атмосферная температура в момент градуировки, C – постоянная Сатерленда (для азота $C=114$), связанная с зависимостью вязкости газа-носителя от температуры [10], P_a и P_a' – атмосферное давление в момент градуировки и в момент измерения.

3.2.2. Градуировка колонки по времени удерживания несорбирующегося вещества

Для расчета абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания необходимо, кроме того, знание мертвого времени t_M .

Наиболее точные данные можно получить, если приравнять величину t_M к времени удерживания какого-либо несорбирующегося перманентного газа, отличного от газа-носителя. Однако, это возможно лишь в том случае, когда применяется катарометр или другой детектор, чувствительный к перманентным газам. В случае использования пламенно-ионизационного детектора, нечувствительного к легким газам, значение мертвого времени иногда приравнивают ко времени удерживания метана или другого соединения, к которому чувствителен используемый детектор. Этот прием применим в тех случаях, когда исследуемые соединения удерживаются значительно сильнее метана. Следует, однако, учитывать сорбируемость этого соединения, что вносит погрешность в рассчитываемые величины. Более точными в этом отношении являются графические методы, где используются времена удерживания соединений одного гомологического ряда: считая линейной зависимость между логарифмом приведенного времени удерживания гомологов и числом углеродных атомов в их молекулах, значение t_M можно определить графически или аналитически на основании времен удерживания трех или более гомологов.

Для уменьшения числа экспериментов во время работы можно использовать предварительную градуировку колонки по величине t_M в зависимости от градиента давления в колонке с последующим пересчетом на реальную температуру колонки. Градуировку можно проводить как при атмосферной, так и при повышенной температуре колонки. Для этого проводят несколько (не менее 5) измерений мертвого времени при различных значениях ΔP , после чего строят график зависимости величины $\frac{1}{t_M}$ от ΔP .

Значение мертвого времени при температуре колонки, отличной от атмосферной, рассчитывается с учетом изменения вязкости газа-носителя с температурой по уравнению:

$$\left(\frac{1}{t_M}\right)_{T_C \neq T_{C,2}} = \left(\frac{1}{t_M}\right)_{T_{C,2}} \cdot \frac{T_C + C}{T_{C,2} + C} \cdot \left(\frac{T_{C,2}}{T_C}\right)^{3/2}$$

где $T_{C,2}$ и T_C – температура колонки при градуировке и в момент измерения; C – постоянная Сатерленда; величина $\left(\frac{1}{t_M}\right)_{T_{C,2}}$ берется из градуировочного графика.

3.3. Дополнительные справочные данные для физико-химических расчетов (работы 3-5, 3-6)

3.3.1. Некоторые физико-химические характеристики гептана, бензола, толуола и азота [11]

Сорбат	Константы уравнения Антуана			Критическая температура T_{cr} , К	Критическое давление P_{cr} , атм	Критический объем V_{cr} , см ³ /моль	Фактор ацентричности Питцера ω
	A	B	C				
н-гептан	15,8737	2911,32	-56,51	540,2	27,0	432,0	0,351
толуол	16,0137	3096,52	-53,67	591,7	40,6	316,0	0,257
бензол	15,9008	2788,51	-52,36	562,1	48,3	259,0	0,212
азот	14,9542	588,72	-6,60	126,2	33,5	89,5	0,040

3.3.2. Уравнения для расчета некоторых величин

Уравнение Антуана:

$$\ln P = A - \frac{B}{T - C},$$

где P – давление паров, мм рт ст; T – температура, К; A , B , C – константы уравнения.

Смешанный вириальный коэффициент B_{iM} :

$$B_{iM} = \frac{B_{ii} + B_{MM}}{2},$$

где B_{ii} – второй вириальный коэффициент для сорбата; B_{MM} – второй вириальный коэффициент для газа-носителя.

Молярный объем жидкого сорбата при стандартных условиях можно определить по уравнению:

$$\bar{V}_{i,L}^0 = \frac{M_i}{c_i^0},$$

где M_i – молярная масса сорбата, г/моль; c_i^0 – плотность сорбата при стандартных условиях ($T=298$ К), г/см³.

3.3.3. Плотность некоторых жидкостей при различной температуре [12]

Соединение	ρ , г/см ³ при температуре, °С						
	0	10	20	30	40	50	60
гептан	0,7005	0,6920	0,6836	0,6751	0,6665	0,6579	0,6491
бензол	0,9001	0,8895	0,8790	0,8685	0,8576	0,8466	0,8357
толуол	0,8855	0,8782	0,8670	0,8580	0,8483	0,8388	0,8293

3.4. Дополнения и изменения к работе 2-5

1. Добавить пункт 12 [5, с. 100] в следующей редакции:

12. Оперативный контроль показателей качества измерений.

а) Оперативный контроль прецизионности в условиях сходимости или случайная составляющая погрешности определяется по результатам двух анализов стандартного образца состава (СО) или градуировочной смеси с нормированной погрешностью в начале $C_{i(1)}$ и в конце рабочей смены $C_{i(2)}$. Максимальное относительное расхождение d между результатами

двух измерений определяют из соотношения $d = 2 \cdot \frac{|C_{i(1)} - C_{i(2)}|}{C_{i(1)} + C_{i(2)}}$. Причем,

$d \leq A$, где A – норматив оперативного контроля, рассчитанный при метрологической аттестации (МА) методики выполнения хроматографических измерений (МВХИ)

б) Оперативный контроль общей систематической погрешности. Для этого используют рабочие пробы с ненормированной концентрацией исследуемого компонента. Первый образец – исходная проба, второй образец – исходная проба, разбавленная в два раза. Третий образец – исходная проба, разбавленная в два раза, в которую добавляют методом взвешивания или объемным методом фиксированное количество аттестованного исследуемого компонента. Концентрацию добавки (C) определяют по процедуре приготовления. Все три образца анализируют по МВХИ и получают три независимых результата измерения концентрации компонента C_1, C_2, C_3 в идентичных условиях. Правильность контрольных измерений признают удовлетворительной, если выполняется неравенство

$$D = \frac{|C_3 - C - C_2|}{C} + \frac{|2 \cdot C_2 - C_1|}{C} \leq A,$$

где A – норматив оперативного контроля, рассчитанный при МА МВХИ.

2. В пункте 1 [5, с. 100] и в таблицах 1 и 2 изменить объемы сменных доз на следующие: 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 см³. При выполнении работы обязательно учесть собственный (внутренний) объем газового крана V_o , который экспериментально определяют по зависимостям среднего значения высоты хроматографического пика кислорода и азота от объема сменных доз по методике, описанной в работе 3-2 [5, с. 127,128]. Полученное значение $V_o = \frac{V_o(O_2) + V_o(N_2)}{2}$ необходимо прибавить к объему доз в таблицах № 1 и № 2 [5, с. 101].

3. Оценку общей погрешности результата измерений методом абсолютной градуировки проводить по уравнению

$$\Delta_i = 2.0 \cdot \sqrt{\frac{\Delta_{Ki}^2}{3} + \frac{\Sigma \Delta_{xp}^2}{3} + S_{r_i}^2}$$

4. При расчете погрешности аттестации градуировочных смесей (см. п. 1.3) принять относительную погрешность дозирования для каждого объема сменной дозы равной 3 % (0,03).

3.5. Дополнение к работе 1-6

Для определения t_M на каждой колонке проводят анализ смеси соседних гомологов *n*-алканов от гексана до декана на неполярной фазе и от гептана до ундекана на полярной фазе. t_M определяют графическим методом, описанным в работе 1-2 [5, стр. 37].

По результатам анализа смеси *n*-алканов на каждой колонке строят график зависимости $\lg t'_{Ri} = f(I_i)$, где $I_i = 100 \cdot n_C$ - логарифмический индекс Ковача; n_C - число атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ИЗМЕРЕНИЯМ

4.1. Количественный газохроматографический анализ.

Задача 1.

При анализе 1.0, 2.0 и 3.0 см³ градуировочной смеси, содержащей 24,2% (об.) пропена и 75,8% (об.) азота, на хроматограммах получены пики пропилена, площади Q_K которых соответственно равны 8,46, 17,10 и 25,44 см^{2*}. Определить содержание пропена в многокомпонентной исследуемой смеси, если при размере пробы $V_{np} = 2,0 \text{ см}^3$ площадь его пика равна:

- а) $Q = 943 \text{ мм}^2$;
- б) $Q = 2012 \text{ мм}^2$.

Во всех случаях объём пробы измерен при комнатной температуре T_a и атмосферном давлении $P_a = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Теоретическое введение.

При использовании метода абсолютной градуировки концентрация i -го компонента в смеси [в % (об.)] определяется как:

$$C_i = \frac{K_{Q_i} Q_i}{V_{np}} 100, \quad (4.1)$$

где Q_i - площадь i -го компонента на хроматограмме; V_{np} - объём анализируемой пробы при фиксированных температуре и давлении; K_{Q_i} - градуировочный коэффициент, определяемый на основе анализа градуировочных смесей (стандартные образцы состава с нормированной погрешностью).

В качестве определяющего параметра пика при абсолютной градуировке часто используют высоту пика, тогда в уравнении (7.1) Q_i заменяют на h_i и K_{Q_i} на K_{h_i} .

Аналогичным образом концентрация компонента может быть определена в массовых процентах, если известна масса вводимой пробы.

Градуировочный коэффициент K_{Q_i} рассчитывают на основе результатов анализа градуировочных смесей

$$K_{Q_i} = \frac{C_{i,\Gamma} V_{np,\Gamma}}{100 \cdot Q_{i,\Gamma}}, \quad (4.2)$$

* Каждое значение представляет собой среднее из 10 измерений при разбросе порядка 5-15 мм².

где $V_{np,Г}$ - объём пробы градуировочной смеси; $C_{i,Г}$ - концентрация в ней i -го компонента [% (об.)]; $Q_{i,Г}$ - площадь хроматографического пика i -го компонента градуировочной смеси.

Если определяющим параметром пика является его высота, то градуировочный коэффициент K_{h_i} рассчитывают по уравнению, аналогичному (4.2), подставляя вместо площади пика $Q_{i,Г}$ его высоту $h_{i,Г}$.

Расчёт.

В соответствии с уравнением (4.2), градуировочный коэффициент, определяемый на основе результатов анализа градуировочной смеси пропилена с азотом, равен:

$$K_Q = \frac{24,2 \cdot 1,000}{100 \cdot 8,46} = 0,0286 \text{ при объёме пробы } 1,0 \text{ см}^3$$

$$K_Q = \frac{24,2 \cdot 2,0}{100 \cdot 17,10} = 0,0283 \text{ при объёме пробы } 2,0 \text{ см}^3$$

$$K_Q = \frac{24,2 \cdot 3,0}{100 \cdot 25,44} = 0,0285 \text{ при объёме пробы } 3,0 \text{ см}^3$$

Среднее значение $K_Q = 0,0285$.

Содержание пропилена в исследуемых смесях, в соответствии с уравнением (4.1):

$$\text{а) } C_i = \frac{0,0285 \cdot 9,43}{2,0} \cdot 100 = 13,4\%;$$

$$\text{б) } C_i = \frac{0,0285 \cdot 20,12}{2,0} \cdot 100 = 28,7\%.$$

Задача 2.

Определить методом внутренней нормализации состав смеси n -пентана, n -гексана, n -гептана и n -октана [в % (масс.)], если площади хроматографических пиков этих углеводородов (в см^2):

n -пентан ... 31,20

n -гексан ... 63,64

n -гептан ... 42,80

n -октан ... 75,42

Детектором при анализе служил катарометр, газом-носителем – гелий.

Теоретическое введение.

При использовании метода внутренней нормализации площадей хроматографических пиков при количественной интерпретации хроматограмм концентрация i -го компонента определяется как

$$C_i = \frac{K_i Q_i}{\sum_1^n K_i Q_i} 100, \quad (4.3)$$

где Q_i - площадь пика i -го компонента; K_i - коэффициент чувствительности детектора к i -му компоненту относительно стандартного вещества сравнения (обычно бензола или бутана), определяемый либо экспериментально, либо на основании литературных данных (поправочный коэффициент к площади пика, учитывающий вклад природы вещества в формирование сигнала детектора).

В зависимости от размерности концентрации C_i в уравнении (4.3) K_i может быть выражен в виде:

K_{B_i} - массовый коэффициент чувствительности (C_i , % масс.);

K_{M_i} - мольный коэффициент чувствительности (C_i , % мольн.);

$K_{об_i}$ - объемный коэффициент чувствительности (C_i , % об.).

Соотношения между массовым K_{B_i} , мольным K_{M_i} и объёмным $K_{об_i}$ коэффициентами чувствительности детектора относительно стандартного вещества имеют вид:

$$\frac{K_{B_i}}{K_{M_i}} = \frac{M_i}{M_{cm}}; \quad \frac{K_{B_i}}{K_{об_i}} = \frac{\rho_i}{\rho_{cm}}; \quad \frac{K_{M_i}}{K_{об_i}} = \frac{\rho_i M_{cm}}{\rho_{cm} M_i}, \quad (4.4)$$

где M_i , M_{cm} , ρ_i , ρ_{cm} - молекулярные массы и плотности i -го компонента и стандарта.

Очевидно, что если пары веществ по своим свойствам приближаются к свойствам идеальных газов, то $K_{M_i} = K_{об_i}$, так как $\rho_i / \rho_{cm} = M_i / M_{cm}$.

Если анализируемая смесь состоит из веществ близкой природы, то часто определение C_i производят без учёта коэффициентов чувствительности:

$$C_i = \frac{Q_i}{\sum_1^n Q_i} 100 \quad (4.5)$$

Расчёт.

В соответствии с уравнением (4.5):

$$\text{Для } n\text{-пентана: } C_1 = \frac{31,20}{31,20 + 63,64 + 42,80 + 75,42} \cdot 100 = \frac{31,20}{213,06} 100 = 14,6\%$$

$$\text{Для } n\text{-гексана: } C_2 = \frac{63,64}{213,06} \cdot 100 = 29,9\%$$

$$\text{Для } n\text{-гептана: } C_3 = \frac{42,80}{213,06} \cdot 100 = 20,1\%$$

$$\text{Для } n\text{-октана: } C_4 = \frac{75,42}{213,06} \cdot 100 = 35,4\%$$

Массовые коэффициенты чувствительности исследуемых n -алканов для катарометра и газа-носителя гелия относительно бензола [14, с. 248] соответственно равны: 0,69; 0,70; 0,70 и 0,71. Тогда, в соответствии с уравнением (4.3)

$$C_1 = \frac{0,69 \cdot 31,20 \cdot 100}{0,69 \cdot 31,20 + 0,70 \cdot 63,64 + 0,70 \cdot 42,80 + 0,71 \cdot 75,42} =$$

$$= \frac{2152,80}{149,58} = 14,4\%$$

$$C_2 = \frac{0,70 \cdot 63,64 \cdot 100}{149,58} = 29,8\%$$

$$C_3 = \frac{0,70 \cdot 42,80 \cdot 100}{149,58} = 20,0\%$$

$$C_4 = \frac{0,71 \cdot 75,42 \cdot 100}{149,58} = 35,8\%$$

Таким образом, результаты, полученные без учёта массовых коэффициентов чувствительности, в данном случае близки к полученным по уравнению (4.3).

Задача 3.

Определить содержание ароматических углеводородов $C_6 - C_8$ в анализируемой фракции смолы пиролиза углеводородных газов. В анализируемую пробу добавлен n -октан, играющий роль внутреннего стандарта (к 2,0342 г пробы добавлено 0,4168 г n -октана, затем около $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ смеси введено в колонку размерами ($350 \times 0,6 \text{ см}$), заполненную целитом-545 с 30% (масс.) триэтиленгликоля, температура колонки 359,2 К). в качестве детектора используется катарометр. Газ-носитель – гелий. Объёмная скорость газа-носителя на выходе колонки $67 \text{ см}^3/\text{мин}$. Порядок элюирования компонентов на хроматограмме: стандартное вещество – n -октан, $Q_{ст} = 1,46 \text{ см}^2$ – площадь хроматографического пика стандарта; 1 – бензол, $Q_1 = 1,20 \text{ см}^2$; 2 – толуол, $Q_2 = 2,43 \text{ см}^2$; 3 – суммарный пик этилбензола, *мета*- и *пара*-ксилолов, $Q_3 = 0,84 \text{ см}^2$; 4 – *орто*-ксилол, $Q_4 = 0,19 \text{ см}^2$; 5 – стирол, $Q_5 = 1,21 \text{ см}^2$.

Теоретическое введение.

Метод внутреннего стандарта целесообразно использовать в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют или не полностью регистриру-

ются пики некоторых компонентов смеси. Расчёт содержания i -го компонента [в % (масс.)] проводят по уравнению

$$C_i = \frac{K_{B_i} Q_i}{K_{B_{cm}} Q_{cm}} \cdot r_{cm}, \quad (4.6)$$

где r_{cm} - отношение массы стандарта к массе пробы без стандарта; Q_i и Q_{cm} площади хроматографических пиков i -го компонента и добавленного к пробе стандарта; K_{B_i} и $K_{B_{cm}}$ - соответствующие массовые коэффициенты чувствительности детектора относительно бензола.

Если для расчёта необходимо знать массовый коэффициент чувствительности K_{B_i} , а в литературе имеются значения мольного коэффициента чувствительности K_{M_i} , то следует использовать соотношение (4.4), в котором $K_{B_{cm}}$ и $K_{M_{cm}}$ приняты равными единице, например, для бензола.

Расчёт.

$$r_{cm} = \frac{0,4168}{2,0342} = 0,205.$$

Для расчёта по уравнению (4.6) используют значения K_{B_i} , приведенные в [13]:

$$\begin{array}{ll} K_{B_{cm}} = 0,92; & K_{B_1} = 1,0; \\ K_{B_2} = 1,01; & K_{B_3} = 1,04; \\ K_{B_4} = 1,05; & K_{B_5} = 1,05. \end{array}$$

Содержание бензола $C_1 = \frac{1,00 \cdot 120}{0,92 \cdot 146} \cdot 100 \cdot 0,205 = 18,3\%$. Аналогично,

$$C_2 = 36,1\%; \quad C_3 = 13,3\%; \quad C_4 = 3,0\%; \quad C_5 = 19,4\%.$$

Сумма концентраций составляет 90,1%. Это означает, что смесь содержит 9,9% (масс.) компонентов, пики которых не зарегистрированы на хроматограмме.

Примечание. В случае прецизионных анализов коэффициенты чувствительности детектора следует определять экспериментально на основе анализов бинарных градуировочных смесей стандарта с каждым из определяемых компонентов.

Задача 4.

Применяя метод контролируемой внутренней нормализации при количественном расчёте хроматограмм, определить мольный и массовый коэффициенты чувствительности неидентифицированного компонента анализируемой смеси относительно бензола для пламенно-ионизационного детектора, если средние значения площадей хроматографических пиков,

измеренные интегратором типа И-02 (мВ·с), составили соответственно: для неидентифицированного компонента $Q_x = 9968$; этилформиата $Q_1 = 2944$; бензола $Q_2 = 9379$; октена-1 $Q_3 = 9141$; гептанола-1 $Q_4 = 8110$; для стандартного вещества сравнения – гептана $Q_{cm} = 8975$, масса гептана, добавленного в пробу $W_{cm} = 0,1651$ г, масса пробы без стандарта $W_{np} = 0,8254$ г, а линейный индекс удерживания неидентифицированного компонента неполярной неподвижной фазой равен $J_x = 9,0$.

Теоретическое введение.

Метод контролируемой внутренней нормализации [14] применяют в тех случаях, когда не все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме или необходимо провести количественные расчёты для одного или суммы нескольких неидентифицированных компонентов анализируемой смеси. К пробе добавляют некоторое количество стандартного вещества сравнения и методом внутреннего стандарта определяют концентрацию неидентифицированного компонента X и сумму концентраций зарегистрированных в виде пиков известных компонентов пробы с последующим нормированием этих концентраций к единице

$$\frac{K_{B_x} Q_x}{K_{B_{cm}} Q_{cm}} r_{B_{cm}} + \frac{\sum K_{B_i} Q_i}{K_{B_{cm}} Q_{cm}} r_{B_{cm}} = 1, \quad (4.7)$$

где K_{B_x} и $K_{B_{cm}}$ - массовые коэффициенты чувствительности компонента X и стандарта относительно бензола; $\sum K_{B_i} Q_i$ - сумма произведений массовых коэффициентов чувствительности на площади хроматографических пиков известных компонентов пробы; $r_{B_{cm}} = \frac{W_{cm}}{W_{np}}$ - масса стандарта, добавляемого к пробе, отнесённая к массе пробы без стандарта.

Из уравнения (4.7) можно определить массовую долю компонента X в пробе

$$C_{B_x} = \frac{K_{B_x} Q_x}{K_{B_{cm}} Q_{cm}} r_{B_{cm}} = 1 - \frac{\sum K_{B_i} Q_i}{K_{B_{cm}} Q_{cm}} r_{B_{cm}}, \quad (4.8)$$

а также массовый коэффициент чувствительности компонента X относительно бензола

$$K_{B_x} = \left(\frac{1 - \frac{\sum K_{B_i} Q_i}{K_{B_{cm}} Q_{cm}} r_{B_{cm}}}{\frac{Q_x}{Q_{cm}} r_{B_{cm}}} \right) K_{B_{cm}} \quad (4.9)$$

Мольную долю неидентифицированного компонента в пробе определяют по уравнению

$$C_{M_x} = 1 - \frac{\sum K_{M_i} Q_i}{K_{M_{cm}} Q_{cm}} r_{M_{cm}}, \quad (4.10)$$

где $\sum K_{M_i} Q_i$ - сумма произведений мольных коэффициентов чувствительности на площади хроматографических пиков известных компонентов пробы; $K_{M_{cm}}$ - мольный коэффициент чувствительности стандарта;

$r_{M_{cm}} = \frac{W_{cm}}{M_{cm} \left(\sum \frac{W_i}{M_i} + \frac{W_x}{M_x} \right)}$ - количество молей стандарта, отнесённое к ко-

личеству молей компонентов пробы без стандарта; $\sum \frac{W_i}{M_i}$ и $\frac{W_x}{M_x}$ - количество молей суммы известных компонентов пробы и компонента X соответственно.

Мольные коэффициенты чувствительности известных компонентов пробы и стандарта для ПИД относительно бензола определяют по уравнению [15] с помощью эффективного углеродного числа (ЭУЧ), которое рассчитывается путём суммирования вкладов в ЭУЧ каждого углеродного атома в молекуле анализируемого вещества с учётом характера его связи с другими атомами.

Расчёт.

По уравнению [15] определяются мольные коэффициенты чувствительности известных компонентов пробы, а затем и массовые коэффициенты чувствительности по соотношению (4.4), приведённому в задаче № 2:

$$\begin{aligned} \text{Этилформиат} - K_{M_1} &= \frac{\text{ЭУЧ}_{cm}}{\text{ЭУЧ}_i} = \frac{6}{2} = 3,0; \text{ откуда } K_{B_1} = K_{M_1} \frac{M_1}{M_{\text{бенз}}} \\ &= \frac{3 \cdot 74,08}{78,11} = 2,85. \end{aligned}$$

$$1. \text{ Бензол} - K_{M_2} = \frac{6}{6} = 1,0, \text{ откуда } K_{B_2} = \frac{1 \cdot 78,11}{78,11} = 1.$$

$$2. \text{ Октен-1} - K_{M_3} = \frac{6}{7,95} = 0,75, \text{ откуда } K_{B_3} = \frac{0,75 \cdot 112,22}{78,11} = 1,08.$$

$$3. \text{ Гептанол-1} - K_{M_4} = \frac{6}{6,4} = 0,94, \text{ откуда } K_{B_4} = \frac{0,94 \cdot 116,21}{78,11} = 1,4.$$

$$4. \text{ Гептан (стандарт)} - K_{M_{cm}} = \frac{6}{7} = 0,86, \text{ откуда } K_{B_{ст}} = \frac{0,86 \cdot 100,21}{78,11} = 1,1.$$

По уравнению (4.8) определяется массовая доля неидентифицированного компонента в пробе.

$$C_{B_x} = 1 - \left(\frac{2,85 \cdot 2944 + 1 \cdot 9379 + 1,08 \cdot 9141 + 1,4 \cdot 8110}{1,1 \cdot 8975} \right) \cdot \frac{0,1651}{0,8254} =$$

$$= 1 - \frac{38995,7}{1,1 \cdot 8975} \cdot 0,2 = 1 - 0,79 = 0,21$$

Массовые доли компонентов 1÷4 определяются методом внутренней нормализации

$$C_{B_1} + C_{B_2} + C_{B_3} + C_{B_4} = 0,79$$

$$C_{B_1} = \frac{2,85 \cdot 2944}{38995,7} \cdot 0,79 = 0,17; \quad C_{B_2} = \frac{1 \cdot 9379}{38995,7} \cdot 0,79 = 0,19;$$

$$C_{B_3} = \frac{1,08 \cdot 9141}{38995,7} \cdot 0,79 = 0,2; \quad C_{B_4} = \frac{1,4 \cdot 8110}{38995,7} \cdot 0,79 = 0,23$$

Массы компонентов в пробе определяются из соотношения $W_i = C_{B_i} W_{np}$, тогда

$$W_x = 0,21 \cdot 0,8254 = 0,173;$$

$$W_1 = 0,17 \cdot 0,8254 = 0,140;$$

$$W_2 = 0,19 \cdot 0,8254 = 0,157;$$

$$W_3 = 0,2 \cdot 0,8254 = 0,165;$$

$$W_4 = 0,23 \cdot 0,8254 = 0,190.$$

Молекулярную массу компонента X ориентировочно определяют по уравнению $M_x = J_x \cdot 14 + 2$, при допущении неспецифического, дисперсионного взаимодействия с неполярной неподвижной фазой.

$$\text{Тогда } M_x = 9,0 \cdot 14 + 2 = 128.$$

Зная массы всех компонентов пробы и молекулярную массу компонента X, определяют

$$r_{M_{cm}} = \frac{W_{cm}}{M_{cm} \left(\sum \frac{W_i}{M_i} + \frac{W_x}{M_x} \right)} =$$

$$= \frac{0,1651}{100,21 \left[\left(\frac{0,140}{74,08} + \frac{0,157}{78,11} + \frac{0,165}{112,22} + \frac{0,19}{116,21} \right) + \frac{0,173}{128} \right]} = 0,198$$

По уравнению (4.10) определяется мольная доля компонента X в пробе

$$C_{M_x} = 1 - \left(\frac{3 \cdot 2944 + 1 \cdot 9379 + 0,75 \cdot 9141 + 0,94 \cdot 8110}{0,86 \cdot 8975} \right) \cdot 0,198 = 0,16$$

Массовый коэффициент чувствительности компонента X относительно бензола для ПИД определяется по уравнению (4.9)

$$K_{B_x} = \left(\frac{1 - \frac{38995,7}{1,1 \cdot 8975} \cdot 0,2}{\frac{9968}{8975} \cdot 0,2} \right) \times 1,1 = 1,04$$

Мольный коэффициент чувствительности компонента X относительно бензола для ПИД определяется по уравнению

$$K_{M_x} = \frac{C_{M_x} Q_{cm}}{r_{M_{cm}} Q_x} K_{M_{cm}} = \frac{0,16 \cdot 8975}{0,198 \cdot 9968} \cdot 0,86 = 0,63$$

Сравнивая полученные значения K_{M_x} и K_{B_x} с расчётными значениями по уравнению [15] для нонана $K_{M_x}^{Расч} = \frac{6}{9} = 0,667$ и $K_{B_x}^{Расч} = K_{M_x}^{Расч} \cdot \frac{M_x}{M_{cm}} = \frac{0,667 \cdot 128}{78,11} = 1,09$, можно предположить, что неидентифицированный

компонент – это нонан, так как расхождения между экспериментальными и расчётными данными не превышают 5,5%. Кроме того, линейный индекс удерживания $J_x = 9,0$, что также соответствует нонану.

Примечание. В целях повышения точности анализов массовые и мольные коэффициенты чувствительности для ПИД следует определять экспериментально на основе анализов бинарных искусственных смесей стандарта с каждым из определяемых компонентов, так как значения ЭУЧ зависят так же от конструкции детектора и режима его работы.

Задача 5.

Определить методом добавки содержание компонентов в смеси продуктов окисления изобутана. На двух хроматограммах этой смеси до и после добавления дополнительного количества трет-бутилового спирта (7 масс. ч. на 100 масс. ч. исходной смеси) элюируются следующие четыре компонента: 1 – *трет*-бутиловый спирт; 2 – ацетон; 3 – *ди-трет*-бутилпероксид; 4 – *трет*-бутилгидропероксид. Площади пиков 1-4 на хроматограммах соответственно равны (в $см^2$) до добавления: 2,1; 0,24; 1,28; 2,3 и после добавления *трет*-бутилового спирта (компонент №1): 2,3; 0,21; 1,13 и 20,6. В качестве газа-носителя используется азот. Детектор – катарометр.

Теоретическое введение.

Метод добавки [14] используется, если отсутствует возможность выбора стандарта, который регистрировался бы в виде отдельного пика на

хроматограмме исследуемой смеси. Если в качестве внутреннего стандарта используется вещество, входящее в состав анализируемой смеси (компонент №1), то его содержание в первоначальной пробе определяется по уравнению:

$$C_1 = \frac{Q_1'}{\frac{Q_{1+D}'' \cdot Q_2'}{Q_2''} - Q_1'} \cdot 100 \cdot r_D, \quad (4.11)$$

где Q_1' и Q_{1+D}'' - площади пиков компонента №1 на хроматограммах до и после добавления фиксированного количества его к исходной смеси; Q_2' и Q_2'' - соответствующие площади пиков какого-либо другого компонента смеси, например, второго; r_D - отношение массы добавляемого вещества к массе исходной смеси.

Содержание остальных компонентов рассчитывают на основании площадей их пиков на хроматограмме исходной (до добавления компонента №1) смеси по уравнению:

$$C_i = \frac{K_{B_i} Q_i}{K_{B_1} Q_1} C_1, \quad (4.12)$$

где K_{B_i} и K_{B_1} - массовые коэффициенты чувствительности i -го компонента и компонента №1 относительно бензола для используемого детектора.

Расчёт.

$$r_D = \frac{7}{100} = 0,07$$

Содержание компонента №1 (*трет*-бутиловый спирт) в исходной смеси

$$C_1 = \frac{2,1}{\frac{2,3 \cdot 0,24}{0,21} - 2,1} \cdot 100 \cdot 0,07 = 27,8\%$$

Массовые коэффициенты чувствительности детектора равны [14]: для *трет*-бутилового спирта $K_{B_1} = 1,57$, для ацетона $K_{B_2} = 1,10$, для ди-*трет*-бутилпероксида $K_{B_3} = 1,38$ и для *трет*-бутилгидропероксида $K_{B_4} = 1,58$.

Тогда содержание ацетона:

$$C_2 = \frac{1,10 \cdot 0,24}{1,57 \cdot 2,1} \cdot 27,8 = 2,2\%$$

Содержание ди-*трет*-бутилпероксида:

$$C_3 = \frac{1,38 \cdot 1,28}{1,57 \cdot 2,1} \cdot 27,8 = 14,9\%$$

Содержание *трет*-бутилгидропероксида:

$$C_4 = \frac{1,58 \cdot 2,3}{1,57 \cdot 2,1} \cdot 27,8 = 30,6\%$$

Сумма концентраций равна 75,5%, т.е. в смеси присутствуют вещества, пики которых не зарегистрированы на хроматограмме.

Задача 6.

Определить концентрации компонентов анализируемой смеси с использованием метода двойного внутреннего стандарта для количественной интерпретации хроматограмм, если хроматографическое разделение проводилось на колонке, заполненной хромосорбом W-AW с 15% масс. полидиметилсилоксана ПМС-1000, при температуре колонки $T_c = 353 \text{ K}$, в качестве газа-носителя применялся азот, а хроматографические сигналы пламенно-ионизационного детектора измерялись с помощью системы автоматизации анализа САА-06. В анализируемую смесь вводилось фиксированное количество двух стандартных веществ сравнения (гексан и декан), элюирующихся до и после анализируемых компонентов пробы.

Исходные данные приведены в таблице.

Компоненты	Исходная концентрация в пробе, C_i^{max} , масс. доли	Индекс удерживания	Массовый коэффициент чувствительности	Хроматографический сигнал относительно стандартов (средний из $n \geq 5$ последовательных анализов)			
				$Q_i / Q_{cm.1}$	$Q_i / Q_{cm.2}$	$h_i / h_{cm.1}$	$h_i / h_{cm.2}$
Гексан (ст.1)	$\Gamma_{ст.1}=0,15$	6,00	1,11				
Бензол	0,085	6,71	1,00	0,64	0,376	0,479	0,645
Пиридин	0,124	7,35	1,21	0,752	0,455	0,671	0,733
Октен	0,214	7,85	1,10	1,233	0,979	0,869	1,43
Дибутиловый эфир	0,265	8,73	1,43	1,293	0,775	1,08	1,29
Гептанол-1	0,312	9,62	1,39	1,559	0,927	0,922	1,206
Декан (ст.2)	$\Gamma_{ст.2}=0,26$	10,00	1,09				

Теоретическое введение.

Метод двойного внутреннего стандарта предусматривает введение в пробу двух или более стандартных веществ сравнения, которые (по аналогии с определением интерполяционных величин удерживания) элюируют-

ся до и после определяемых компонентов. Концентрация i -го компонента в анализируемой пробе определяется по уравнению:

$$C_i = \sqrt{\frac{K_i y_i}{K_{cm.1} \cdot y_{cm.1}} \cdot r_{cm.1}} \cdot \sqrt{\frac{K_i y_i}{K_{cm.2} \cdot y_{cm.2}} \cdot r_{cm.2}}, \quad (4.13)$$

где K_i , $K_{cm.1}$, $K_{cm.2}$ – коэффициенты чувствительности (массовые или мольные, в зависимости от вида определяемой концентрации), используемого детектора для i -го компонента и стандартных веществ 1 и 2 относительно бензола; y_i , $y_{cm.1}$, $y_{cm.2}$ – соответственно хроматографические сигналы (площадь пика Q , высота пика h или произведение высоты пика на расстояние удерживания $h \cdot l_R$); $r_{cm.1}$, $r_{cm.2}$ – отношение количества стандартных веществ 1 и 2, введенных в пробу, к количеству пробы без стандартов.

Как видно из уравнения (4.13), концентрация i -го компонента определяется как среднее геометрическое из двух значений, рассчитанных относительно стандарта 1 и стандарта 2. Возможно использование при интерпретации хроматограмм и среднего арифметического значения концентраций.

Метод двойного внутреннего стандарта обладает большей (по сравнению с обычным внутренним стандартом) точностью, так как обеспечивает взаимную корреляцию погрешностей как самих сигналов, так и коэффициентов чувствительности для веществ, значения t_R и K которых удовлетворяют условию: $t_{R_{cm.2}} > t_{R_i} > t_{R_{cm.1}}$ и $K_{cm.1} > K_i > K_{cm.2}$. Это связано с компенсирующим влиянием двух стандартов в одном цикле анализа.

В зависимости от локализации пика компонента на хроматограмме компенсирующее влияние стандартов будет неодинаковым. Так, если стандартами являются n -алканы, то это влияние может быть учтено путем введения индекса удерживания. Тогда

$$C_i = y_i K_i \left[\frac{r_{cm.2}}{y_{cm.2} \cdot K_{cm.2}} \cdot \delta J_i + (1 - \delta J_i) \cdot \frac{r_{cm.1}}{y_{cm.1} \cdot K_{cm.1}} \right], \quad (4.14)$$

где $\delta J_i = \frac{J_i - J_{cm.1}}{J_{cm.2} - J_{cm.1}}$ – степень локализации i -го компонента на хромато-

грамме между пиками стандартов по удерживанию; J_i , $J_{cm.1}$, $J_{cm.2}$ – линейные индексы удерживания i -го компонента, стандарта №1 и №2 соответственно, или

$\delta J_i = \frac{J_{q_i} - J_{q_{cm.1}}}{J_{q_{cm.2}} - J_{q_{cm.1}}}$ – степень локализации i -го компонента

по чувствительности; J_{q_i} , $J_{q_{cm.1}}$, $J_{q_{cm.2}}$ – индексы чувствительности i -

го компонента, стандарта №1 и стандарта №2 соответственно [16]. Если $K_i / \sqrt{K_{cm.1} \cdot K_{cm.2}} \approx 1,0$ то расчет C_i можно проводить без учета коэффициентов чувствительности детектора с использованием как представительных, так и коррелируемых хроматографических сигналов. Это справедливо для веществ и стандартов с близкой молекулярной структурой и физико-химическими свойствами.

Если $\delta J_i = 0$, то C_i вычисляется только относительно одного стандарта №1. Если $\delta J_i = 1$, то C_i вычисляется относительно стандарта №2. В случае, когда $0 < \delta J_i < 1$, то C_i определяется как относительно стандарта №1, так и стандарта №2 с соответствующим вкладом в конечный результат, пропорциональный величине δJ_i . Когда же $\delta J_i = 0,5$, вклады ст.1 и ст.2 в определение C_i выравниваются и уравнение (4.14) становится подобным уравнению (4.13) без локализации пика по удерживанию или по чувствительности.

При расчете концентраций по уравнению (4.13) наибольшая точность будет при $\delta J_i \approx 0,5$ или $\delta J_{q_i} \approx 0,5$.

Расчет

Массовые доли компонентов в пробе рассчитывают по уравнениям (4.13) и (4.14) с использованием относительных хроматографических сигналов $Q_i / Q_{cm.1}$ и $Q_i / Q_{cm.2}$ (см. таблицу с исходными данными).

Для сравнения определяют также концентрации компонентов с использованием сигналов $h_i / h_{cm.1}$ и $h_i / h_{cm.2}$ без коэффициентов чувствительности по уравнениям:

$$C_i = \sqrt{\frac{h_i}{h_{cm.1}} \cdot r_{cm.1} \cdot \frac{h_i}{h_{cm.2}} \cdot r_{cm.2}} \quad (4.15)$$

$$C_i = \frac{h_i}{h_{cm.2}} \cdot r_{cm.2} \cdot \delta J_i + (1 - \delta J_i) \cdot \frac{h_i}{h_{cm.1}} \cdot r_{cm.1} \quad (4.16)$$

Концентрации компонентов в массовых долях:

1. Для бензола:

– по уравнению (4.13) $C_i = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 0,64 \cdot 0,376 \cdot 0,15 \cdot 0,26}{1,11 \cdot 1,09}} = 0,088$

– по уравнению (4.14)

$$C_1 = \frac{0,376 \cdot 0,1775 \cdot 0,26 \cdot 1,00}{1,09} + \frac{0,64 \cdot 0,8225 \cdot 0,15 \cdot 1,00}{1,11} = 0,087$$

– по уравнению (4.15) $C_1 = \sqrt{0,479 \cdot 0,645 \cdot 0,15 \cdot 0,26} = 0,110$

– по уравнению (4.16) $C_1 = 0,645 \cdot 0,26 \cdot 0,1775 + 0,479 \cdot 0,8225 \cdot 0,15 = 0,089$

2. Для пиридина:

– по уравнению (4.13) $C_2 = \sqrt{\frac{0,752 \cdot 0,455 \cdot 1,21 \cdot 1,21 \cdot 0,15 \cdot 0,26}{1,11 \cdot 1,09}} = 0,127$

– по уравнению (4.14)

$$C_2 = \frac{0,455 \cdot 0,3375 \cdot 1,21 \cdot 0,26}{1,09} + \frac{0,752 \cdot 0,6625 \cdot 1,21 \cdot 0,15}{1,11} = 0,126$$

– по уравнению (4.15) $C_2 = \sqrt{0,671 \cdot 0,733 \cdot 0,15 \cdot 0,26} = 0,138$

– по уравнению (4.16) $C_2 = 0,733 \cdot 0,3375 \cdot 0,26 + 0,671 \cdot 0,6625 \cdot 0,15 = 0,131$

3. Для октена:

– по уравнению (4.13) $C_3 = \sqrt{\frac{1,233 \cdot 0,979 \cdot 1,10 \cdot 0,15 \cdot 0,26}{1,11 \cdot 1,09}} = 0,217$

– по уравнению (4.14)

$$C_3 = \frac{0,979 \cdot 0,4625 \cdot 1,10 \cdot 0,26}{1,09} + \frac{1,233 \cdot 0,5375 \cdot 1,10 \cdot 0,15}{1,11} = 0,217$$

– по уравнению (4.15) $C_3 = \sqrt{0,869 \cdot 1,43 \cdot 0,15 \cdot 0,26} = 0,220$

– по уравнению (4.16) $C_3 = 1,43 \cdot 0,26 \cdot 0,4625 + 0,5375 \cdot 0,869 \cdot 0,15 = 0,242$

4. Для дибутилового эфира:

– по уравнению (4.13) $C_4 = \sqrt{\frac{1,293 \cdot 0,775 \cdot 1,43 \cdot 1,43 \cdot 0,15 \cdot 0,26}{1,11 \cdot 1,09}} = 0,257$

– по уравнению (4.14)

$$C_4 = \frac{0,775 \cdot 1,43 \cdot 0,26 \cdot 0,6825}{1,09} + \frac{0,3175 \cdot 1,293 \cdot 1,43 \cdot 0,15}{1,11} = 0,260$$

– по уравнению (4.15) $C_4 = \sqrt{1,08 \cdot 1,29 \cdot 0,15 \cdot 0,26} = 0,233$

– по уравнению (4.16) $C_4 = 1,29 \cdot 0,26 \cdot 0,6825 + 0,3175 \cdot 1,08 \cdot 0,15 = 0,280$

5. Для гептанола-1:

– по уравнению (4.13) $C_5 = \sqrt{\frac{1,559 \cdot 0,927 \cdot 1,39 \cdot 1,39 \cdot 0,15 \cdot 0,26}{1,11 \cdot 1,09}} = 0,300$

– по уравнению (4.14)

$$C_5 = \frac{0,927 \cdot 1,39 \cdot 0,26 \cdot 0,905}{1,09} + \frac{0,095 \cdot 1,559 \cdot 1,39 \cdot 0,15}{1,11} = 0,306 \quad (4.14)$$

– по уравнению (4.15) $C_5 = \sqrt{0,922 \cdot 1,206 \cdot 0,15 \cdot 0,26} = 0,208$

– по уравнению (4.16) $C_5 = 1,206 \cdot 0,26 \cdot 0,905 + 0,095 \cdot 0,922 \cdot 0,15 = 0,297$.

Результаты расчета приведены в таблице:

Компоненты пробы	δJ_i	$1 - \delta J_i$	Концентрация, C_i^*			
			(4.13)	(4.14)	(4.15)	(4.16)
1. Бензол	0,1775	0,8225	0,088 (3,5)	0,087 (2,4)	0,110 (29,4)	0,089 (4,7)
2. Пиридин	0,3375	0,6625	0,127 (2,4)	0,126 (1,6)	0,138 (11,3)	0,131 (5,6)
3. Октен	0,4625	0,5375	0,217 (1,4)	0,217 (1,4)	0,220 (2,8)	0,242 (13,1)
4. Дибуттиловый эфир	0,6825	0,3175	0,257 (3,0)	0,260 (1,9)	0,233 (12,1)	0,280 (5,7)
5. Гептанол-1	0,9050	0,0950	0,300 (3,8)	0,306 (1,9)	0,208 (33,3)	0,297 (4,8)

Из приведенных в таблице результатов количественной интерпретации хроматограмм методом двойного внутреннего стандарта видно, что наибольшая точность определения концентраций компонентов пробы наблюдается при локализации пика компонента по удерживанию между стандартами гексаном и деканом по уравнению (4.14) с использованием массовых коэффициентов чувствительности детектора относительно бензола.

Погрешность определения концентраций по уравнению (4.13) без локализации пика увеличивается для бензола $\delta_1 = 3,5\%$ при $\delta J_1 = 0,1775$ и для гептанола-1 $\delta_5 = 3,8\%$ при $\delta J_5 = 0,905$ и несколько уменьшается для октена $\delta_3 = 1,4\%$ при $\delta J_3 = 0,4625$.

Расчет концентраций компонентов пробы с использованием в качестве хроматографических сигналов отношения высот пиков по уравнениям (4.15) и (4.16) показывает, что коррелируемый сигнал – высота пика приобретает в методе двойного внутреннего стандарта свойства представительного сигнала. Погрешность определения концентраций компонентов по уравнению (4.16) при локализации пика наибольшая для октена $\delta_3 = 13,1\%$ при $\delta J_3 = 0,4625$ и уменьшается для бензола и гептанола-1 до $\delta_5 = 3,8\%$, а по уравнению (4.15) напротив – для октена она значительно меньше ($\delta_3 = 1,4\%$), чем для бензола ($\delta_1 = 29,4\%$) и гептанола-1 ($\delta_5 = 33,3\%$), что подтверждает наличие взаимной корреляции как самих

* В скобках приведена погрешность определения концентрации

$$C_i / \delta = \frac{|C_i - C_i^{исх}|}{C_i^{исх}} \cdot 100$$

хроматографических сигналов, так и коэффициентов чувствительности детектора в методе двойного внутреннего стандарта при расчете хроматограммы из одного цикла анализа.

Задача 7

Определить концентрации компонентов анализируемой смеси методом последовательного ввода пробы и стандартов с использованием системы «метка–стандарт» для количественной интерпретации хроматограмм, если хроматографическое разделение проводилось на колонке, заполненной хромосорбом W-AW с 15% масс. полидиметилсилоксана ПМС-1000, при температуре колонки $T_c = 353$ К, в качестве газа-носителя применялся азот, а хроматографические сигналы пламенно-ионизационного детектора измерялись с помощью системы автоматизации анализа САА-06. В пробу и дополнительную смесь, содержащую стандартные вещества, вводится фиксированное количество вещества-метки (бензол), а расчет концентрации производится из двух хроматограмм. Исходные данные приведены в таблице.

Компоненты и их концентрация в масс. долях		Массовые коэффициенты чувствительности компонентов		Отношение площадей пиков компонентов из двух хроматограмм		
В пробе	В смеси стандартов	В пробе	В смеси стандартов	$\left(\frac{\bar{Q}_i'}{Q_M'}\right)$	$\left(\frac{\bar{Q}_M''}{Q_{см.}''}\right)$	$\left(\frac{\bar{Q}_M''}{\sqrt{Q_{см.1}'' \cdot Q_{см.2}''}}\right)$
Этилформиат, 0,09	Пропанон-2, 0,095	3,03	2,25	0,186	4,14 ^x	-
Бутанон-2, 0,126	Гептан, 0,214	1,841	1,10	0,403	4,14 ^x	-
Бензол (метка) $r_M' = 0,16$	Бензол (метка) $r_M'' = 0,17$	1,00	1,00	-	-	-
Пиридин, 0,215	Октан, 0,259	1,21	1,10	1,110	0,851 ^{xx}	-
Октен, 0,254	Нонан, 0,112	1,10	1,09	1,440	0,899 ^{xx}	0,787 ^{xxx}
Гептанол-1, 0,315	Декан, 0,32	1,39	1,09	1,420	-	1,006 ^{xxxx}

Примечание:

^x - стандарт пропанон-2;

^{xx} - стандарт гептан;

^{xxx} - стандарты гептан и октан;

^{xxxx} - стандарты нонан и декан.

Теоретическое введение.

Наибольшее распространение при количественной интерпретации хроматограмм получили методы абсолютной градуировки, внутреннего и двойного внутреннего стандарта, добавки, внутренней нормализации, а также метод предусматривающий асинхронный ввод пробы и стандартов, который является промежуточным между методами абсолютной градуировки, внутреннего стандарта или добавки при постоянном объеме вводимой пробы. Метод с использованием системы «метка-стандарт» исключает необходимость ввода фиксированных объемов проб. К пробе и смеси стандартов добавляют некоторое количество еще одного вещества, называемого меткой. Метод может быть реализован как путем последовательного хроматографирования смесей «проба+метка» и «стандарт+метка», так и путем асинхронного ввода, если обеспечивается раздельная регистрация всех пиков на хроматограмме [14]. Концентрации компонентов пробы рассчитывают по следующим уравнениям:

$$C_i = \frac{K_i \cdot Q'_i}{K_{cm} \cdot Q''_{cm}} \cdot C_{cm} \cdot \frac{Q''_M \cdot r'_M}{Q'_M \cdot r''_M} = \left(\frac{\bar{Q}'_i}{Q'_M} \right) \cdot \left(\frac{\bar{Q}''_M}{Q''_{cm}} \right) \cdot \left(\frac{K_i}{K_{cm}} \right) \cdot \left(\frac{r'_M}{r''_M} \right) \cdot C_{cm}, \quad (4.17)$$

или

$$C_i = \left(\frac{\bar{Q}'_i}{Q'_M} \right) \cdot \left(\frac{\bar{Q}''_M}{\sqrt{Q''_{cm.1} \cdot Q''_{cm.2}}} \right) \cdot \left(\frac{K_i}{\sqrt{K_{cm.1} \cdot K_{cm.2}}} \right) \cdot \left(\frac{r'_M}{r''_M} \right) \cdot \sqrt{C_{cm.1} \cdot C_{cm.2}}, \quad (4.18)$$

где $\left(\frac{\bar{Q}'_i}{Q'_M} \right)$, $\left(\frac{\bar{Q}''_M}{Q''_{cm}} \right)$, $\left(\frac{\bar{Q}''_M}{\sqrt{Q''_{cm.1} \cdot Q''_{cm.2}}} \right)$ – отношение площадей хро-

графических пиков на первой (один штрих) и второй (два штриха) хроматограммах, среднее арифметическое из $n \geq 5$ последовательных анализов (проба + метка) и (смесь стандартов + метка); Q'_M и r'_M – площадь пика метки на первой хроматограмме (проба + метка) и отношение количества метки к количеству пробы без метки; Q''_M , r''_M – площадь пика метки на второй хроматограмме (смесь стандартов + метка) и отношение количества метки к количеству смеси стандартов без метки; Q'_i – площадь пика i -го компонента пробы на первой хроматограмме; Q''_{cm} , $Q''_{cm.1}$, $Q''_{cm.2}$ – площади пиков стандартов на второй хроматограмме; C_{cm} , $C_{cm.1}$, $C_{cm.2}$ – концентрации стандартных веществ сравнения в смеси стандартов; K_i , K_{cm} , $K_{cm.1}$, $K_{cm.2}$ – коэффициенты чувствительности детектора соответственно к i -му компоненту пробы и стандартным веществам относительно бензола.

Наибольшая точность определения C_i по уравнениям (4.17) и (4.18) будет наблюдаться при асинхронном вводе для анализа сначала исследуе-

мой пробы с меткой, а затем через некоторое время смеси стандартов с меткой. Тогда полученные хроматограммы будут идентичны одному циклу анализа и погрешность от влияния параметров процесса хроматографирования будет минимальной.

Метод последовательного ввода пробы и смеси стандартов с использованием системы «метка-стандарт» позволяет осуществить индивидуальный подбор для каждого анализируемого компонента пробы близких по физико-химическим свойствам и структуре стандартных веществ сравнения. Например, для определения концентрации по уравнениям (4.17) и (4.18) выбирают такие стандартные вещества, чтобы обеспечить равенство единице множителей с коэффициентами чувствительности ($K_i / K_{cm} \approx 1,0$ и $K_i / \sqrt{K_{cm.1} \cdot K_{cm.2}} \approx 1,0$). Тогда расчет концентраций можно проводить только по хроматографическим сигналам без учета коэффициентов чувствительности по уравнениям:

$$C_i = \left(\frac{\bar{Q}_i'}{Q_M'} \right) \cdot \left(\frac{\bar{Q}_M''}{Q_{cm}''} \right) \cdot \left(\frac{r_M'}{r_M''} \right) \cdot C_{cm} \quad (4.19)$$

$$C_i = \left(\frac{\bar{Q}_i'}{Q_M'} \right) \cdot \left(\frac{\bar{Q}_M''}{\sqrt{Q_{cm.1}'' \cdot Q_{cm.2}''}} \right) \cdot \left(\frac{r_M'}{r_M''} \right) \cdot \sqrt{C_{cm.1} \cdot C_{cm.2}} \quad (4.20)$$

Расчет

Концентрация этилформиата по уравнению (4.17), стандарт пропанон-2

$$C_1 = 0,186 \cdot 4,14 \cdot \frac{3,03}{2,25} \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,095 = 0,093 \quad ,$$

$$\text{погрешность определения } \delta_1 = \frac{0,093 - 0,09}{0,09} \cdot 100 = 3,3\% ;$$

по уравнению (4.19), стандарт пропанон-2

$$C_1 = 0,186 \cdot 4,14 \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,095 = 0,069 \quad ,$$

$$\text{погрешность определения } \delta_1 = \frac{0,09 - 0,069}{0,09} \cdot 100 = 23,3\% \quad .$$

Концентрация бутанона-2 по уравнению (4.17), стандарт пропанон-2

$$C_2 = 0,403 \cdot 4,14 \cdot \frac{1,84}{2,25} \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,095 = 0,122 \quad ,$$

$$\text{погрешность } \delta_2 = \frac{0,126 - 0,122}{0,126} \cdot 100 = 3,2\% \quad ;$$

по уравнению (4.19), стандарт пропанон-2

$$C_2 = 0,403 \cdot 4,14 \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,095 = 0,149 \text{ ,}$$

погрешность $\delta_2 = \frac{0,149 - 0,126}{0,126} \cdot 100 = 18,3\% \text{ .}$

Концентрация пиридина по уравнению (4.17), стандарт гептан

$$C_3 = 1,110 \cdot 0,851 \cdot \frac{1,21}{1,10} \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,214 = 0,209 \text{ ,}$$

погрешность $\delta_3 = \frac{0,215 - 0,209}{0,215} \cdot 100 = 2,8\% \text{ ;}$

по уравнению (4.19), стандарт гептан

$$C_3 = 1,110 \cdot 0,851 \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,214 = 0,190 \text{ ,}$$

погрешность $\delta_3 = \frac{0,215 - 0,190}{0,215} \cdot 100 = 11,6\% \text{ .}$

Концентрация октена по уравнению (4.17), стандарт гептан

$$C_4 = 1,440 \cdot 0,899 \cdot \frac{1,10}{1,10} \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,214 = 0,261 \text{ ,}$$

погрешность $\delta_4 = \frac{0,261 - 0,254}{0,254} \cdot 100 = 2,8\% \text{ ;}$

по уравнению (4.19), стандарт гептан

$$C_4 = 1,440 \cdot 0,899 \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot 0,214 = 0,261 \text{ , } \delta_4 = 2,8\% \text{ ;}$$

по уравнению (4.18), стандарт №1-гептан, стандарт №2-октан

$$C_4 = 1,44 \cdot 0,787 \cdot \frac{1,10}{\sqrt{1,10 \cdot 1,10}} \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot \sqrt{0,214 \cdot 0,259} = 0,251 \text{ ,}$$

погрешность $\delta_4 = \frac{0,254 - 0,251}{0,254} \cdot 100 = 1,2\% \text{ ;}$

по уравнению (4.20), стандарты гептан и октан

$$C_4 = 1,44 \cdot 0,787 \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot \sqrt{0,214 \cdot 0,259} = 0,251 \text{ ,}$$

погрешность $\delta_4 = \frac{0,254 - 0,251}{0,254} \cdot 100 = 1,2\% \text{ .}$

Концентрация гептанола-1 по уравнению (4.18), стандарт №1-нонан, стандарт №2-декан

$$C_5 = 1,42 \cdot 1,006 \cdot \frac{1,39}{\sqrt{1,09 \cdot 1,09}} \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot \sqrt{0,112 \cdot 0,32} = 0,325 \text{ ,}$$

$$\text{погрешность } \delta_5 = \frac{0,325 - 0,315}{0,315} \cdot 100 = 3,2\% ;$$

по уравнению (4.20), стандарты нонан и декан

$$C_5 = 1,42 \cdot 1,006 \cdot \frac{0,16}{0,17} \cdot \sqrt{0,112 \cdot 0,32} = 0,255 ,$$

$$\text{погрешность } \delta_5 = \frac{0,315 - 0,255}{0,315} \cdot 100 = 19,0\% .$$

Таким образом, погрешность определения концентраций по уравнениям (4.17) и (4.18) с использованием массовых коэффициентов чувствительности исследуемых компонентов пробы и смеси стандартных веществ сравнения не превышает 3,3% для этилформиата.

Наименьшая погрешность наблюдается для октена по уравнениям (4.17) и (4.19), а также по уравнениям (4.18) и (4.20) когда стандарты имеют близкие физико-химические свойства с исследуемым компонентом, т.е.

$$K_{B_4} = K_{B_{cm.1}} = K_{B_{cm.2}} = 1,10 .$$

Сравнение полученных концентраций этилформиата, бутанона–2 и пиридина по уравнениям (4.19) показывает, что при уменьшении абсолютной величины отношения массовых коэффициентов чувствительности исследуемого компонента и стандартного вещества погрешность уменьшается от 23,3% для этилформиата до 11,6% для пиридина.

Задача 8

Определить мольные коэффициенты чувствительности для пяти неидентифицированных компонентов анализируемой смеси относительно бензола при использовании хроматографических сигналов пламенно-ионизационного детектора и катарометра, если линейные индексы удерживания исследуемых компонентов неполярной неподвижной фазой соответственно равны: $J_1 = 6,35$, $J_2 = 6,91$, $J_3 = 7,58$, $J_4 = 7,96$ и $J_5 = 8,59$, а экспериментально полученные на хроматографе Цвет-500М с последовательно соединенными детекторами зависимости относительной мольной чувствительности от числа углеродных атомов в молекулах n -алканов z методом наименьших квадратов имеют вид: $1/K_M^{ДТП} = 0,35z - 1,22$ и $1/K_M^{ПВД} = 0,21z - 0,3$.

Хроматографирование проводится с применением азота в качестве газа-носителя. В анализируемую смесь добавляются два стандартных вещества сравнения: стандарт №1 - гексан, элюирующийся до первого компонента пробы, мольные коэффициенты чувствительности для которого равны: $K_{M_{cm.1}}^{ДТП} = 1,04$, $K_{M_{cm.1}}^{ПВД} = 1,02$ и стандарт №2 - нонан, элюирующийся после последнего (пятого) компонента пробы, мольные коэффициенты чувстви-

тельности для которого равны: $K_{M_{cm\ 2}}^{ДТП} = 0,55$ и $K_{M_{cm\ 1}}^{ПВД} = 0,66$. Количество стандартных веществ в пробе не нормируется. Отношения площадей пиков исследуемых компонентов к площади каждого из стандартов, измеренные системой автоматизации анализа САА-06, как среднее арифметическое из пяти последовательных анализов, приведены в таблице отдельно для ДТП и ПВД.

Компоненты	$\left(\frac{Q_i}{Q_1}\right)^{ДТП}$	$\left(\frac{Q_i}{Q_2}\right)^{ДТП}$	$\left(\frac{Q_i}{Q_1}\right)^{ПВД}$	$\left(\frac{Q_i}{Q_2}\right)^{ПВД}$
№1	2,131	0,266	1,359	0,221
№2	2,591	0,321	2,122	0,400
№3	2,815	0,361	1,564	0,375
№4	2,923	0,357	2,286	0,506
№5	4,385	0,548	1,874	0,378

Теоретическое введение.

Одной из проблем количественного анализа сложных смесей, содержащих неидентифицированные компоненты, является необходимость их предварительной идентификации с последующим использованием известных коэффициентов чувствительности детектора. Обычно их определяют путем хроматографирования смеси исследуемого компонента и стандартного вещества. Если смесь содержит один неидентифицированный компонент, то возможно определение относительного мольного коэффициента чувствительности для этого компонента методом контролируемой внутренней нормализации (см. задачу 4). В случае определения коэффициентов чувствительности для двух и более неидентифицированных компонентов предложено использовать интерполяционные методы представления хроматографических величин, а также связывающие их корреляционные уравнения с применением сигналов двух детекторов ДТП и ПВД [17, 18].

При расчете мольных коэффициентов чувствительности детекторов ДТП и ПВД для неидентифицированных компонентов относительно бензола используются индекс чувствительности [16], а также относительный коэффициент чувствительности i -го компонента для двух детекторов $K_{отн_i}^{ДТП/ПВД}$ [19, 20].

$$K_{отн_i}^{ДТП/ПВД} = \frac{K_{M_i}^{ДТП}}{K_{M_i}^{ПВД}} = \frac{\left(\frac{Q_i}{Q_{cm}}\right)^{ПВД}}{\left(\frac{Q_i}{Q_{cm}}\right)^{ДТП}} \cdot \frac{K_{M_{cm}}^{ДТП}}{K_{M_{cm}}^{ПВД}} \quad (4.21)$$

Где $K_{M_i}^{ДТП}$, $K_{M_i}^{ПВД}$, $K_{M_{cm}}^{ДТП}$, $K_{M_{cm}}^{ПВД}$ - мольные коэффициенты чувствительности детекторов ДТП и ПВД относительно бензола соответственно для i -го компонента и стандартного вещества; $\left(\frac{Q_i}{Q_{cm}}\right)^{ДТП}$ и $\left(\frac{Q_i}{Q_{cm}}\right)^{ПВД}$ - сред-

ние арифметические из n измерений отношений площадей хроматографических пиков i -го компонента и стандарта для ДТП и ПИД.

При использовании метода двойного внутреннего стандарта соотношение (4.21) принимает вид:

$$K_{отн_i, 1.2}^{ДТП/ПИД} = \sqrt{\frac{[(Q_i/Q_{cm1}) \cdot (Q_i/Q_{cm2})]^{ПИД}}{[(Q_i/Q_{cm1}) \cdot (Q_i/Q_{cm2})]^{ДТП}}} \cdot \sqrt{\frac{(K_{M_{cm1}} \cdot K_{M_{cm2}})^{ДТП}}{(K_{M_{cm1}} \cdot K_{M_{cm2}})^{ПИД}}} \quad (4.22)$$

По уравнению (4.22) $K_{отн_i}^{ДТП/ПИД}$ определяется с большей точностью, чем по (4.21), за счет уменьшения как случайных, так и систематических составляющих погрешностей, так как в процессе хроматографирования из одного цикла анализа происходит взаимная корреляция этих погрешностей при интерполяционной форме представления сигналов, что обосновано в работах М.С. Вигдергауза [21].

Из уравнения для индекса чувствительности и с учетом известных зависимостей ОМЧ от числа углеродных атомов в молекулах n -алканов $1/K_{M_z}^{ДТП} = a_1 + b_1 z$ и $1/K_{M_z}^{ПИД} = a_2 + b_2 z$ следует, что ОМЧ и индексы чувствительности для всех веществ независимо от их принадлежности к различным классам соединений связаны между собой следующими корреляционными уравнениями:

$$1/K_{M_i}^{ДТП} = a_1 + b_1 J_{ч_i}^{ДТП} \text{ и } 1/K_{M_i}^{ПИД} = a_2 + b_2 J_{ч_i}^{ПИД}, \quad (4.23)$$

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

Подставляя значения ОМЧ из (4.23) в уравнение (4.21), получаем линейную зависимость между индексами чувствительности исследуемого i -го компонента для ДТП и ПИД

$$J_{ч_i}^{ПИД} = K_{отн_i}^{ДТП/ПИД} \frac{b_1}{b_2} J_{ч_i}^{ДТП} + K_{отн_i}^{ДТП/ПИД} \frac{a_1}{b_2} - \frac{a_2}{b_2}, \quad (4.24)$$

где $K_{отн_i}^{ДТП/ПИД}$ - определяется согласно уравнению (4.21) или (4.22) по результатам хроматографирования исследуемой смеси.

Уравнение (4.24) содержит две неизвестные величины - индексы чувствительности $J_{ч_i}^{ДТП}$ и $J_{ч_i}^{ПИД}$, оно имеет бесконечное множество решений.

Для получения единственно правильного решения используется метод подбора, включающий дополнительную информацию об индексе удерживания i -го компонента смеси на колонке с неполярной неподвижной фазой, а также следующие известные в литературе закономерности:

1. Индекс удерживания большинства органических соединений на колонке с неполярной неподвижной фазой больше или равен их индексам чувствительности для ДТП и ПИД при использовании азота в качестве газа-носителя (разности $J_i - J_{ch_i}^{ДТП}$ и $J_i - J_{ch_i}^{ПИД}$ равны нулю или больше нуля) [22];
2. Индекс удерживания J_i и индексы чувствительности $J_{ch_i}^{ДТП}$ и $J_{ch_i}^{ПИД}$ характеризуют i -ое вещество, приравнивая его свойства к свойствам гипотетических n -алканов. Следовательно, можно определить индекс чувствительности по среднему из двух крайних значений в пределах «предпочтительной пары» соседний гомологов-стандартов (то есть в пределах $\Delta J_q = 1$) [23, 24].

Мольные коэффициенты чувствительности рассчитываются по экспериментальным значениям линейного индекса удерживания J_i , относительного коэффициента чувствительности двух детекторов $K_{отн_i}^{ДТП/ПИД}$ и на основании уравнений (4.23).

Алгоритм расчета предусматривает использование уравнения (4.24) для подбора двух крайних значений индексов чувствительности:

1. Первые крайние значения выбираются из предположения, что $J_{ch_i}^{ПИД}$ равен J_i , а по уравнению (4.24) определяется $J_{ch_i}^{ДТП}$. Если полученное значение $J_{ch_i}^{ДТП}$ будет больше J_i , то операция подбора повторяется, но $J_{ch_i}^{ПИД}$ задается уже равным значению $(J_i - 1)$ или $(J_i - 2)$ и т.д. до тех пор, пока $J_{ch_i}^{ДТП}$ станет меньше или равным J_i ;
2. Вторые крайние значения индексов чувствительности выбираются следующим образом:

2.1. Определяют локализацию полученного по п.1 $J_{ch_i}^{ПИД}$ в пределах величины единицы индекса. Для этого рассчитываются два значения индексов $J_{ch_i(1)}^{ПИД} = J_{ch_i}^{ПИД} - 1,0$ и $J_{ch_i(2)}^{ПИД} = J_{ch_i}^{ПИД} + 1,0$, а соответствующие им значения индексов чувствительности ДТП получают по уравнениям

$$J_{ch_i(1)}^{ДТП} = J_{ch_i(1)}^{ПИД} + \Delta J_{ch_i} \quad \text{и} \quad J_{ch_i(2)}^{ДТП} = J_{ch_i(2)}^{ПИД} + \Delta J_{ch_i}, \quad (4.25)$$

где $\Delta J_{ch_i} = J_{ch_i}^{ДТП} - J_{ch_i}^{ПИД}$ - разность индексов чувствительности двух детекторов, полученных по п.1;

2.2. Используя значения индексов чувствительности, полученных по п.2.1 и уравнения (4.23), рассчитываются $K_{отн_i(1)}^{ДТП/ПИД}$ и $K_{отн_i(2)}^{ДТП/ПИД}$ по следующим уравнениям:

$$K_{отн_i(1)}^{ДТП/ПВД} = \frac{a_2 + b_2 J_{ч_i(1)}^{ПВД}}{a_1 + b_1 J_{ч_i(1)}^{ДТП}}; \quad K_{отн_i(2)}^{ДТП/ПВД} = \frac{a_2 + b_2 J_{ч_i(2)}^{ПВД}}{a_1 + b_1 J_{ч_i(2)}^{ДТП}} \quad (4.26)$$

Погрешность расчета $K_{отн_i}^{ДТП/ПВД}$ по (4.26) определяют относительно экспериментальной величины $K_{отн_i,1,2}^{ДТП/ПВД}$, получаемой из реальных хроматограмм ДТП и ПВД.

$$\delta_{i(1)} = \frac{\left| K_{отн_i(1)}^{ДТП/ПВД} - K_{отн_i,1,2}^{ДТП/ПВД} \right|}{K_{отн_i,1,2}^{ДТП/ПВД}}; \quad \delta_{i(2)} = \frac{\left| K_{отн_i(2)}^{ДТП/ПВД} - K_{отн_i,1,2}^{ДТП/ПВД} \right|}{K_{отн_i,1,2}^{ДТП/ПВД}} \quad (4.27)$$

2.3. Второе крайнее значение индекса чувствительности ПВД выбирается по критерию минимальной величины погрешности $\delta_{i(1)}$ и $\delta_{i(2)}$, соответственно $J_{ч_i(1)}^{ПВД}$ или $J_{ч_i(2)}^{ПВД}$, а по уравнению (4.24) рассчитывают второе крайнее значение индекса чувствительности ДТП - $J_{ч_i(1)}^{ДТП}$ или $J_{ч_i(2)}^{ДТП}$.

По двум крайним значениям полученных по п.п. 1 и 2 индексов чувствительности определяются их средние значения:

$$J_{ч_i}^{ПВД} = \sqrt{J_{ч_i(n.1)}^{ПВД} \cdot J_{ч_i(n.2)}^{ПВД}}; \quad J_{ч_i}^{ДТП} = \sqrt{J_{ч_i(n.1)}^{ДТП} \cdot J_{ч_i(n.2)}^{ДТП}} \quad (4.28)$$

а по уравнениям (4.23) искомые мольные коэффициенты чувствительности $K_{M_i}^{ДТП}$, $K_{M_i}^{ПВД}$.

Расчет.

Компонент №1:

По уравнению (4.22) с учетом результатов хроматографирования смеси, приведенных в таблице

$$K_{отн_{1,1,2}}^{ДТП/ПВД} = \sqrt{\frac{1,359 \cdot 0,221 \cdot 1,04 \cdot 0,55}{2,131 \cdot 0,266 \cdot 1,02 \cdot 0,66}} = 0,67$$

С учетом коэффициентов корреляционных уравнений (4.23), уравнение (4.24) для компонента №1 примет вид:

$$J_{ч_1}^{ПВД} = 0,67 \frac{0,35}{0,21} J_{ч_1}^{ДТП} - 0,67 \frac{1,22}{0,21} + \frac{0,3}{0,21} = 1,12 J_{ч_1}^{ДТП} - 2,46$$

Используя метод подбора, задаем $J_{ч_1}^{ПВД}$ равным индексу удерживания $J_1 = 6,35$, тогда $J_{ч_1}^{ДТП} = 7,87$ по (4.24). Так как $7,87 > 6,35$, то задаем $J_{ч_1}^{ПВД} = 6,35 - 1 = 5,35$. При этом $J_{ч_1}^{ДТП} = 6,97$, что также больше J_1 . Тогда задаем $J_{ч_1}^{ПВД} = 6,35 - 2 = 4,35$ и получаем $J_{ч_1}^{ДТП} = 6,08$ несколько меньший величи-

ны J_1 . Таким образом, первые значения индексов чувствительности равны: $J_{\varphi_1}^{ПВД} = 4,35$ и $J_{\varphi_1}^{ДТП} = 6,08$.

Рассчитываем $\Delta J_{\varphi_1} = 6,08 - 4,35 = 1,73$ и задаем два значения $J_{\varphi_1}^{ПВД}$ в пределах единицы индекса $J_{\varphi_1(1)}^{ПВД} = 4,35 - 1,0 = 3,35$ и $J_{\varphi_1(2)}^{ПВД} = 4,35 + 1,0 = 5,35$.

Затем определяем по (4.25) индексы чувствительности ДТП соответственно

$$J_{\varphi_1(1)}^{ДТП} = 3,35 + 1,73 = 5,08 \quad \text{и} \quad J_{\varphi_1(2)}^{ДТП} = 5,35 + 1,73 = 7,08.$$

Подставляя полученные индексы в уравнения (4.26), определяют расчетные значения $K_{отн_1}^{ДТП/ПВД}$ и их погрешность по (4.27).

$$K_{отн_1(1)}^{ДТП/ПВД} = \frac{0,21 \cdot 3,35 - 0,3}{0,35 \cdot 5,08 - 1,22} = 0,723; \quad K_{отн_1(2)}^{ДТП/ПВД} = \frac{0,21 \cdot 5,35 - 0,3}{0,35 \cdot 7,08 - 1,22} = 0,655$$

$$\delta_{1(1)} = \frac{|0,723 - 0,67|}{0,67} = 0,079; \quad \delta_{1(2)} = \frac{|0,655 - 0,67|}{0,67} = 0,022 \quad .$$

Так как $\delta_{1(2)} < \delta_{1(1)}$, то вторые крайние значения индексов чувствительности будут равны: $J_{\varphi_1}^{ПВД} = 5,35$ и $J_{\varphi_1}^{ДТП} = 6,97$ в соответствии с уравнением (4.24).

По двум крайним значениям индексов рассчитывают средние по уравнениям (4.28).

$$J_{\varphi_1}^{ПВД} = \sqrt{4,35 \cdot 5,35} = 4,82 \quad \text{и} \quad J_{\varphi_1}^{ДТП} = \sqrt{6,08 \cdot 6,97} = 6,51 \quad ,$$

а молярные коэффициенты определяют по уравнению (4.23)

$$K_{M_1}^{ПВД} = \frac{1}{0,21 \cdot 4,82 - 0,3} = 1,4 \quad \text{и} \quad K_{M_1}^{ДТП} = \frac{1}{0,35 \cdot 6,51 - 1,22} = 0,94 \quad .$$

Компонент №2:

$$K_{отн_{2,1,2}}^{ДТП/ПВД} = \sqrt{\frac{2,122 \cdot 0,400 \cdot 1,04 \cdot 0,55}{2,591 \cdot 0,321 \cdot 1,02 \cdot 0,66}} = 0,93 \quad .$$

$$J_{\varphi_2}^{ПВД} = 0,93 \frac{0,35}{0,21} J_{\varphi_2}^{ДТП} - 0,93 \frac{1,22}{0,21} + \frac{0,3}{0,21} = 1,55 J_{\varphi_2}^{ДТП} - 3,97 \quad .$$

Задаем $J_{\varphi_2}^{ПВД} = 6,91$, тогда $J_{\varphi_2}^{ДТП} = 7,02$, так как $7,02 > 6,91$, $J_{\varphi_2}^{ПВД} = 6,91 - 1 = 5,91$ и $J_{\varphi_2}^{ДТП} = 6,37$, а первые крайние значения индексов равны: $J_{\varphi_2}^{ПВД} = 5,91$ и $J_{\varphi_2}^{ДТП} = 6,37$.

$$\Delta J_{\text{ч}} = 6,37 - 5,91 = 0,46 \text{ .}$$

$$J_{\text{ч}_2(1)}^{\text{ПВД}} = 5,91 - 1,0 = 4,91; J_{\text{ч}_2(2)}^{\text{ПВД}} = 5,91 + 1,0 = 6,91.$$

$$J_{\text{ч}_2(1)}^{\text{ДТП}} = 4,91 + 0,46 = 5,37; J_{\text{ч}_2(2)}^{\text{ДТП}} = 6,91 + 0,46 = 7,37.$$

$$K_{\text{отн}_2(1)}^{\text{ДТП/ПВД}} = \frac{0,21 \cdot 4,91 - 0,3}{0,35 \cdot 5,37 - 1,22} = 1,11; K_{\text{отн}_2(2)}^{\text{ДТП/ПВД}} = \frac{0,21 \cdot 6,91 - 0,3}{0,35 \cdot 7,37 - 1,22} = 0,85 \text{ .}$$

$$\delta_{2(1)} = \frac{|1,11 - 0,93|}{0,93} = 0,194; \delta_{2(2)} = \frac{|0,85 - 0,93|}{0,93} = 0,086,$$

следовательно, вторые крайние значения индексов равны: $J_{\text{ч}_2}^{\text{ПВД}} = 6,91$, а

$$J_{\text{ч}_2}^{\text{ДТП}} = 7,02.$$

$$J_{\text{ч}_2}^{\text{ПВД}} = \sqrt{5,921 \cdot 6,91} = 6,39 \text{ и } J_{\text{ч}_2}^{\text{ДТП}} = \sqrt{6,37 \cdot 7,02} = 6,69 \text{ .}$$

$$K_{M_2}^{\text{ПВД}} = \frac{1}{0,21 \cdot 6,39 - 0,3} = 0,96 \text{ и } K_{M_2}^{\text{ДТП}} = \frac{1}{0,35 \cdot 6,69 - 1,22} = 0,89 \text{ .}$$

Аналогично рассчитываются $K_{\text{отн}_3, 1,2}^{\text{ДТП/ПВД}}$; $K_{\text{отн}_4, 1,2}^{\text{ДТП/ПВД}}$; $K_{\text{отн}_5, 1,2}^{\text{ДТП/ПВД}}$; $J_{\text{ч}_3}^{\text{ПВД}}$;

$J_{\text{ч}_3}^{\text{ДТП}}$; $J_{\text{ч}_4}^{\text{ПВД}}$; $J_{\text{ч}_4}^{\text{ДТП}}$; $J_{\text{ч}_5}^{\text{ПВД}}$; $J_{\text{ч}_5}^{\text{ДТП}}$; $K_{M_3}^{\text{ПВД}}$; $K_{M_3}^{\text{ДТП}}$; $K_{M_4}^{\text{ПВД}}$; $K_{M_4}^{\text{ДТП}}$; $K_{M_5}^{\text{ПВД}}$; $K_{M_5}^{\text{ДТП}}$.

Результаты расчета приведены в таблице.

Компоненты	$K_{\text{отн}_{i,1,2}}^{\text{ДТП/ПВД}}$	$J_{\text{ч}_i}^{\text{ПВД}}$	$J_{\text{ч}_i}^{\text{ДТП}}$	$K_{M_i}^{\text{ПВД}}$	$K_{M_i}^{\text{ДТП}}$
№1	0,67	4,82	6,51	1,4	0,94
№2	0,93	6,39	6,69	0,96	0,89
№3	0,70	6,06	7,46	1,03	0,72
№4	0,97	7,44	7,21	0,79	0,77
№5	0,50	6,07	9,07	1,03	0,51

4.2. Качественный газохроматографический анализ

Задача 9.

При анализе смеси на колонке апиезоном L (25% масс. на цеолите). При 393,2К получены три пика, удельные объёмы удерживания равны: 14,7; 42,5; 165,5 см³/г. аналогичный анализ на колонке с карбоваксом 20м так же дал три пика с $V_g^T = 7,2; 23,0; 122,4$ см³/г. Использование смешанного сорбента (при равных массовых соотношениях апиезона на целите и карбовакса на целите) дало возможность получить на хроматограмме четыре пика при $V_g^T = 11,1; 24,5; 79,2; 96,3$ см³/г.

В анализируемой смеси возможно присутствие Н-гептана, Н-октана, масляного альдегида, 2-метилбутанола-1 и метил-*трет*-бутилового эфира. Определить какие из перечисленных соединений действительно присутствуют в анализируемой смеси.

Теоретическое введение.

При анализе многокомпонентных смесей удерживаемые объёмы двух или нескольких соединений, присутствие возможно в пробе, часто совпадают. Поэтому производят параллельные анализы на двух (и более) колонках с сорбентами различной полярности. Однако и здесь однозначная идентификация бывает затруднительна, если возможные компоненты, разделяемые на первой колонке, не разделяются на второй и наоборот. В таких случаях полезен метод, основанный на использовании колонок с последовательно изменяющейся селективностью [14]. Один из вариантов этого метода предусматривает анализ смеси на колонках с полярными и неполярными сорбентами, а также на колонках с бинарными сорбентами (включающими полярный и неполярный). Сопоставление полученных хроматограмм позволяет проследить «путь» каждого компонента при переходе неполярного сорбента к полярному, и тем самым обеспечить однозначную идентификацию. При этом следует иметь в виду, что удерживаемый объём практически линейно связан с составом смешанного сорбента.

Расчёт.

Ниже приведены значения V_g^T предполагаемых компонентов смеси при температуре колонки $T_c = 393,2$ К [25]:

Компонент смеси	Апиезон	Карбовакс 20м
Метил-трет-бутиловый эфир	14,1	7,3
Масляный альдегид	15,4	23,0
н-Гептан	42,6	7,3
2-метилбутанол-1	42,8	121,3
н-Нонан	167,0	23,3

Эти данные нанесены на график (рис.1), где левой оси ординат соответствует удерживание на колонке с апиезоном, а правой – на колонке с карбоваксом

Сравнение удельных объемов удерживания эталонных соединений с удельными объемами удерживания компонентов смеси показывает, что пик с $V_g^T = 14,7$ на колонке с апиезоном может отвечать метил-*трет*-бутиловому эфиру и масляному альдегиду, пик с $V_g^T = 42,5$ - Н-гептану и 2-

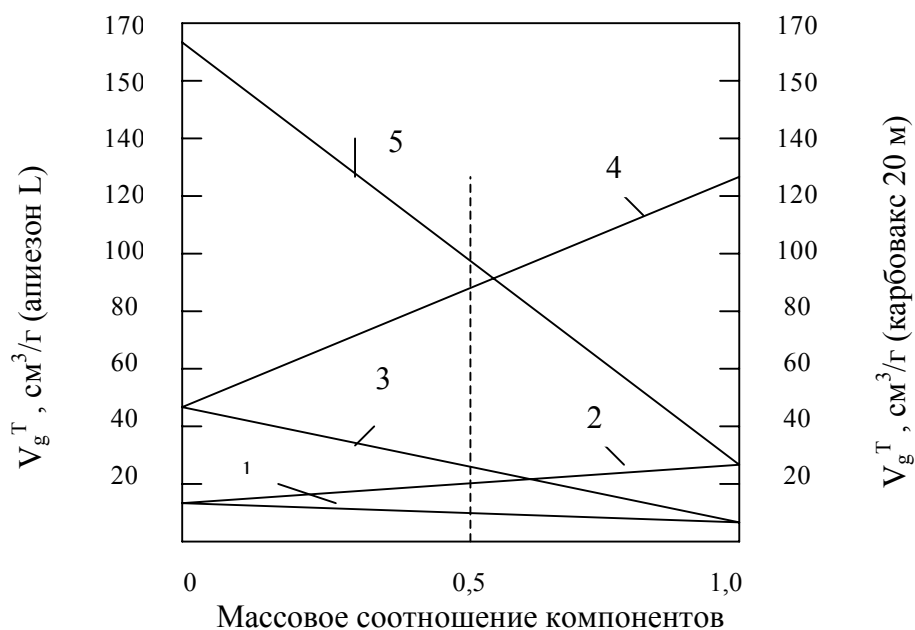


Рис.1. Зависимость между удельным объемом удерживания и составом смешанного сорбента:

- 1 – метил-трет-бутиловый эфир; 2 – масляный альдегид;
3 – *n*-гептан; 4 – 2-метилбутанол-1; 5 – *n*-нонан.

метилбутанолу-1 и лишь пик с $V_g^T = 165,5$ - одному *n*-нонану. С другой стороны, пик с $V_g^T = 7,2$ на колонке с карбоваксом может отвечать метил-трет-бутиловому эфиру и *n*-гептану, пик с $V_g^T = 23,0$ - масляному альдегиду и *n*-нонану и пик с $V_g^T = 122,4$ - 2-метилбутанолу-1.

Таким образом, однозначная идентификация компонентов анализируемой смеси на основании двух хроматограмм затруднительна, несмотря на ограниченный круг веществ, присутствие которых возможно. Поэтому целесообразно провести дополнительный анализ на колонке со смешанным сорбентом.

На графике точки, соответствующие одному и тому же эталону, соединяются отрезками прямых. Эти отрезки характеризуют зависимость V_g^T от состава смешанного сорбента. Сорбент, полученный путем смешения равных количеств целита, обработанного апиезоном и карбоваксом, отвечает точке на оси абсцисс 0,5. Из графика видно, что при использовании сорбента такого состава все эталоны должны дать на хроматограмме индивидуальные пики, причем удельные объемы удерживания (рассчитываемые из графика или как средние арифметические значения V_g^T на колонках с апиезоном и карбоваксом) соответственно равны: 10,7; 19,2; 24,95; 82,05; 95,15 $\text{см}^3/\text{г}$. Сравнение этих значений с приведенными в условии задачи экспериментальными данными для смешанного сорбента показывает, что в

исследуемой смеси присутствуют все предполагаемые компоненты за исключением масляного альдегида.

Задача 10

В анализируемой смеси возможно присутствие этилацетата, этанола, четыреххлористого углерода и метилэтилкетона.

Анализ проводили на колонке с карбоваксом 20М (25% масс. на цели-те). При 393,2К получено три пика с логарифмическими индексами удерживания 880, 895 и 906, при 403,2К – также три пика с логарифмическими индексами удерживания 876, 885 и 905, при 433,2К – два пика с логарифмическими индексами удерживания 870 и 910. Эффективность колонки такова, что отдельные максимумы пиков регистрируются для веществ, индексы удерживания которых различаются более чем на три единицы.

Определить, какие из перечисленных соединений присутствуют в анализируемой смеси.

Теоретическое введение.

Одним из параметров, используемых при хроматографической идентификации, является характеристика температурной зависимости удерживания анализируемых веществ. Поскольку в сравнительно узком интервале рабочих температур предполагается линейная температурная зависимость индекса удерживания, то такой характеристикой может служить величина $\Delta I / \Delta T$, где числитель представляет собой разность индексов удерживания при температурах T_2 и T_1 , а знаменатель – разность $T_2 - T_1$. Значения $\Delta I / \Delta T$ приведены в литературе [26] и служат как для групповой, так и для индивидуальной идентификации.

Расчет.

Ниже приведены значения I предполагаемых компонентов смеси [26]:

	393,2К	433,2К	$\Delta I / \Delta T$
Этилацетат	879	871	-0,2
Этанол	893	869	-0,6
Четыреххлористый углерод	895	910	0,38
Метилэтилкетон	904	908	0,1

Из приведённых выше данных, а также из графика (рис.2), построенного по этим данным, видно, что при 393,2 К практически совпадают максимумы пиков 2 и 3, а при 433,2 К – пиков 1 и 2, а также 3 и 4. Поэтому на основе хроматограмм, полученных при указанных температурах, индивидуальная идентификация затруднительна.

Из графика, а также из значений $\Delta I / \Delta T$ следует, что все четыре эталонных соединения могут быть зарегистрированы в виде отдельных пиков при температуре 403,2К, индексы удерживания их соответственно равны

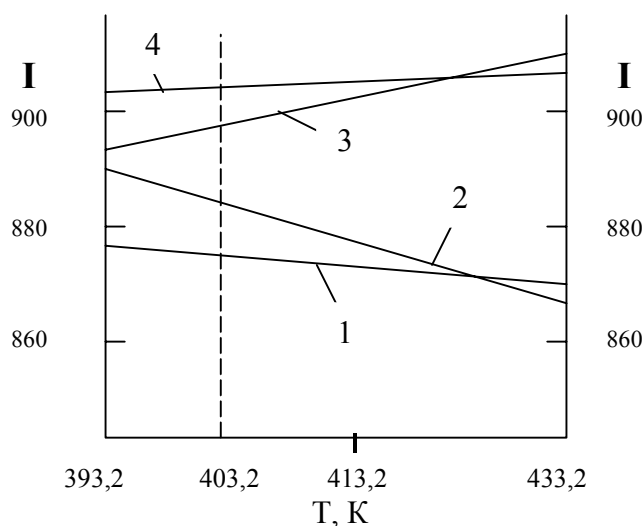


Рис. 2. Температурная зависимость индексов удерживания:
 1 – этилацетат; 2 – этанол, 3 – четырёххлористый углерод;
 4 – метилэтилкетон.

877, 887, 899 и 905 и, таким образом, отличаются друг от друга более чем на 3 единицы.

Для первого эталона индекс удерживания при 403,2К вычисляется по формуле:

$$I = 879 - 0,2(403,2 - 393,2) = 877$$

Аналогично определены значения I для других эталонов.

В условиях задачи указано, что при 403,2 К регистрируются пики с индексами удерживания 876, 885 и 905 (см. рис. 2). Таким образом, в анализируемой смеси отсутствует четырёххлористый углерод.

Примечание. При отсутствии справочных данных по удерживанию предполагаемых компонентов следует экспериментально определить удерживание эталонов, при этом целесообразно проводить последовательные определения при температурах, различающихся на 3-5 К, чтобы проследить тенденцию изменения удерживания с температурой. При этих же условиях нужно анализировать исследуемую смесь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
2. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.
3. Зельвенский В.Ю., Лавренова А.С. Количественная газовая хроматография химических реактивов. Серия хроматография. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ АН СССР, 1988. Т. 6. С. 154-203.
4. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. – 2-е изд. Пер. с англ. – М.: Финансы и статистика, в 2-х кн. Кн. 1, 1986. 366 с. Кн. 2, 1987. 351 с.
5. Онучак Л.А., Арутюнов Ю. И., Курбатова С.В., Кудряшов С.Ю. Практикум по газовой хроматографии: Учебное пособие. Самара: Самарский Университет, 1999. 160 с.
6. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М.: Химия, 1978. 440 с.
7. Сакодынский К.И., Бражников В. В. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
8. Меточный расходомер на входе в колонку: Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С., Халитов Д.М. Газовый хроматограф. А. С. СССР № 1718111. // Бюл. изобр. 1999. № 9
9. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю.// Журнал физической химии, 1998, том 72, № 9, с. 1724-1727
10. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. с. 513
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/ Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. К.П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1967. 183 с.
13. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. 256 с.
14. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
15. Столяров Б.В., Савинов М.И., Витенберг А.Г. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография /Учеб. Пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. 616 с.
16. Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии, 1994. т. 49. № 8. с.796-803.
17. Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В., Платонов И.А. и др. Патент РФ № 2137123 от 20.05.97. // Бюл. изобр. № 25 от 10.09.99.

18. Авдеев С.В., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. /Сб. статей. Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1999. с. 73-84
19. Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И. Патент РФ № 2046335 от 01.09.92. // Бюл. изобр. № 29, 1995.
20. Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И., Колосова Е.А. и др. // Журн. аналит. Химии, 1995. т. 50. № 8. с. 827.
21. Вигдергауз М.С. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1989. т.32. № 10. с. 77.
22. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. и др. Хроматографические измерения / Методическое пособие для лабораторного спецпрактикума. Самара: Изд-во «Самарский Университет», 1996. 55 с.
23. Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. Патент РФ № 2044317 от 14.09.92. // Бюл. изобр. № 26, 1995.
24. Вигдергауз М.С., Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В. и др. // Журн. анал. Химии, 1994. т. 49. № 10. с. 1067
25. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.
26. Mc Reynolds W.O. Gas Chromatography Retention Data, Preston Technical Abstract, Evanson, IL, 1966. P. 164.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Градуировка хроматографа	4
1.1. Оценка коэффициента корреляции полученной выборки.....	7
1.2. Оценка однородности полученной выборки.....	9
1.3. Расчет коэффициентов корреляционного уравнения градуировки....	10
1.4. Проверка значимости коэффициента (a) в уравнении градуировки ..	11
1.5. Проверка адекватности линейной зависимости градуировки.....	11
1.6. Оценка доверительного интервала случайной составляющей погрешности измерения концентрации.....	12
1.7. Определение предела обнаружения пропана по результатам градуировки.....	13
1.8. Построение градуировочной характеристики с применением весовой функции.....	13
1.9. Оценка систематических погрешностей градуировки.....	16
1.10. Оценка общей погрешности измерения градуировки	16
2. Определение систематических составляющих погрешности измерения концентрации пропана методом совокупных измерений	17
3. Дополнения к описаниям лабораторных работ учебного пособия «Практикум по газовой хроматографии». Самара: Самарский Университет, 1999, 160 с.	21
3.1. Основные характеристики неподвижных жидких фаз (для работ 1-1 и 3-3÷3-6) [5,6]	21
3.2. Определение объемной скорости газа-носителя и мертвого времени (для работы 1-2).....	21
3.2.1. Градуировка колонки по объемной скорости газа-носителя.....	21
3.2.2. Градуировка колонки по времени удерживания несорбирующегося вещества.....	22
3.3. Дополнительные справочные данные для физико-химических расчетов (работы 3-5, 3-6).....	24
3.3.1. Некоторые физико-химические характеристики гептана, бензола, толуола и азота [11]	24
3.3.2. Уравнения для расчета некоторых величин	24
3.3.3. Плотность некоторых жидкостей при различной температуре [12] ...	24
3.4. Дополнения и изменения к работе 2-5.....	25
3.5. Дополнение к работе 1-6	26
4. Примеры решения задач по хроматографическим измерениям.....	27
4.1. Количественный газохроматографический анализ.....	27
4.2. Качественный газохроматографический анализ	52
Литература	57

Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 05.10.04

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 3,75. Уч.-изд. л. 3,2. Тираж 150 экз. Заказ № 217

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»