

УДК 543.54 : 543.549

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАММ

*Л. В. Андреев, М. И. Афанасьев, О. Г. Чаброва
и М. С. Вигдергауз*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	920
II. Параметры пика и методы их расчета	920
III. Методы расчета состава смеси по параметрам хроматограммы	926
IV. Расчет поправочных коэффициентов в количественном хроматографическом анализе	930

I. ВВЕДЕНИЕ

При проведении хроматографического анализа исследователь решает три основные группы задач. Первая группа включает выбор оптимальных схем и параметров процесса разделения, вторая — вопросы идентификации компонентов анализируемой смеси и, наконец, третья связана с количественной интерпретацией газовых хроматограмм.

Результаты расчета содержания компонентов в смеси на основании полученной хроматограммы зависят от правильности выбора и точности измерения определяющего параметра элюционной кривой, особенно при неполном разделении пиков, от правильности выбора метода расчета концентрации и, наконец, от правильности учета чувствительности детектирующей системы по отношению к каждому из компонентов.

Рассмотрению этих вопросов и посвящен настоящий обзор, являющийся продолжением ранее опубликованных работ^{1, 2}, содержание которых было связано с выбором схем разделения и качественным анализом смесей.

В конце обзора приводится сводка опубликованных в литературе значений поправочных коэффициентов к площадям пиков для различных веществ и различных детекторов, что позволит исследователям непосредственно использовать эти данные в практической работе.

Все материалы настоящей работы относятся к случаю применения дифференциальных детектирующих устройств.

II. ПАРАМЕТРЫ ПИКА И МЕТОДЫ ИХ РАСЧЕТА

При элюировании достаточно малой пробы на сорбционном слое образуется распределение концентраций, называемое хроматограммой на слое. При дальнейшем элюировании происходит десорбция анализируемого компонента. Полученное распределение концентраций называется хроматограммой в элюяте.

Если детектор и регистрирующая система не вносят искажений в форму кривой, то регистрируемая хроматограмма отличается от истинной хроматограммы в элюяте только масштабом.

Основными параметрами хроматографических пиков (рис. 1) являются³:

1. Высота h , определяемая как длина перпендикуляра, опущенного из максимума пика на нулевую линию.

2. h' — длина перпендикуляра, опущенного на нулевую линию из точки пересечения касательных к пику.

3. Ширина пика, которая может быть измерена как расстояние между точками пика на высоте, равной 0,5 ($\mu_{0,5}$); 0,75 ($\mu_{0,75}$); 0,9 ($\mu_{0,9}$); $1/e(\mu_e)$ общей высоты пика, а также как расстояние между точками перегиба (μ_p) или в виде отрезка μ_u , отсекаемого на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба (основание пика). Нетрудно показать, что если хроматографический пик достаточно близок к кривой распределения Гаусса, то между различными значениями μ справедливы следующие соотношения:

$$\mu_e = 1,201\mu_{0,5}$$

$$\mu_{0,75} = 0,645\mu_{0,5}$$

$$\mu_{0,9} = 0,392\mu_{0,5}$$

$$\mu_p = 1,540\mu_{0,5}$$

$$\mu_u = 1,700\mu_{0,5}$$

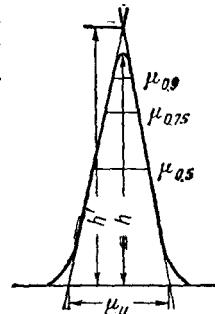


Рис. 1. Параметры хроматографического пика

4. Площадь пика Q , ограниченная контуром кривой и нулевой линией.

5. Время удерживания t_R , удерживаемый объем V_R или соответствующий им на хроматограмме отрезок l .

Высота пика h пропорциональна концентрации вещества в пробе. Если колонка не перегружена пробой, то эта зависимость линейна (при условии, что сигнал детектора прямо пропорционален концентрации вещества в элюяте). Однако на высоту пика оказывают существенное влияние температура и скорость газа-носителя, поэтому избирать ее определяющим параметром целесообразно лишь в том случае, если соблюдаются следующие условия: 1) высокая воспроизводимость размера пробы; 2) высокая стабильность температуры и расхода газа-носителя; 3) отсутствие перегрузки колонки пробой; 4) осуществление работы в области линейности детектора и системы регистрации.

Метод расчета количественного состава смеси по высотам удобен для компонентов с небольшим временем удерживания, когда пики на хроматограмме узки. Он может быть использован при неполном разделении компонентов, когда величина максимума полосы одного компонента неискажается влиянием другого. Метод расчета по высотам может быть с успехом использован при серийных анализах, когда не требуется большой точности⁴⁻⁷. Особенно он удобен для хроматографии и капиллярной хроматографии.

На практике в качестве расчетного параметра чаще используется площадь пика. Существует ряд методов определения площадей пиков: планиметрирование, вырезывание площади пика и взвешивание, умножение высоты пика h на полуширину $\mu_{0,5}$, построение касательных к кривой в точках перегиба и вычисление площади образуемого треугольника, использование интегрирующих устройств. При выборе метода определения площади пика следует руководствоваться его возможностями с учетом характера элюционной кривой.

При планиметрировании форма кривой не играет роли, однако метод неудобен при очень малых и очень больших площадях. Здесь точность расчета существенно зависит от субъективных факторов.

При вырезывании и взвешивании пика форма кривой также не играет роли, но значительная ошибка обусловлена наряду с субъективным фактором неоднородностью бумаги.

Метод определения площади пика как произведение высоты h на полуширину $\mu_{0,5}$ удобен и точен лишь для симметричных пиков. И здесь перегрузка колонки пробой приводит к ошибкам, так как, если для гауссового распределения $Q = 1,064 \cdot h \cdot \mu_{0,5}$, то в случае перегрузки это соотношение не соблюдается. Метод трудно применять при малых площадях с ничтожной высотой и большим временем удерживания или при большой высоте и малом t_R , когда трудно измерить полуширину. Метод точен только при достаточно полном разделении пиков.

При определении площади путем умножения высоты пика h' на основание μ (метод треугольника) на точность влияет форма кривой и правильность проведения касательных. Очевидно, метод следует применять тогда, когда на сторонах пика имеются участки, близкие к прямолинейным.

Учитывая, что пик на хроматограмме мало отличается от нормальной гауссовой кривой, можно предложить следующий метод определения площади пика⁸. Уравнение кривой имеет вид:

$$y = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \mu_{ct}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\mu_{ct}} \right)^2}. \quad (1)$$

Здесь y — ордината кривой, измеренная на расстоянии x от ординаты максимума, Q — площадь пика, μ_{ct} — стандартное отклонение. В максимуме пика, где $x=0$, $y=h$.

Отсюда

$$Q = 2\pi \cdot h \cdot \mu_{ct} = 2,507 \cdot h \cdot \mu_{ct}. \quad (2)$$

Высота пика измеряется непосредственно, а стандартное отклонение может быть определено из ширин пика, измеренных на разных высотах. Так,

$$\mu = \mu_{ct} \quad \text{при } y = 0,882h$$

$$\mu = 2\mu_{ct} \quad \text{при } y = 0,607h$$

$$\mu = 3\mu_{ct} \quad \text{при } y = 0,324h$$

$$\mu = 4\mu_{ct} \quad \text{при } y = 0,134h \text{ и т. д.}$$

Часто пики на хроматограмме представляют собой несколько искаченные гауссовые кривые. В случае асимметричных скошенных пиков, для которых середина ширин пика на всех высотах — прямая линия, площадь может быть вычислена по формуле (2), так же как и для симметричных пиков⁸.

Показано⁸, что стандартное отклонение является линейной функцией времени удерживания. Поэтому очевидно (см. формулу (2)), что для измерения площади пика⁹ могут быть использованы высота пика h и время удерживания t_R (или удерживаемый объем V_R). Нетрудно показать, что величина $h \cdot V_R$ пропорциональна количеству вещества⁵. Известно, что выраженная в объемных единицах полуширина полосы

равна:

$$\omega_{0.5} = 3.33 \cdot \Gamma_0 \cdot S \sqrt{\frac{DL\alpha}{\alpha}}, \quad (3)$$

где L и S — длина и сечение колонки, α — доля свободного объема, α — линейная скорость газа-носителя в расчете на сечение колонки, D — эффективный коэффициент продольной диффузии, Γ_0 — общий коэффициент Генри. Удерживаемый объем пропорционален длине, сечению колонки и коэффициенту Генри: $V_R = \Gamma_0 \cdot S \cdot L$. Исключив $\Gamma_0 S$ из обоих уравнений, получим:

$$V_R = \frac{\omega_{0.5}}{3.33} \sqrt{\frac{L\alpha}{D\alpha}} = A \frac{\omega_{0.5}}{\sqrt{D}}, \quad (4)$$

где $A = \frac{\sqrt{L\alpha}}{3.33}$. Отсюда следует, что

$$V_R \cdot h \sim \frac{Q}{\sqrt{D}}. \quad (5)$$

Указанный метод имеет преимущества перед другими, поскольку проще измерить время удерживания, чем ширину пика. Как следует из выражения (5), зависимость между $h \cdot V_R$ и количеством вещества в смеси для каждого компонента разная вследствие различий в коэффициентах диффузии¹⁰. Метод может быть с успехом применен, когда не требуется высокой точности. Следует отметить возможность его применения для перекрывающихся пиков, оценить площадь которых часто оказывается невозможным никакими другими методами. В данном случае необходимо лишь вводить поправку на высоту пика, которая определяется степенью перекрывания (вычисление поправки на высоту пика см. ниже).

Для определения площади пика используют различные интегрирующие устройства¹¹. Механический интегратор вносит в измерение ошибку вследствие его большой инерционности и малого количества импульсов на 1 mm^2 площади, особенно при малых площадях и пологих пиках. Те же недостатки присущи и электромеханическому интегратору. Электронный интегратор обладает значительно большей точностью, однако его нельзя применить в случае неполного разделения компонентов смеси. Кроме того, следует иметь в виду возможность большой ошибки при дрейфе нулевой линии.

В ряде работ^{4, 7, 11–15} приведена экспериментальная проверка различных методов. Показано, что при площадях пиков меньше 50 mm^2 все методы дают значительную ошибку, которая при площадях пика порядка 25 mm^2 колеблется в пределах 15–25%. Особенно велики ошибки при применении планиметрирования и механических интеграторов. В данном случае лучшие результаты дают методы расчета по высотам. При площадях пика порядка 50–100 mm^2 почти все методы приводят к ошибке 10% и точность результата можно улучшить лишь многократным планиметрированием. При площадях пика больше 100 mm^2 ошибка составляет, независимо от метода, 1–3%.

Определение параметров пика при неполном разделении

Неполное разделение компонентов смеси вносит искажения в контуры пиков и сказывается на точности результатов количественного анализа. В случае неполного разделения компонентов смеси необходимо учитывать присутствие в максимуме полосы одного компонента опре-

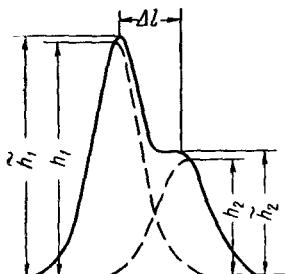
деленной концентрации второго. Общая концентрация, которая определяет высоту пика на хроматограмме, равна:

$$C = C_{1, \max} e^{-\rho t_R^2} + C_{2, \max} e^{-\rho(\Delta t - t_R)^2}. \quad (6)$$

Здесь ρ — параметр, определяющий размытие полосы, t_R — время выхода максимума пика второго компонента, Δt — разность времени выхода максимумов компонентов.

Исходя из уравнения (6), можно определить истинные максимумы пиков каждого компонента и оценить ошибку при определении количества компонентов по видимым высотам пиков, получаемых на хроматограмме¹⁶⁻¹⁷.

При неполном разделении компонентов смеси, дающей на хроматограмме симметричные пики, их исправленные высоты могут быть рассчитаны в зависимости от степени перекрывания по методу¹⁷. Например, имеются два пика (рис. 2) с высотами h_1 и h_2 , расстоянием между максимумами Δl , измеренным в единицах $\mu_{\text{ст}}$. Ордината y кривой пика 1 на расстоянии Δl от максимума равна:



$$y = h_1 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta l}{\mu_{\text{ст}_1}} \right)^2}, \quad \text{где } h_1 = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \mu_{\text{ст}}}. \quad (7)$$

Исправленная высота пика 2 с учетом влияния на нее пика 1 определяется как:

Рис. 2. Симметричные частично разделенные пики

$$h_2 = \tilde{h}_2 - h_1 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta l}{\mu_{\text{ст}_1}} \right)^2}. \quad (8)$$

где \tilde{h}_2 — видимая высота второго пика. Тогда площадь пика 2 равна: $Q = \sqrt{2\pi} h_2 \mu_{\text{ст}_2} = 2,507 h_2 \mu_{\text{ст}_2}$. Здесь $\mu_{\text{ст}_1}$ и $\mu_{\text{ст}_2}$ — соответственно стандартные отклонения первого и второго пиков.

Обычно, если Δl мало, поправка на высоту существенна, а при $\Delta l > 4\mu_{\text{ст}}$ она становится незначительной.

Для перекрывающихся скошенных пиков поправка на высоту находится таким же образом, как и для симметричных. В общем случае, нахождение поправки на высоту вследствие асимметрии сложно и требует ряда приближений.

Бартле и Смит⁸ показали, что если два вещества с близкими удерживаемыми объемами дают на хроматограмме один широкий пик, то и здесь, используя уравнение (1), возможно оценить обе площади, соответствующие индивидуальным компонентам. Этот метод был развит в работе¹⁸. Авторы приводят график зависимости величины поправки на высоту пика от расстояния между максимумами неразделившихся пиков, измеренного в единицах $\mu_{\text{ст}}$.

Таким образом, метод, предложенный Бартле и Смитом, позволяет получить информацию о неразделившихся пиках, не создавая условий для их полного разделения.

Аналогичный метод расчета площадей неразделившихся пиков предложили Полеццо и Тарамассо¹⁹. Поправки на высоту налагающихся пиков находят следующим образом:

$$a_1 = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta l}{\mu_{\text{ст}_1}} \right)^2}, \quad a_2 = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta l}{\mu_{\text{ст}_2}} \right)^2}. \quad (9)$$

Тогда исправленные высоты равны:

$$h_1 = \tilde{h}_1 - h_2 \cdot a_2 \text{ и } \tilde{h}_2 = \frac{\tilde{h}_2 - a_1 \tilde{h}_1}{1 - a_1 a_2} \quad (10)$$

Здесь \tilde{h}_1 и \tilde{h}_2 — величины, указанные на рис. 2.

Так как на практике трудно измерить μ_{ct} , представляется более удобным выразить площадь пика через другие величины.

Известно, что $\mu_{ct} = 0,424\mu_{0,5}$. Тогда

$$C_x = C_{\max} \cdot e^{-\frac{x^2}{0,36\mu_{0,5}^2}} \text{ и } C_{\max} = \frac{C_x}{e^{-\frac{x^2}{0,36\mu_{0,5}^2}}} \quad (11)$$

Следовательно, площадь пика

$$Q = 1,064 \cdot C_{\max} \cdot \mu_{0,5} = \frac{1,064 \cdot C_{\max} \cdot \mu_{0,5}}{e^{-\frac{x^2}{0,36\mu_{0,5}^2}}} \quad (12)$$

Аналогичные формулы можно получить для $\mu_{0,75}$, $\mu_{0,9}$ и т. п.

На предположении о применимости гауссового распределения к линейной изотерме сорбции основан также метод расчета площадей неразделившихся пиков, предложенный Жуховицким, Туркельтаубом и др.²⁰. Площадь, соответствующая определенному количеству компонента в смеси, рассчитывается по уравнению:

$$Q = K_\theta \cdot h \cdot \mu_{0,5} \quad (13)$$

Здесь K_θ — коэффициент, μ_0 — ширина полосы, измеренная на высоте θh . При значениях θ , равных 0,5; 0,75; 0,9, коэффициенты K_θ , как показывают расчеты, равны 1,064, 1,650 и 2,710 соответственно. В зависимости от степени разделения компонентов должно быть выбрано такое из этих значений θ , чтобы на соответствующей этому значению высоте соседний компонент неискажал ширину пика. Предложенный метод проверен и показано, что при различных значениях θ результаты удовлетворительны, однако при больших θ неизбежны ошибки вследствие малых значений μ_{ct} .

Интересный метод количественной интерпретации при неполном разделении компонентов предложен в работе Серфаса²¹. Метод предусматривает спрямление контура хроматографического пика при использовании на оси ординат шкалы вероятности. В этом случае контур элюционной кривой двух частично разделившихся пиков превращается в линию, включающую два прямолинейных отрезка, соединенных кривой. Экстраполирование этих отрезков позволяет получить истинные контуры пиков для каждого компонента.

Теоретический метод расчета неразделившихся пиков дан в работе Гранта и Богэна²², где приводится уравнение, приближенно описывающее поведение трех частично разделившихся пиков. На использовании этого уравнения основан метод анализа близокипящих соединений, чаще всего изомеров, так как близокипящие соединения различных классов могут быть разделены при соответствующем выборе неподвижной жидкой фазы. Методом пользуются в том случае, когда оба соединения 1 и 2 дают на хроматограмме один пик и известна их общая концентрация. Третье вещество выбирается так, чтобы расстояние между максимумом его пика на хроматограмме и максимумом

пика $(1+2)\Delta t \approx 3\mu_{ст}$ и площадь его пика равнялась площади пика $(1+2)$. Хроматограмма смеси дает кривую (рис. 3), позволяющую получить значение $\frac{h_{1,2,3}(\text{min})}{h_3}$, на величину которого существенно влияют все три компонента смеси. Концентрации компонентов 1 и 2, которым соответствует это значение, получаются из калибровочных графиков, предварительно построенных для смесей известного состава.

Фредерикс и Брукс²³, определяя площади неразделившихся пиков, проводили перпендикуляр из точки минимума до пересечения с нулевой линией и рассматривали проведенную прямую как границу между двумя пиками. Авторы нашли, что полученные таким образом количественные результаты соответствуют весовому содержанию вещества в смеси. Однако метод непригоден для перекрывающихся несимметричных пиков, а также для пиков, сильно отличающихся по величине.

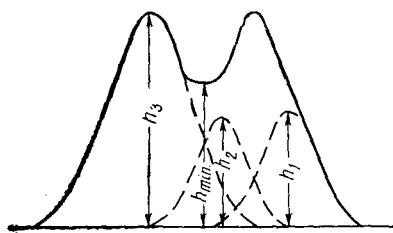


Рис. 3. Неполное разделение трех компонентов

и степень разделения определяется интервалом между вводом двух проб. В качестве линии раздела принимались перпендикуляры, опущенные из точки минимума и из точки пересечения касательных к внутренним сторонам пересекающихся пиков. Определение площади по второму методу дает более точные результаты. Если отсутствие разделения вовсе уничтожает одну из сторон, внутреннюю касательная проводится симметрично внешней относительно перпендикуляра, опущенного из «максимума» пика на нулевую линию.

Для получения точных результатов при анализе примесей, пики которых выходят на размытой тыльной части пика основного компонента, высота пика примеси не является подходящей мерой концентрации. Для таких случаев предложен следующий метод определения площади пика^{4, 24}. За основание пика примеси принимается продолжение ветви основного пика.

III. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СОСТАВА СМЕСИ ПО ПАРАМЕТРАМ ХРОМАТОГРАММЫ

Точность хроматографического анализа веществ во многом зависит от выбора наиболее рационального метода расчета количественного содержания каждого компонента анализируемой смеси. Выше было показано, что количественная характеристика дифференциальной хроматограммы может быть выражена при помощи различных параметров пика. Варьируя эти параметры и подбирая наиболее подходящий метод расчета, вычисляют процентное содержание компонента в смеси.

Основными методами обработки газовых хроматограмм являются следующие: метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта.

Метод абсолютной калибровки

При анализе микропримесей количественная интерпретация затруднена особенностями проведения процесса хроматографического разделения. В этом случае наиболее удобным и точным методом расчета содержания интересующих компонентов является абсолютная калибровка. В качестве определяющих параметров, зарегистрированных на хроматограмме, при применении метода абсолютной калибровки можно использовать как высоту, так и площадь пика. Указанный метод предъявляет довольно жесткие условия к проведению хроматографического анализа и требует больших навыков и аккуратности. Метод абсолютной калибровки основан на определении зависимости между высотой или площадью пика данного компонента и количеством последнего в пробе определенного размера^{3, 25-28}. Обычно калибровку проводят дозированием пробы определенного объема и строго известного состава. По полученным экспериментальным данным строятся калибровочные графики зависимости высоты или площади пика от концентрации компонента в пробе, на основании которых непосредственно определяется количество данного компонента в анализируемой смеси. Если калибровочные графики представляют собой прямые линии, то могут быть рассчитаны калибровочные коэффициенты, справедливые в широких интервалах, и тогда процентное содержание вещества может быть вычислено из выражений:

$$P_i = K \frac{Q_i}{g_i} \cdot 100 \quad (14)$$

или

$$P_i = K \frac{h_i}{g_i} \cdot 100, \quad (15)$$

где Q_i и h_i — площадь и высота пика, g_i — навеска компонента, K — калибровочный коэффициент.

Точность количественных результатов при использовании метода абсолютной калибровки зависит прежде всего от условий проведения анализа и стабильности работы хроматографической аппаратуры. Надежные данные могут быть получены лишь в том случае, если калибровку и непосредственный анализ пробы проводят при идентичных условиях. Хорн и соавторы²⁹ детально рассматривали вопросы, связанные с влиянием различных факторов на площадь и высоту пика при расчете калибровочных коэффициентов. Они показали, что поправочный фактор для высоты пика сильно зависит от количества вещества, в то время как поправочный коэффициент для площади пика практически остается постоянным. В ряде случаев с целью упрощения расчетов абсолютную калибровку стремятся проводить по высотам пиков, хотя последняя и очень чувствительна к изменениям параметров опыта. В частности, изменение температуры колонки, детектора и коммуникаций на один градус вызывает ошибки в 2%²⁴. Сверак и Райзер³⁰ при определении небольших количеств эфира в этилене на хроматографе с катарометром проводили количественный расчет с учетом некоторых параметров по формуле:

$$C_0 = \frac{K Q V_a}{v_n z E}, \quad (16)$$

где C_0 — концентрация эфира (об. %), v_n — объем пробы, Q — площадь пика, V_a — скорость газа-носителя, z — скорость бумаги са-

мописца, E — чувствительность потенциометра, K — калибровочный фактор.

Необходимо отметить, что количественные расчеты с учетом поправочных коэффициентов справедливы лишь в пределах линейности отклика детектора на концентрацию вещества. В противном случае необходимо вводить специальные поправки.

Метод внутренней нормализации

Метод внутренней нормализации основан на приведении к 100% суммы площадей всех пиков на хроматограмме. Вместо площадей пиков может быть использовано произведение высоты пика на соответствующее время удерживания компонента. Указанный метод позволяет определить лишь соотношения между количествами компонентов, пики которых присутствуют на хроматограмме, и, следовательно, справедлив в случае полного элюирования всех составляющих анализируемой смеси. Обычно нормализации подвергают приведенные площади пиков, то есть площади пиков, исправленные в соответствии с чувствительностью детектора. В некоторых случаях, например, при анализе жидких углеводородов с детектором по теплопроводности и водородом или гелием в качестве газов-носителей, теплопроводность которых значительно выше, чем у анализируемых веществ, в первом приближении поправочными коэффициентами можно принебречь^{7, 31}. Однако точность хроматографического анализа резко возрастает, если учитывать поправочные факторы. В литературе имеется весьма обширный материал по влиянию различных факторов на площадь и высоту пика^{7, 31–38}. Так, Ван-де-Краатс³⁷ рассматривал вопросы, связанные с влиянием скорости потока и размером образца; Димба и соавторы⁷ изучали влияние температуры и скорости газа-носителя на параметры пика. Последними было установлено, что площадь пика зависит от скорости потока, но не изменяется с колебанием температуры, в то время как высота пика, наоборот, зависит от температуры и практически не зависит от скорости потока. При колебаниях температуры в пределах одного градуса относительная ошибка измерений по площади пика составляет 0,3%. Рей³⁸ показал, что при таком же изменении температуры в случае расчета по высотам пиков ошибка достигает 2,4%. Для потокового детектора типа пламенно-ионизационного высота пика резко зависит от скорости газа-носителя, площадь же практически остается постоянной³⁹. При оценке точности количественных расчетов необходимо учитывать постоянную времени детектора, измерительной и регистрирующей систем (инерционность). При уменьшении ширины пика вследствие увеличения скорости потока или повышения температуры постоянная времени начинает оказывать значительное влияние, что приводит к искажению пика^{39, 40}.

Из вышеизложенного следует, что наиболее удовлетворительные данные по количественному составу смесей можно получить при использовании различных поправочных коэффициентов, зависящих от способа детектирования.

Методом внутренней нормализации процентное содержание i -го компонента в анализируемой смеси вычисляется по выражению:

$$P_i = \frac{K_i Q_i}{\sum_{i=1}^n K_i Q_i} \cdot 100. \quad (17)$$

Для ускорения расчетов некоторые авторы предлагают применять номографирование⁴¹, счетно-решающие устройства⁴² и т. п. Рассчитан-

ное по вышеприведенной формуле (17) содержание компонента соответствует весовым или молярным процентам в зависимости от выбора поправочного коэффициента. Ниже эти вопросы будут рассмотрены более детально.

На практике часто приходится встречаться с весьма сложными органическими смесями, разделение которых возможно только при использовании многоступенчатой схемы анализа. Очевидно, что при переключении отдельных секций происходит изменение скорости газоносителя. При расчете с применением концентрационных детекторов приведенная площадь пика должна определяться как произведение площади пика на поправочный коэффициент и на скорость газа-носителя во время элюирования этого пика. Поэтому метод нормализации по произведению высоты пика на время удерживания в данном случае не применим. Для анализа сложных смесей (бензина, смолы пиролиза и др.) авторы⁴³ при количественной интерпретации хроматограмм, полученных на различных ступенях, применили метод двойной внутренней нормализации. Первая ступень прибора предусматривает выделение узких фракций в виде одного или нескольких пиков, которые направляются на колонки второй ступени для детального разделения. Показано, что приведенная площадь пика i -го компонента может быть определена из соотношения:

$$Q_{\text{пр}i} = \frac{K \cdot Q''_i \sum_1^n Q'_i}{\sum_1^n Q''_i}, \quad (18)$$

где Q''_i — площадь пика i -го компонента на хроматограмме второй ступени разделения, $\sum_1^n Q'_i$ и $\sum_1^n Q''_i$ — суммы площадей пиков, принадлежащих фракции, направляемой на вторую ступень разделения, на хроматограммах после первой и второй ступеней соответственно.

Процентное содержание компонента вычисляется по формуле:

$$P_i = \frac{Q_{\text{пр}i}}{\sum_1^n Q_{\text{пр}i}} \cdot 100. \quad (19)$$

Весьма интересным методом количественной интерпретации газовых хроматограмм без предварительной калибровки является использование конверсии компонентов на входе в детектор до углекислого газа, водорода или метана⁴⁴⁻⁴⁶. Как утверждают авторы, этот метод обладает рядом преимуществ перед другими способами расчета и дает высокую точность и воспроизводимость результатов анализа.

При использовании в качестве детектора плотномера, впервые предложенного Мартином и Джемсом в 1956 г., также отпадает необходимость в предварительной калибровке или экспериментальном определении поправочных коэффициентов, поскольку сигнал этого детектора зависит только от отношения молекулярных весов анализируемого вещества и газа-носителя⁵⁸. При анализе легких фракций сырой нефти (до C_7 включительно) с использованием плотномера ошибка определения составляла не более одного процента⁵⁵.

Метод внутреннего стандарта

Метод внутреннего стандарта, впервые предложенный Реем³⁸, основан на введении в анализируемую смесь определенного количества подходящего вещества в качестве эталона и сравнении площади или высоты пика определяемого компонента с таковыми для стандарта. Данный метод широко используется как при анализе макроличеств вещества, так и при определении микропримесей^{47, 55}. В качестве стандарта необходимо применять такое вещество, которое не содержится в анализируемой пробе, термически устойчиво при температуре опыта и не может налагаться ни на один из компонентов образца. В то же время пик эталона должен записываться на хроматограмме как можно ближе к пикам смеси. Расчет процентного содержания *i*-го компонента в пробе может быть проведен по формуле:

$$P_i = \frac{K_i Q_i}{K_c Q_c} \cdot R \cdot 100, \quad (20)$$

где K_i и K_c — поправочные коэффициенты к площадям пиков компонента и стандарта, определяемые чувствительностью детектора, R — отношение веса внутреннего стандарта к весу анализируемой смеси, Q_i и Q_c — площади пиков компонента и стандарта.

Аналогичное выражение будет справедливо и для высот пиков. Калибровочные коэффициенты определяются путем анализа бинарных смесей компонента и стандарта. Некоторые авторы предпочитают строить калибровочные графики для всех составляющих анализируемой смеси. Так, Шляхов, Франк и Яновский⁶ при анализе некоторых кислородсодержащих углеводородов на капиллярной колонке откладывали на оси абсцисс отношение весового процента данного компонента к весовому проценту стандарта; на оси ординат — отношение высот соответствующих пиков. По этим калибровочным кривым определяли содержание каждого компонента. Средняя относительная ошибка составляла 2%. При анализе многокомпонентных смесей с широким интервалом времен удерживания более точные и воспроизводимые данные по количественному содержанию получаются при применении нескольких внутренних стандартов. Ли и Оливер⁵⁶, применяя два внутренних стандарта, определяли небольшие примеси (порядка десятых долей процента) бензола, толуола, стирола в этилбензole с точностью до 1—2% относительных. Владавец и соавторы⁵⁷ при разработке методики хроматографического определения акролеина и продуктов его димеризации применили для количественных расчетов три внутренних стандарта.

Из вышеизложенного следует, что выбор правильного метода расчета состава смеси дает возможность успешно решить задачу количественного анализа.

IV. РАСЧЕТ ПОПРАВОЧНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для правильной количественной интерпретации хроматограмм необходимо знание закона, по которому элюционная кривая отражает действительное соотношение компонентов в пробе. Положение, когда равным избранным параметрам кривой соответствуют равные количества разделяемых веществ, является частным случаем в практике хроматографического анализа. Обычно же приходится вводить поправоч-

ные коэффициенты, позволяющие привести расчеты к указанному простейшему случаю. Наличие таких поправочных коэффициентов позволяет избежать абсолютной калибровки, поэтому проблема их определения привлекает к себе внимание многих исследователей, занимающихся ее разрешением как экспериментальным, так и теоретическим путем.

Экспериментальное определение значений поправочных коэффициентов по своим темпам не соответствует быстрорастущему числу веществ, постоянно вовлекаемых в сферу хроматографического анализа. Кроме того, такие поправочные коэффициенты требуют строгой критической оценки. Зачастую авторы приводят сильно различающиеся значения, что объясняется как субъективными факторами, так и различием в условиях и методах работы³¹.

Более рациональным путем являются поиски теоретических закономерностей, связывающих сигнал детектора с физико-химическими свойствами разделяемых веществ. Для «идеальной» обработки результатов хроматографического анализа было бы необходимо вводить очень сложные поправки на искажения, вносимые в хроматограмму как разделительной колонкой, так и детектирующим устройством.

Искажения, вносимые детектором, можно в основном разбить на две группы⁵⁹: 1) искажения, вызванные нелинейностью зависимости отклика детектора от концентрации анализируемого вещества в газеносителе, 2) динамические искажения, определяющиеся влиянием скорости изменения концентрации в газеносителе на чувствительность детектора.

Естественно, что поправочные коэффициенты могут быть табуированы для всего интервала концентраций анализируемых веществ лишь в том случае, когда калибровочный график $y=f(c)$ имеет прямолинейную форму, т. е.

$$y = S_i \cdot c, \quad (21)$$

где y — отклонение пера самописца, c — концентрация анализируемого компонента в газеносителе, S_i — чувствительность детектора по данному компоненту.

Для первой и второй групп искажений выражение (21) заменится соответственно:

$$y = S_0 + S_1 \cdot c + S_2 \cdot c^2 + S_3 \cdot c^3 + \dots \quad (22)$$

и

$$y = S_1 \cdot c + S_2 \frac{dc}{dt} + S_3 \frac{d^2c}{dt^2} + \dots \quad (23)$$

Так как уравнение (21) действительно лишь для ограниченного интервала концентраций (лежащего, как правило, в области малых значений C), на практике всегда следует учитывать порядок ошибки, вызванной нелинейностью⁶⁰.

В работе Калмановского и Фесенко⁴⁰, посвященной детектирующим устройствам для газовой хроматографии, приведена сводка литературных данных о верхних пределах линейности.

В качестве искажений, вносимых в хроматограмму разделительным устройством, можно привести увеличение общей скорости потока в момент выхода из колонки анализируемого компонента, названное Ванде-Краатсом «эффектом поднятия»³⁷. В результате зарегистрированная площадь пика будет меньше, чем площадь, соответствующая измеренной скорости потока.

Автор предлагает применить приближенный поправочный фактор,

$$f_1 = 1 + \frac{v_n \cdot c_n}{100 \cdot \omega_u} \cdot \frac{V_R - V_{газ}}{V_R}, \quad (24)$$

где v_n — размер пробы (мл), c_n — концентрация компонента в пробе (мол. %), ω_u — ширина пика у основания, полученная проведением касательных (мл), V_R — удерживаемый объем компонента (мл), $V_{газ}$ — объем газа в колонке (мл), а также точный поправочный фактор

$$f_2 = 1 + 0,7 \frac{c_{max}}{100 - c_{max}} \cdot \frac{V_R - V_{газ}}{V_R}, \quad (25)$$

где C_{max} — концентрация, отвечающая максимуму пика.

Все эти искажения, большинство из которых практически неконтролируемо, требуют введения поправок для каждого конкретного случая проведения анализа. Обычно же в хроматографической практике ограничиваются использованием поправочных коэффициентов, зависящих лишь от принципа работы детектора, а также природы газа-носителя и анализируемого вещества.

Ниже обсуждаются методы определения таких поправочных коэффициентов, которые, будучи умноженными на площади пиков, переводят их в соответствующие весовые и молярные количества веществ, введенных в колонку.

Существует мнение³¹, что поправочные коэффициенты должны во всех случаях хроматографического анализа переводить полученные данные в весовые проценты. По нашему мнению, при составлении таблиц удобнее пользоваться молярными поправочными коэффициентами, так как они наилучшим способом отражают связь между сигналом вещества и его химической природой.

Нетрудно показать⁴³, что молярный поправочный фактор для компонента легко может быть переведен в весовой по соотношению:

$$\frac{K_v}{K_m} = \frac{M_i}{M_{ст}}, \quad (26)$$

где K_v — весовой поправочный коэффициент, K_m — молярный поправочный коэффициент, $M_{ст}$ — молекулярный вес стандарта, для которого $K_v = K_m = 1$, M_i — молекулярный вес компонента.

Как уже нами отмечалось, поправочные коэффициенты практически одинаковы для различных веществ лишь в отдельных случаях, как это, например, имеет место при анализе членов одного гомологического ряда с использованием катарометра и легких газов (гелия и водорода) в качестве носителей. Применимость такого допущения зависит, конечно, от требуемой точности анализа. Во всех других случаях поправочные коэффициенты сильно различаются.

Месснер, Рози и Аргабрайт⁶¹ показали, что для катарометра и гелия в качестве газа-носителя имеется строгая линейная зависимость между молекулярным весом и значениями $1/K_m$ для отдельных членов гомологических рядов углеводородов, причем тангенс угла наклона прямой уменьшается с увеличением разветвленности углеводородов. Установлены следующие закономерности: $1/K_m$ для циклических углеводородов меньше, чем для нормальных. Для орто-замещенных изомеров это значение ниже, чем для мета- и пара-изомеров. Для нормальных парафинов $1/K_m$ выше, чем для любых функциональных производных.

В работах Джемисона⁶² на примере большого числа органических соединений подтверждена найденная Месснером и другими закономерность уменьшения $1/K_m$ с увеличением разветвленности углеродного скелета. Кроме того, показано, что эта закономерность менее ярко выражена для полифункциональных производных (эфиры, гидрокси-, аллокси- и кетоксиэфиры).

Джемисоном, а также другими авторами^{63, 64} на примере спиртов показано, что относительная молярная поправка изменяется пропорционально корню квадратному из молекулярных весов. Иогансен⁶⁵ нашел для углеводородов, что поправочный коэффициент линейно зависит от молекулярного веса в степени $2/3$.

Никелли⁶⁶ показал, что зависимость поправочного фактора от числа углеродных атомов в случае катарометра имеет криволинейную форму, причем кривизна уменьшается в ряду: алканы, алкены, спирты. Обработка результатов анализа семикомпонентной смеси (спирты — алкены) при программировании температуры с использованием определенных им поправочных коэффициентов дает 2—4% ошибки для каждого компонента. В той же работе показано, что значения поправочных коэффициентов не зависят от изменения температуры во время анализа.

Это же положение отмечено Бауманом и Олундом⁶⁷, установившими зависимость относительных молярных поправок от нормальных температур кипения в ряду сульфидов и меркаптанов.

При использовании пламенно-ионизационного детектора в случае углеводородов и их производных имеет место строго линейная зависимость относительной молярной поправки от числа углеродных атомов⁶⁸.

Следует отметить, что для ряда детекторов вообще отсутствует простая систематическая зависимость между сигналом и природой вещества. Примером такого детектора является пламенно-эмиссионный детектор Гранта⁶⁹, поправочные коэффициенты для которого зависят от величины потока газа-носителя и абсолютного количества анализируемого вещества. Для этого детектора характерно, что сигнал сильно зависит от класса вещества и почти не меняется в пределах гомологического ряда. Так, сигнал для парафинов и галоидуглеводородов по отношению к бензолу составляет, соответственно, 0,14 и 0,15, в то время как для нафтилина он равен 2,0—3,0²².

Детектор по теплопроводности. Большая часть работ как теоретического, так и экспериментального характера, посвященных поправочным коэффициентам, относится к детектору по теплопроводности. Ранние исследователи полагали, что данные хроматографического анализа соответствуют молярным процентам^{70, 71}. Так, Хаусдорф считал, что при использовании катарометра и легких газов в качестве носителей площадь под элюционной кривой пропорциональна числу молекул вещества и, следовательно, молярным процентам.

Вопрос о том, к молярным или весовым процентам дает лучшее приближение площадь, ограниченная кривой на самописце, обсуждался в ряде работ^{72—76}.

В более поздних исследованиях экспериментально было установлено, что во многих случаях, особенно при анализе углеводородных смесей, доля площади пика компонента в суммарной площади всех компонентов дает хорошее приближение к весовой доле этого компонента в пробе. Однако в общем случае площади под кривой не соответствуют ни весовым, ни молярным процентам. Это положение хорошо проиллюстрировано Ван-де-Краатсом³⁷, определившим относительные поправочные факторы для углеводородов C_1-C_4 .

Фейш и Энгельгард⁷² показали, что поправочные факторы, пред-

ставляющие собой площади пиков указанных углеводородов, отнесенные к площади пика *n*-бутана (при равных объемах пробы), в нулевом приближении равны отношению молекулярных весов и в первом приближении — отношению молекулярных весов в степени $^{3/4}$. Под первым приближением понимается метод, когда в качестве стандарта выбирается компонент, имеющий молекулярный вес, средний для заданной анализируемой смеси. Тогда коэффициенты, вычисленные как $(M_i/M_{\text{ст}})^{3/4}$, приближаются к найденным Ван-де-Краатсом поправочным коэффициентам. В то же время отношения площадей, взятых в степени $^{4/3}$, дают лучшие приближения для весовых процентов.

Первыми работами, посвященными определению поправочных коэффициентов, были работы Рози и Гроба³⁴ и Месснера, Рози и Аргабрайта⁶¹. Большинство авторов, изучавших теоретические закономерности, связанные с вопросом о поправочных коэффициентах, проверяли правильность своих выводов сравнением с данными этих работ.

Месснер, Рози и Аргабрайт предложили выражать относительную молярную поправку в виде:

$$\frac{1}{K_M} = A + BM, \quad (27)$$

где *A* и *B* — константы для данного гомологического ряда, *M* — молекулярный вес.

Значения *A* и *B* были вычислены авторами для многих классов органических соединений. Представляется интересным привести некоторые из них:

Ряд	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>n</i> -Парафины	6,7	1,35
Метилпарафины	10,8	1,25
α -Олефины	13,0	1,20
<i>n</i> -Спирты первичные	34,9	0,808
<i>n</i> -Спирты вторичные	33,6	0,857
<i>n</i> -Спирты третичные	34,9	0,808
Ацетаты	37,1	0,841
Кетоны	35,9	0,881

Такие поправочные коэффициенты не зависят от концентрации в широком диапазоне значений. При изменении молярного соотношения длизопропилового эфира к бензолу в десять раз (от 1,43 до 0,14) поправочный фактор оставался практически неизменным. В той же работе показано, что поправочные коэффициенты не зависят от типа катарометра (термисторы, нити). Кроме того

было установлено, что поправочные коэффициенты для гелия и водорода остаются неизменными в широких пределах температур. Однако в случае азота, для которого характерна сильная температурная зависимость поправочных коэффициентов, стандартизация последних значительно затруднена. Особенно это проявляется в случае углеводородов C_2 , к которым катарометр в интервале 50—80° почти нечувствителен.

Естественно, что все исследователи, занимавшиеся проблемой поправочных коэффициентов для катарометра, исходили из изменения теплопроводности газа-носителя в зависимости от концентрации в нем анализируемого компонента. Койлеманс⁷⁷ считает, что для низких концентраций, когда молярная доля компонента (*x*) в газе-носителе меньше, чем 10^{-2} , теплопроводность смеси является суммой произведений теплопроводностей носителя и примеси на молярную долю каждого. Тогда

$$x = \frac{\lambda_1 - \lambda_{12}}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (28)$$

где λ_1 , λ_2 и λ_{12} — теплопроводности, соответственно, газа-носителя, анализируемого компонента и их смеси. Таким образом, если сигнал действительно пропорционален изменению теплопроводности ($\lambda_1 - \lambda_{12}$), то при использовании поправочного фактора $(1/\lambda_1 - \lambda_2)$ величина площади пика должна приводить к точному значению мольной доли. Однако это противоречит тому, что площади под элюционной кривой соответствуют, как правило, весовым процентам.

Такого же мнения придерживается Иогансен⁶⁵, предложивший молярную поправку для легких углеводородов вычислять по формуле

$$\frac{1}{K_{M_i}} = \frac{\lambda_1 - \lambda_{12}}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \sqrt[3]{(M_i/58)^2}, \quad (29)$$

где M — молекулярный вес анализируемого углеводорода, 58 — молекулярный вес *n*-бутана, принятого в качестве стандарта.

Хинкль и Джонсон³⁶ для получения молярных процентов предлагают исправлять площадь пика умножением ее на $(\rho)^{-2/3}$, где ρ — плотность пара, что согласуется с выводом Иогансена, так как

$$\rho = c \left(\frac{\mu c_p}{\lambda} \right) \cdot (M) \cdot (a)^{-1}, \quad (30)$$

где c — константа, μ — абсолютная вязкость, λ — теплопроводность, c_p и c_v — теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме,

$$M — молекулярный вес, \quad a = \frac{c_p}{c_v}.$$

Броунинг и Воттс³² предложили корректировать площади пиков с помощью теплопроводностей соответствующих компонентов. Принцип такой корректировки состоит в том, что полученные при анализе величины площадей пиков делятся на теплопроводности соответствующих им веществ, поскольку большая площади пика соответствует большая теплопроводности и наоборот. Хефт показал, что такая поправка, в случае применения азота, только усугубляет ошибку⁷³.

Литтлвуд⁷⁴, а позднее Мекке и Циркер⁷⁵ исходили из выражения для теплопроводности смеси, вытекающего из теории Чамлена-Энского.

Литтлвуд пришел к выводу, что теплопроводность газа-носителя анализируемого компонента и их смеси (соответственно λ_1 , λ_2 , λ_{12}), а также молярная доля компонента в газе-носителе (x_2) связаны со средними диаметрами молекул носителя (σ_1) и примеси (σ_2) следующим соотношением:

$$-\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda_{12}}{dx_2} = \frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_1^2}, \quad (31)$$

где

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}.$$

Для получения значений средних диаметров молекул, необходимых при вычислении поправочных коэффициентов, автор использовал часть данных Рози и Гроба, которыми были найдены поперечные сечения метильной, метиленовой, метинной и фенильной групп, а также для четвертичного атома углерода и ароматического водорода. Литтлвуд, сделав допущение, что диаметр молекулы приближенно равен сумме диаметров составляющих ее элементов, вычислил поправочные коэф-

фициенты (для гелия), которые практически совпали с другими данными Рози и Гроба:

Вещества	Относительная молярная поправка		Вещества	Относительная молярная поправка	
	данные Рози и Гроба	данные Литтлвуда		данные Рози и Гроба	данные Литтлвуда
<i>n</i> -Гептан	143	143	Этилбензол	129	135
<i>n</i> -Октан	160	162	<i>o</i> -Ксиол	130	132
2-Метилпентан	120	120	<i>p</i> -Ксиол	131	132
3-Метилпентан	119	120	Мезитилен	149	148

К тому же выводу пришли Мекке и Циркер, которые также вводили поправки на изменение диаметра молекул под действием молекулярных сил.

В согласии с предположением Литтлвуда, Мекке и Циркер показали на примере нормальных парафинов, что отношение квадрата приращения диаметра молекул $\Delta d_{\text{CH}_2}^2$ к приращению молекулярного веса ΔM_{CH_2} является постоянной величиной.

$$\frac{\Delta d_{\text{CH}_2}^2}{\Delta M_{\text{CH}_2}} = \text{Const.} \quad (32)$$

Таким образом, для гомологического ряда $A - (\text{CH}_2)_n$, где A — функция, квадрат среднего диаметра молекул может быть вычислен по формуле:

$$d^2 = d_A^2 + nd_{\text{CH}_2}^2 = K(A + nM_{\text{CH}_2}). \quad (33)$$

Наличие такой зависимости значительно облегчает вычисление поправочных коэффициентов по методу Литтлвуда, Мекке и Циркера. Работы этих авторов представляют ценность еще и потому, что дают возможность объяснить полученную на практике линейную зависимость поправочных коэффициентов от молекулярных весов в пределах гомологического ряда, а также некоторое отклонение от линейности для первых членов (влияние A).

Шмаух и Динерштейн⁷⁸, а также Гоффман⁷⁹ при расчете значений молекулярных поправочных коэффициентов исходили из классической кинетической теории для одноатомных газов. По Шмауху и Динерштейну, чувствительность катарометра E_0 связана с теплопроводностями газа-носителя (λ_1) и смеси (λ_{12}) следующим соотношением:

$$E_0 = c \cdot \sqrt{\lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_{12}}. \quad (34)$$

Для вычисления теплопроводности смеси ими было применено уравнение Васильевой:

$$\lambda_{12} = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12} \left(\frac{1-x}{x} \right)} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21} \left(\frac{x}{1-x} \right)}, \quad (35)$$

где x — молярная доля, A_{12} и A_{21} — константы. Авторы приходят к выводу, что при больших различиях между теплопроводностями анализируемого вещества и газа-носителя, например для гелия или водорода

и органических соединений, в большом интервале концентраций могут быть использованы одни и те же поправочные коэффициенты. В других случаях, например для азота, когда сигнал не является линейным, необходима поправка для каждого интервала значений концентраций анализируемого компонента.

Гоффман разлагает сигнал детектора на четыре терма: сигнал — фактор ячейки · фактор газа-носителя · молярное изменение теплопроводности · концентрация. Из уравнения Васильевой для молярного изменения теплопроводности Гоффман получает:

$$F = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_{12} \cdot x} = F_0 + f_x (x \ll 1), \quad (36)$$

где

$$F_0 = A_{12} - \frac{\lambda}{A_{12}} \quad \text{и} \quad \lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1},$$

λ_1 и λ_2 — теплопроводности чистого газа-носителя и компонента. Ввиду того, что $x \ll 1$, $F_0 \approx F$. Значением F_0 на практике можно пренебречь, однако величина $F_0/F_{\text{ост}}$, соответствующая относительному молярному сигналу, может быть вычислена при наличии данных, необходимых для вычисления констант уравнения Васильевой.

Относительные молярные поправки, найденные Гоффманом для азота, гелия и водорода, прекрасно согласуются с поправками, определенными экспериментально, а также с данными Месснера, Рози и Аргабрайта и др. Гоффман показал, что вклад второго терма, а именно влияние газа-носителя, составляет только 4—13%. Наблюдающуюся на практике инверсию пиков в случае азота в качестве носителя Гоффман объясняет отрицательными значениями F_0 .

Хефт⁷³ при объяснении явления инверсии пиков исходит из того, что кроме теплопроводности на сигнал катарометра влияет также изменение теплоемкости смеси газа-носителя и анализируемого вещества. Соотношение влияния обоих величин для водорода и гелия всегда намного меньше 1, в то время как для азота влияние теплоемкости может значительно превышать влияние теплопроводности. В этом случае происходит охлаждение нити детектора, что и ведет к инверсии пика.

В результате интересного исследования, в основе которого лежит учет влияния теплоемкости анализируемых компонентов на сигнал детектора, Хефт приходит к выводу, что при анализе с использованием азота в качестве газа-носителя площади пиков под элюционной кривой соответствуют весовым процентам только в случае членов одного гомологического ряда или веществ, имеющих одинаковые теплоемкости. Во всех других случаях необходимо вводить поправку.

Плотномер. Этот детектор, как отмечалось выше, является наиболее пригодным для целей количественного анализа. Филлипс и Тиммс⁵⁸ нашли, что интегральный сигнал для i -того вещества (a_i) зависит от молекулярного веса M_i в соответствии с уравнением:

$$Q_i = K \cdot g \left(\frac{M_i - M_0}{M_i} \right), \quad (37)$$

где M_0 — молекулярный вес газа-носителя, g — количество вещества, K — константа прибора.

Тогда относительный поправочный коэффициент будет равен

$$K_B = \frac{(M_{\text{ст}} - M_0) M_i}{M_{\text{ст}} (M_i - M_0)}. \quad (38)$$

Таким образом, в случае бензола в качестве стандарта и водорода как газа-носителя для поправочного коэффициента i -того вещества имеем:

$$K_B = \frac{M_i \cdot 76}{(M_i - 2) \cdot 78} . \quad (39)$$

Достоинство этого детектора именно в том и заключается, что он не нуждается в табличных и поправочных факторах. По мере надобности таковые могут быть вычислены для любых анализируемых веществ, молекулярный вес которых известен.

Пламенно-ионизационный детектор. В настоящее время пламенно-ионизационный детектор является одним из самых совершенных устройств для количественного анализа в газовой хроматографии. Ему присущи независимость полученных количественных данных от температуры и газа-носителя, а также большой линейный диапазон сигнала.

Однако опубликовано относительно небольшое число работ, посвященных использованию пламенно-ионизационного детектора для количественного анализа реальных смесей. Это связано отчасти с тем, что сигнал его зависит в значительной мере от конструктивных особенностей системы электродов, геометрии горелки, температуры пламени и т. д.

Поправочные коэффициенты для пламенно-ионизационного детектора в значительно большей мере зависят от структурных свойств анализируемого вещества, чем это наблюдается у катарометра⁸⁰.

Как говорилось выше, различными авторами была установлена линейная зависимость относительной молярной поправки от числа углеродных атомов в молекуле. Альтшуллер и Клеманс²⁸ показали, что для ароматических углеводородов (до C_{10}) сигнал детектора линейно зависит от числа углеродных атомов в этих соединениях.

Для пламенно-ионизационного детектора характерно то, что атом углерода, связанный с кислородом или азотом, не вносит почти никакой доли в сигнал анализируемого вещества⁸¹⁻⁸⁵. Дело в том, что такой атом углерода не участвует в горении, являющемся физико-химической основой работы пламенно-ионизационного детектора.

Шомбург⁶⁸ нашел, что для различных эфиров карбоновых кислот с молекулярным весом от 116 до 172 относительный (к *t*-ксилолу) молярный поправочный коэффициент изменяется лишь в интервале 0,59—0,65.

Особенности пламенно-ионизационного детектора, к сожалению, ограничивают или вовсе исключают возможность его использования для анализа таких технически важных веществ, как инертные газы, водород, кислород, окись и двуокись углерода и ряд других⁸⁶.

Шомбург⁶⁸ предостерегает от применения пламенно-ионизационного детектора в анализе веществ, при сгорании которых на горелке отлагается твердый остаток. Так, при анализе боралкилов таким твердым остатком является двуокись бора; в результате этого явления количественный анализ становится невозможным.

Эттре, Циплински и Бреннер⁸² показали, что поправочные коэффициенты для пламенно-ионизационного детектора, как и в случае катарометра, можно вычислить по уравнению (27). Ими, а также Дести и др.⁸⁷ были найдены поправочные коэффициенты для большого числа органических веществ.

Бредель⁸⁸ утверждает, что площади пиков углеводородов связаны с временами удерживания и числом углеродных атомов в молекулах соотношением

$$Q = t_R (A \cdot n + B), \quad (40)$$

причем коэффициенты A и B различны для колонок различного типа. Автор предлагает корректировать площади пиков делением их на произведение $t_R \cdot n$.

Онгкиехонг⁸⁹ нашел, что в ряде случаев без особого ущерба для точности результатов анализа приближенные поправочные коэффициенты можно вычислить по формуле

$$K_B = \frac{M_i \cdot n_{ct}}{n_i \cdot M_{ct}}, \quad (41)$$

где M_i и M_{ct} — молекулярный вес i -того вещества и стандарта, n_i и n_{ct} — число углеродных атомов молекуле i -того вещества и стандарта.

Применение таких приближенных поправочных коэффициентов дает хорошие результаты особенно при анализе веществ, содержащих различные функциональные группы (спирты, кислоты, эфиры и т. д.).

Штернберг, Галавей, Джонс⁹⁰, а также Дьюар⁹⁰ связали сигнал детектора со структурными свойствами анализируемых веществ.

β -ионизационный детектор. При помощи этого детектора, обладающего высокой чувствительностью, можно анализировать все вещества, потенциал ионизации которых меньше 11,7 eV. Для него характерна слабая зависимость поправочных коэффициентов от изменения потока газа-носителя и температуры, а также от аппаратурного оформления. Интегральный сигнал β -ионизационного детектора пропорционален молекулярному весу анализируемого вещества, однако ему присуща нелинейная связь между концентрацией и показаниями самописца.

Теория β -ионизационного детектора впервые была изучена Ловелоком⁹¹. Анализируя вещества, принадлежащие к различным классам, он показал, что характер нелинейности относительных (к пентанолу-1) поправочных коэффициентов в зависимости от молекулярного веса изменяется для веществ различной природы. Так, в случае метиловых эфиров первичных жирных кислот поправочный коэффициент быстро уменьшается с увеличением молекулярного веса до ста, после чего медленно приближается к постоянному значению. Аналогичная картина имеет место и для n -первичных спиртов, в то время как для эфиров и кетонов относительный поправочный коэффициент резко возрастает на протяжении всего изученного интервала молекулярных весов (до 200). При анализе неэтерифицированных низших жирных кислот⁹² также было обнаружено увеличение весового поправочного коэффициента с ростом молекулярного веса. При значениях молекулярного веса выше ста величина стремится к постоянному значению.

Подобные аномалии в поведении такого типа детекторов Ловлок на примере полностью галоидированных и нитрованных углеводородов объяснял захватом свободных электронов способными к этому группами⁹³. К таким группам принадлежит карбоксильная, чем и можно объяснить результаты, полученные Беттхером⁹² и другими.

Было предложено вычислять относительный (по отношению к пеларгоновой кислоте) молярный поправочный фактор по формуле:

$$1/K_M = 2,5 \lg n - 1,41, \quad (42)$$

где n — число углеродных атомов в молекуле.

ТАБЛИЦА I

**Молярные поправочные коэффициенты K_m для углеводородов $C_1 - C_6$ и легких газов
(по отношению к n -бутану).**
Детектор—катарометр

Компонент	Газ-носитель					
	водород		гелий			азот
	31, 37	65	61, 102	103	104	
Водород	—	—	58,6	—	55,6 ^r	—
Гелий	2,22	—	—	—	—	—
Азот	1,764	—	2,02	—	—	—
Кислород	1,955	—	2,12	—	—	—
Окись углерода	1,874	—	1,77	—	—	—
Двуокись углерода	1,548	—	2,02	—	—	—
Сероводород	—	—	4,48	—	—	—
Метан	2,031	2,27	2,36	—	1,82 ^r	—
Ацетилен	1,725	2,09	—	—	—	—
Этилен	1,523	—	1,77	—	1,45 ^r	5,0
Этан	1,436	1,45	1,66	1,663	—	5,3
Пропадиен	1,295	—	—	—	—	—
Циклопропан	1,225	—	—	—	1,33 ^r	—
Метилацетилен	1,265	—	—	—	—	—
Пропилен	1,236	1,37	1,35	—	1,32 ^r	1,43
Пропан	1,169	1,23	1,31	1,284	—	1,5
Изобутан	1,030	1,12	1,03	—	—	1,03
Изобутен	1,044	1,02	1,03	—	—	0,91
Бутен-1	1,032	1,14	1,05	—	—	0,91
Дивинил	1,085	—	1,06	—	—	—
Бутадиен-1,2	1,047	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Бутан	1,000 ^a	1,00	1,00 ^b	1,000 ^b	1,00	1,00
Транс.-бутен-2	1,021	—	1,00	—	—	0,83
Цис-бутен-2	1,021	—	1,98	—	—	0,83
Этилацетилен	1,074	—	—	—	—	—
Непентан	0,922	—	0,85	—	—	—
3-Метилбутен-1	—	—	0,86	—	—	—
Изопентан	0,915	—	0,83	—	0,79 ^r	0,78
Пентен-1	0,911	—	0,86	—	—	0,76
2-Метилбутен-1	—	—	0,86	—	—	0,76
<i>n</i> -Пентан	0,888	—	0,80	0,825	0,78 ^r	0,76
Транс.-пентен-2	0,911	—	0,81	—	—	0,76
Цис-пентен-2	0,911	—	0,86	—	—	0,76
2-Метилбутен-2	—	—	0,88	—	—	0,76
Циклопентан	—	—	0,87	—	0,81 ^d	—
Пентадиен-1,4	—	—	0,81	—	—	—
Циклопентен	—	—	—	—	0,87 ^d	—
Изопрен	0,977	—	—	—	—	—
Гексан	0,809	—	0,70	—	0,57	—

^a Значение K_m относительно бензола 1,000.^b Значение K_m относительно бензола 1,177.^c Значение K_m относительно бензола 1,173.^r Определено в интервале $-4 \div 0^\circ$.^d Определено при 52° .

ТАБЛИЦА 2

Молярные поправочные коэффициенты K_m для углеводородов (по отношению к бензолу)

Компонент	Катарометр						Пламенно-ионизационный детектор	Аргоновый детектор	Эмиссионный детектор
	газ-носитель—водород		газ-носитель—гелий		газ-носитель—азот				
	79	79	34, 61	79	62	105	87	94	69
<i>n</i> -Пентан	0,981	0,953	0,95	1,960	—	1,130	—	—	—
Цикlopентан	—	—	1,03	—	—	—	—	0,644	—
2,2-Диметилбутан	—	—	0,863	—	—	0,920	—	0,456	—
2,3-Диметилбутан	—	—	0,863	—	—	—	—	0,498	—
2-Метилпентан	—	—	0,834	—	—	—	—	0,535	—
2-Метилпентен-1	—	—	—	—	—	0,980	—	—	—
3-Метилпентен	—	—	0,841	—	—	—	—	0,529	—
<i>n</i> -Гексан	0,814	0,834	0,814	1,400	1,041	0,951	0,966	0,55	0,090
Метилцикlopентан	—	—	0,820	—	—	—	—	0,633	—
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Циклогенсан	0,954	0,926	0,878	0,925	—	—	1,00	0,647	0,208
2,2-Диметилпентан	—	—	0,752	—	—	—	—	0,404	—
2,4-Диметилпентан	—	—	0,775	—	—	—	—	0,441	—
1,1-Диметилцикlopентан	—	—	0,808	—	—	—	—	0,517	—
2,3-Диметилпентан	—	—	0,741	—	—	—	—	0,399	—
2-Метилгексан	—	—	0,736	—	—	—	—	0,441	—
2,2,3-Триметилбутан	—	—	0,775	—	—	—	0,825	—	—
1,3-Диметилцикlopентан- <i>cis</i>	—	—	—	—	—	—	—	0,566	—
1,3-Диметилцикlopентан- <i>транс</i>	—	—	—	—	—	—	—	0,561	—
3-Метилгексан	—	—	0,753	—	—	—	—	0,402	—
1,2-Диметилцикlopентан- <i>транс</i>	—	—	—	—	—	—	—	0,570	—
3-Этилпентан	—	—	0,764	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Гептан	0,741	0,710	0,700	0,807	0,807	0,823	0,850	0,465	0,110
1,2-Диметилцикlopентан- <i>cis</i>	—	—	—	—	—	—	—	0,507	—
Метилциклогексан	—	—	0,834	—	—	0,847	0,914	0,514	0,017
Этицикlopентан	—	—	0,794	—	—	—	—	0,471	—
Толуол	0,863	0,863	0,863	0,863	0,827	—	0,966	1,012	1,100
2,2,4-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	0,685	0,35	—
1,1,3-Триметилцикlopентан	—	—	—	—	—	—	—	0,473	—
1,1,2-Триметилцикlopентан	—	—	—	—	—	—	—	0,382	—
2,5-Диметилгексан	—	—	—	—	—	—	—	0,338	—
1,2,4-Триметилцикlopентан (<i>cis</i> - <i>транс</i> - <i>cis</i>)	—	—	0,735	—	—	—	—	0,413	—
2,4-Диметилгексан	—	—	—	—	—	—	—	0,350	—
2,2,3-Триметилгептан	—	—	—	—	—	—	—	0,297	—
2,3,4-Триметилпентан	—	—	—	—	—	0,722	—	0,345	—
2,3,3-Триметилгептан	—	—	—	—	—	—	—	0,284	—
1,2,4-Триметилцикlopентан (<i>cis</i> - <i>cis</i> - <i>транс</i>)	—	—	0,700	—	—	—	—	0,403	—
2-Метилгептан	—	—	—	—	—	—	—	0,348	—
<i>n</i> -Октан	0,657	0,614	0,626	0,654	—	—	0,76	—	0,089
1,2-Диметилциклогексан	—	—	—	—	—	—	—	—	0,016
1,3,5-Триметилбензол	—	—	—	—	0,600	—	—	—	0,830
1,2,4-Триметилбензол	—	—	0,666	—	0,645	—	—	—	0,768
Трет.-бутилбензол	—	—	—	—	0,556	—	—	—	—
Втор.-бутилбензол	—	—	0,633	—	0,547	—	—	—	—
1-Метил-4-Изопропил-бензол	—	—	—	—	0,556	—	—	—	—
<i>n</i> -Бутилбензол	—	—	—	—	0,518	—	—	—	—
1,2,4,5-Тетраметилбензол	—	—	—	—	0,553	—	—	—	—
1,2,3,5-Тетраметилбензол	—	—	—	—	0,556	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Компонент	Катарометр					Пламенно-ионизационный детектор	Аргоновый детектор	Эмиссионный детектор		
	газ-носитель—водород	газ-носитель—гелий		газ-носитель—азот						
		79	79	34, 61	79	62				
<i>n</i> -Декан	—	—	0,503	—	—	—	—	0,092		
Дифенил	—	—	—	—	—	—	—	1,237		
Нафталин	—	—	—	—	—	—	—	1,714		
2-Метилнафталин	—	—	—	—	—	—	—	0,96		
Камfen	—	—	—	0,70	—	—	—	—		
α -Пинен	—	—	—	0,76	—	—	—	—		
β -Пинен	—	—	—	0,77	—	—	—	—		
Лимонен	—	—	—	0,67	—	—	—	—		
Мирцен	—	—	—	0,68	—	—	—	—		
Этилциклогексан	—	0,690	—	—	—	0,817	—	—		
Этилбензол	—	0,775	—	0,695	0,766	0,914	—	—		
<i>p</i> -Ксиол	—	0,764	—	0,690	0,766	—	—	0,800		
<i>m</i> -Ксиол	—	0,764	—	0,700	—	—	—	0,760		
2,2,5-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,319	—		
2,2,4-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,323	—		
2,3,5-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,327	—		
2,2,3-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,323	—		
2,3,3-Триметилгексан	—	—	—	—	—	—	0,319	—		
2,2,3-Тетраметилпентан	—	—	—	—	—	—	0,312	—		
<i>n</i> -Нонан	0,542	—	0,565	0,486	0,550	0,65	—	—		
Изопропилбензол	—	—	0,705	—	0,620	—	—	—		
<i>n</i> -Пропилбензол	—	—	0,690	—	—	—	—	—		
1-Метил-, 4-Этилбензол	—	—	0,666	—	—	—	—	—		

Поправочные коэффициенты для β -ионизационного детектора были определены Симмонсом и Дюрретом с сотрудниками для аргона в качестве газа-носителя^{94, 95}.

Кондон и другие⁹⁶ определили относительные (к *n*-бутанолу) весовые поправочные факторы некоторых спиртов.

При использовании в качестве носителей газов, не обладающих межтабильным ионизирующим характером, чувствительность детектора приближается к чувствительности катарометра. При этом относительные весовые поправки легко вычисляются по формуле:

$$K_B = \frac{M_i (\sigma_{ct} - \sigma_0)}{(\sigma_i - \sigma_0) M_{ct}}, \quad (43)$$

где σ_0 и σ_i — сечения ионизации газа-носителя, анализируемого вещества и стандарта.

Отвос и Стивенсон показали, что сечения ионизации обладают свойствами аддитивности⁹⁷ и могут вычисляться из соответствующих инкрементов, причем для углерода и водорода такие равны 4,16 и 1,00.

Трубка сжигания. Количественная интерпретация газовых хроматограмм облегчается при использовании в качестве приставки к детектору трубки сжигания. При конверсии компонентов до двуокиси углерода или метана относительные весовые коэффициенты легко вычисляются по формуле (41):

$$K_B = \frac{M_i \cdot n_{ct}}{n_i M_{ct}},$$

ТАБЛИЦА 3

Молярные поправочные коэффициенты K_m для кислородсодержащих соединений (по отношению к бензолу). Детектор—катарометр

Компонент	Газ-носитель			Компонент	Газ-носитель			
	гелий		азот 62		гелий		азот 62	
	61	31			61	31		
<i>Спирты</i>								
Вода	0,476	0,365	—	Пентанон-2	—	—	1,03	
Метанол	1,818	1,593	5,26	Пентанон-3	0,909	—	1,02	
Этанол	1,384	1,214	2,96	2-Метилпентанон-4	—	—	0,86	
Пропен-2-ол-1	—	—	2,00	3,3-Диметилбути- он-2	0,846	—	0,91	
Пропанол-2	1,174	—	2,04	Гексанон-2	—	—	0,85	
Пропанол-1	1,200	1,048	1,75	2-Метилпентен-2-он-4	—	—	0,88	
Метилпропанол-2	1,054	—	—	Гептанон-2	0,752	—	0,74	
Бутанол-2	1,033	—	1,39	Метилгептанон	—	—	0,69	
Метилпропанол-1	—	—	1,25	Октанон-2	0,679	—	0,62	
Бутанол-1	1,054	0,924	1,15	Метилфенилкетон	—	—	0,69	
2-Метилбутанол-3	0,942	—	—	Нонанон-2	—	—	0,55	
Пентанол-3	0,916	—	—	Изофорон	—	—	0,74	
Пентанол-2	0,918	—	—	Деканон-2	—	—	0,49	
2-Метилбутанол-4	0,933	—	—	Ментанон	—	—	0,73	
Пентанол-1	0,942	0,826	0,88	Комфора	—	—	0,74	
Гексанол-1	0,849	0,744	0,73	Ундеканон-2	—	—	0,44	
Циклогексанол	—	—	1,09	β-Ионон	—	—	0,43	
Гептанол-1	0,773	0,678	0,60	γ-Ионон	—	—	0,40	
Фенилкарбинол	—	—	0,82	<i>Простые эфиры</i>				
Октаинол-1	—	—	0,52	Диэтиловый	0,912	—	1,22	
Нонанол-1	—	—	0,46	Метилбутиловый	—	—	0,98	
Деканол-1	—	—	0,40	Диизопропиловый	0,768	—	0,86	
Цитронеллол	—	—	0,47	Ди- <i>n</i> -пропиловый	0,761	—	0,78	
Гераниол	—	—	0,48	Метилбутиловый	—	—	0,99	
Линалоол	—	—	0,49	Этилбутиловый	0,768	—	0,81	
Ментол	—	—	0,73	Пропилбутиловый	—	—	0,68	
α-Терpineол	—	—	0,68	Ди- <i>n</i> -бутиловый	0,625	—	0,59	
Лаурол	—	—	0,40	Диамиловый	0,545	—	—	
Миристол	—	—	0,31	Фуран	—	—	1,30	
Стеарол	—	—	0,22	Тетрагидрафуран	—	—	1,04	
Пальмитол	—	—	0,26	1,4-Диоксан	—	—	0,99	
<i>Кетоны</i>								
Пропанон	1,162	—	1,54	Тетрагидропиран	—	—	0,96	
Бутанон	1,020	—	1,25	2-Метилфуран	—	—	1,02	
2-Метилбутанон-3	—	—	1,05	2,5-Диметилфуран	—	—	0,83	

где n_i — число атомов углерода в молекуле i -того компонента. Для бензола в качестве стандарта

$$K_B = \frac{M_i}{n_i} \cdot 0,077.$$

Такие поправочные коэффициенты не зависят от типа детектора и природы газа-носителя.

Другие детекторы. В литературе имеются данные о поправочных коэффициентах для других детекторов. Так, например, Вирт и Бредель^{98, 99} показали, что относительный молярный поправочный коэффициент для температурно-пламенного детектора представляет собой отношение теплот сгорания. В случае других детекторов не установлена какая-либо простая систематическая связь между сигналом и природой анализируемого вещества^{100, 101}.

ТАБЛИЦА 4

**Молярные поправочные коэффициенты K_m для сложных эфиров
(по отношению к бензолу). Детектор — катарометр**

Компонент	Газ-носитель		Компонент	Газ-носитель
	гелий 61	азот 62		
Метилформиат	—	1,43	<i>n</i> -Бутилпропионат	0,58
Этилформиат	—	1,09	Метил-1-хлорпропионат	0,66
Изопропилформиат	—	0,94	Метил-2-хлорпропионат	0,60
<i>n</i> -Пропилформиат	—	0,88	Этил-1-хлорпропионат	0,59
Алилформиат	—	0,95	Этил-2-хлорпропионат	0,52
Изобутилформиат	—	0,77	Метилпируват	0,99
<i>Vтор.</i> -бутилформиат	—	0,79	Этилпируват	0,82
<i>n</i> -Бутилформиат	—	0,74	Метилкетонат	0,79
2-Хлорэтилформиат	—	0,72	Этилкетонат	0,67
Этилацетат	0,901	0,84	Изопропилкетонат	0,61
Изопропилацетат	0,826	0,75	<i>n</i> -Пропилкетонат	0,58
<i>n</i> -Пропилацетат	0,812	0,75	Метилизобутират	0,77
Алилацетат	—	0,78	Этилизобутират	0,67
<i>Tрет.</i> -бутилацетат	—	0,72	Изопропилизобутират	0,61
Изобутилацетат	0,743	0,64	<i>n</i> -Пропилизобутират	0,59
<i>Vтор.</i> -бутилацетат	—	0,68	<i>Vтор.</i> -бутилизобутират	0,58
Изоамилацетат	0,69	0,56	Изобутилизобутират	0,55
<i>n</i> -Гексилацетат	—	0,50	<i>n</i> -Бутилизобутират	0,54
<i>n</i> -Гептилацетат	0,587	0,42	Метил- <i>n</i> -бутират	0,74
<i>n</i> -Октилацетат	—	0,36	Этил- <i>n</i> -бутират	0,65
Децилацетат	—	0,31	Алил- <i>n</i> -бутират	0,60
Геранилацетат	—	0,33	Изопропил- <i>n</i> -бутират	0,59
Лаурилацетат	—	0,27	<i>n</i> -Пропил- <i>n</i> -бутират	0,57
Миристилацетат	—	0,23	<i>Vтор.</i> -бутил- <i>n</i> -бутират	0,54
Стеарилацетат	—	0,19	Изобутил- <i>n</i> -бутират	0,52
Пальмитилацетат	—	0,21	<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	0,51
2-Ацетоксиэтанол	—	1,00	Метил- <i>n</i> -валерат	0,63
Метилметоксиацетат	—	0,82	Этил- <i>n</i> -валерат	0,56
Этилметоксиацетат	—	0,69	Метил- <i>n</i> -гексоат	0,56
Метилэтоксиацетат	—	0,68	Метилгептоат	0,50
2-Метоксиэтилацетат	—	0,66	Метилоктоат	0,42
Этилэтоксиацетат	—	0,59	Метилноноат	0,36
2-Этоксиэтилацетат	—	0,57	Метилдекоат	0,32
Метилацетоацетат	—	0,69	Метиллаурат	0,28
Этилацетоацетат	—	0,61	Метилмиристат	0,25
Метилхлорацетат	—	0,71	Метилпальмитат	0,22
Этилхлорацетат	—	0,60	Метилстеарат	0,20
<i>n</i> -Пропилхлорацетат	—	0,53	Метиларахидат	0,18
Метилпропионат	—	0,88	Этилгликолат	1,04
Этилпропионат	—	0,75	Метиллактат	1,200
Алилпропионат	—	0,68	Этиллактат	0,93
<i>n</i> -Пропилпропионат	—	0,64		
Изобутилпропионат	—	0,58		
<i>Vтор.</i> -бутилпропионат	—	0,60		

ТАБЛИЦА 4

**Молярные поправочные коэффициенты K_m для ацеталей
(по отношению к бензолу). Детектор — катарометр; газ-носитель — азот⁶²**

Компонент	K_m	Компонент	K_m
Диметоксиэтан	1,28	Дизопроксисэтан	0,63
Дизоксиметан	0,94	Ди- <i>n</i> -бутоксиметан	0,52
Диметоксипропан	0,96	Дизобутооксиметан	0,55
Дизоксиэтан	0,80	Ди- <i>n</i> -пропоксипропан	0,51
Ди- <i>n</i> -пропоксиметан	0,68	Дизопроксипропан	0,56
Дизопроксисметан	0,74	Ди- <i>n</i> -бутоксисэтан	0,47
Дизоксипропан	0,74	Дизобутооксисэтан	0,49
Ди- <i>n</i> -пропоксиэтан	0,59		

ТАБЛИЦА 6

Молярные поправочные коэффициенты K_m для фенолов и их эфиров (по отношению к бензолу). Детектор — катарометр; газ-носитель — азот⁶²

Компонент	K_m	Компонент	K_m
Фенол	1,16	o-Хлорфенол	0,67
o-Крезол	0,94	m-Хлорфенол	0,60
m-Крезол	0,86	p-Хлорфенол	0,60
p-Крезол	0,87	4-Хлор-2-метилфенол	0,56
2-Этилфенол	0,73	n-Хлор-3-метилфенол	0,55
4-Этилфенол	0,66	Анизол	0,84
2,6-Диметилфенол	0,73	Фенетол	0,66
2,4-Диметилфенол	0,68	o-Крезилметиловый эфир	0,75
2,3-Диметилфенол	0,72	m-Крезилметиловый эфир	0,67
2,5-Диметилфенол	0,69	p-Крезилметиловый эфир	0,68
3,4-Диметилфенол	0,69	o-Крезилэтаноловый эфир	0,62
3,5-Диметилфенол	0,65	m-Крезилэтаноловый эфир	0,55
3-Метил-5-этилфенол	0,53	p-Крезилэтаноловый эфир	0,54
2,4,5-Триметилфенол	0,60	o-Хлоранизол	0,55
2,3,5-Триметилфенол	0,60	m-Хлоранизол	0,49
2,4,6-Триметилфенол	0,60	p-Хлоранизол	0,49

ТАБЛИЦА 7

Молярные поправочные коэффициенты K_m для спиртов (по отношению к пропанолу-1). Детектор-катарометр; газ-носитель — гелий⁶⁴

Компонент	K_m	Компонент	K_m
Метанол	0,222	2-Метилбутанол-1	0,756
Этанол	0,135	3-Метилбутанол-2	0,606
Пропанол-2	0,962	2-Метилбутанол-2	0,649
Пропанол-1	1,00	Пентанол-3	0,725
Метилпропанол-2	0,787	Пентанол-2	0,641
Бутанол-2	0,833	Пентанол-1	0,685
Метилпропанол-1	0,538	2-Метилпентанол-2	0,629
Бутанол-1	0,787	Гексанол-2	0,629

ТАБЛИЦА 8

Молярные поправочные коэффициенты K_m для жирных кислот (по отношению к пеларгоновой кислоте). Детектор — аргоновый⁹²

Компонент	K_m
Масляная кислота	11,11
Валерьяновая кислота	2,86
Капроновая кислота	1,89
Энантовая кислота	1,35
Каприловая кислота	1,16
Пеларгоновая кислота	1,00
Каприновая кислота	0,92

ТАБЛИЦА 9

Молярные поправочные коэффициенты K_m для спиртов (по отношению к бутанолу-1). Детектор — аргоновый⁸⁴

Компонент	K_m
Пропанол-1	1,86
Метилпропанол-2	2,17
Бутанол-2	1,37
Метилпропанол-1	1,12
Пентанол-1	0,93
Гексанол-1	0,66

ТАБЛИЦА 10

Молярные поправочные коэффициенты K_m для фенолов и пиридинов (по отношению к бензолу).
Детектор — эмиссионный^{81, 69}

Компонент	K_m	Компонент	K_m
Фенол	0,656	Пиридин	0,306
o-Крезол	0,565	1-Пиколин	0,344
m-Крезол	0,675	2,6-Лутидин	0,313

ТАБЛИЦА 11

Молярные поправочные коэффициенты K_m для галоидных ароматических углеводородов, нитросоединений⁶², меркаптанов и сульфидов⁶⁷ (по отношению к бензолу). Детектор — катарометр

Компонент	Газ-носи- тель—азот	Компонент	Газ-носи- тель—гелий
<i>Галоидные соединения</i>			
Хлорбензол	0,66	Этилмеркаптан	1,78
o-Хлортолуол	0,58	Изопропилмеркаптан	1,64
m-Хлортолуол	0,52	n-Пропилмеркаптан	1,52
p-Хлортолуол	0,52	Трет.-бутилмеркаптан	1,42
Фенилхлорметан	0,53	Изобутилмеркаптан	1,37
Бромбензол	0,51	Втор.-бутилмеркаптан	1,42
o-Бромтолуол	0,49	n-Бутилмеркаптан	1,47
m-Бромтолуол	0,44	n-Амилмеркаптан	1,51
p-Бромтолуол	0,43	<i>Сульфиды</i>	
<i>Нитросоединения</i>		Диметилсульфид	1,14
Нитрометан	1,47	Метилэтилсульфид	0,99
Нитроэтан	1,16	Диэтилсульфид	0,83
Нитропропан	0,93	Метил-трет.-бутилсульфид	0,82
		Этилизопропилсульфид	0,79
		Этилпропилсульфид	0,91
		Тиофан	0,94

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Вигдергауз, Усп. химии, 31, 73 (1962).
2. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, К. А. Гольберт, Там же, 32, 754 (1963).
3. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Нефтехимия, 2, 940 (1962).
4. Principles & Practice of Gas Chromatography, ed. P. L. Pecsok. Chapman & Hall Ltd., London, 1959, p. 135.
5. А. А. Жуковский, Н. М. Туркельтауб, Сб. Газовая хроматография, Гос.топтехиздат, М., 1962, стр. 241.
6. А. Ф. Шляхов, Ю. А. Франк, М. И. Яновский, Сб. Газовая хроматография, Гос.ИНТИ, М., 1962, стр. 16.
7. M. Dimbat, R. E. Porter, F. H. Stross, Anal. Chem., 28, 290 (1956).
8. J. C. Bartlet, D. M. Smith, Canad. J. Chem., 38, 2057, (1960).
9. K. K. Carroll, Nature, 191, 377 (1961).
10. A. Dijkstra, Там же, 192, 965 (1961).
11. J. Janak, J. Chromatog., 3, 308 (1960).
12. C. J. Hardy, F. H. Pollard, Там же, 2, 1 (1959).
13. M. A. Khan, Lab. Practice, 11, 120 (1962).

14. Э. Байер, Хроматография газов, ИЛ, М., 1961, стр. 82.
15. Н. М. Туркельтуб, В. Т. Шемятенкова, И. А. Паламарчук, А. А. Нечаева, Зав. лаб., **26**, 1075 (1960).
16. А. Н. Генкин, Сб. Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука, Госхимиздат, Л., 1961, стр. 35.
17. H. Stickler, E. Kovats, J. Chromatog., **8**, 289 (1962).
18. D. M. Smith, J. C. Bartlett, Nature, **191**, 688 (1961).
19. S. Polezzo, M. Tagamasso, La Chimica e l'Industria, **44**, 33 (1962).
20. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтуб, ДАН 123, 1037 (1958).
21. O. Serfas, G. Geppert, Gas Chromatographie, 1963. Vörträge des 4 Symposium über Gas Chromatographie in Leuna, Mai 1963, стр. 79.
22. D. W. Grant, G. A. Vaughan, J. Appl. Chem., **10**, 181 (1960).
23. E. M. Fredericks, F. D. Brooks, Anal. Chem., **28**, 297 (1956).
24. Б. В. Иоффе, Б. В. Столляр, Нефтехимия, **2**, 911 (1962).
25. B. A. Rose, Analyst, **84**, 544 (1959).
26. H. Pitsch, Erdöl u. Kohle, **11**, 157 (1958).
27. А. В. Алексеева, К. А. Гольберт, Зав. лаб., **27**, 972 (1961).
28. A. P. Altschuller, C. A. Clemons, Anal. Chem., **34**, 466 (1962).
29. O. Horn, U. Schwenk, H. Hachenberg, Brennstoff-chemie, **39**, 342 (1958).
30. J. Sverak, P. L. Reiser, Mikrochimica Acta, **1958**, 159.
31. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, II, III. Bibliographisches Institut. Mannheim, 1961, 1962.
32. L. C. Browning, J. O. Watts, Anal. Chem., **29**, 24 (1957).
33. A. I. M. Keulemans, A. Kwanten, G. W. A. Rijnders, Anal. Chim. Acta, **16**, 29 (1957).
34. D. M. Rosie, R. L. Grob, Anal. Chem., **29**, 1263 (1957).
35. G. W. Taylor, A. S. Dunlop, Gas Chromatography, ed. V. J. Coates, H. J. Noebels, J. S. Fagerson, Acad. Press, N. Y., 1958, стр. 73.
36. E. A. Hinkle, S. E. J. Johnsen, См.³⁵, стр. 25.
37. F. van de Graats Gas Chromatography 1958, ed. D. H. Desty Butterworths, London, 1958, стр. 262. Перев. в сб. Газовая хроматография, ИЛ, М., 1961, стр. 232.
38. N. H. Ray, J. Appl. Chem., **4**, 21, 82 (1954).
39. L. J. Schmauch, Anal. Chem., **31**, 225 (1959).
40. В. И. Калмановский, Е. П. Фесенко, Сб. Газовая хроматография. Гос. ИНТИ, М., 1961, стр. 58.
41. М. С. Вигдергауз, Промышленно-экономический бюллетень, Куйбышев, 1961, № 12, 27.
42. R. H. Müller, Anal. Chem., **31**, № 7, 67A (1959).
43. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, М. И. Афанасьев, Г. А. Машукова, Нефтехимия, **2**, 3 (1962).
44. S. D. Norem, См.³⁵, стр. 191.
45. A. Zlatkis, J. A. Ridgway, Nature, **182**, 130 (1958).
46. L. Blom, L. Edelhaus, T. Smets, Ztschr. analyt. Chemie, **189**, 91 (1962).
47. S. Dal Nogare, R. S. Juvet, Anal. Chem., **34**, № 5, 35R (1962).
48. B. W. Bradford, D. Harvey, D. E. Chalkley, J. Inst. Petrol., **41**, 80 (1955).
49. F. R. Sopper, A. Heywood, Nature, **172**, 1101 (1953).
50. F. R. Sopper, A. Heywood, Там же, **174**, 1063 (1954).
51. F. R. Sopper, A. Heywood. Vapour Phase Chromatography, ed. D. H. Desty Butterworths, London, 1957, стр. 316.
52. F. H. Pollard, C. J. Hardy, Anal. Chim. Acta, **16**, 135 (1957).
53. D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Burrow, Anal. Chem., **27**, 1510 (1955).
54. W. C. Percival, Там же, **29**, 20 (1957).
55. R. L. Martin, J. C. Winters, Там же, **31**, 1954 (1959).
56. H. E. Lee, G. D. Oliver, Там же, **31**, 1925 (1959).
57. М. Л. Влодавец, К. А. Гольберт, В. И. Одиноков, И. А. Синович, Зав. лаб., **28**, 145 (1962).
58. C. S. G. Phillips, P. L. Timms, J. Chromatog., **5**, 131 (1961).
59. А. А. Дацкевич, См.⁴⁰, стр. 25.
60. В. И. Калмановский, Тр. по химии и хим. технол. Горький, **3**, № 3, 545 (1960).
61. A. E. Messner, D. M. Rosie, P. A. Argabright, Anal. Chem., **29**, 1164 (1957).
62. G. R. Jamieson, J. Chromatog., **3**, 464, 494 (1960); **4**, 420 544 (1961).
63. R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4243 (1957).
64. R. L. Grob, D. Mercer, T. Gribben, J. Wells, J. Chromatog., **3**, 545 (1960).
65. А. В. Иогансен, Н. А. Кудрявцева, Н. И. Лулова, См.⁴⁰, стр. 32.
66. J. G. Nikelly, Anal. Chem., **34**, 472 (1962).
67. F. Baumann, S. A. Olund, J. Chromatog., **9**, 431 (1962).
68. Schomburg, Ztschr. analyt. Chemie, **189**, 14 (1962).

69. P. W. Grant, Gas Chromatography, 1958, ed. D. H. Desty. Butterworths, London, 1958, стр. 153.
70. H. H. Hausdorff, См. ⁵¹, стр. 379.
71. C. T. Miller, Res. & Engng., 2, 26 (1956).
72. П. Фейш, Ю. Энгельгардт, ЖФХ, 34, 2355 (1960).
73. C. H. Heft, Gas Chromatographie, 1958. Abhandl. der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, 1959, № 9, 59.
74. A. B. Littlewood, Nature, 184, 1631 (1959).
75. R. Mecke, K. Zirker, J. Chromatog., 7, 1 (1962).
76. L. J. Nunez, W. H. Armstrong, H. W. Coggswell, Anal. Chem., 29, 1164 (1957).
77. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
78. L. J. Schmauch, R. A. Dinerstein, Nature, 183, 673 (1959).
79. E. G. Hoffman, Anal. Chem., 34, 1216 (1962).
80. O. L. Hollis, W. V. Hayes, Там же, 34, 1223 (1962).
81. N. Brenner, L. S. Ettre, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 27, 205 (1961).
82. L. S. Ettre, E. C. Cieplinski, N. Brenner, Meeting of the Gulf Coast Spectroscopy Group 1961, Houston, Texas. Цит. по ³¹.
83. L. Ongkiehong, Gas Chromatography, 1960, ed. R. P. W. Scott. Butterworths, London, 1960, стр. 7.
84. J. E. McWilliam, J. Appl. Chem., 9, 379 (1959).
85. G. M. Rouayheb, G. Perkins, L. D. Lively, ISA Proc., 1961, Intern. Gas Chromatog. Symp. Цит. по ⁶⁸.
86. R. D. Condon, P. R. Scholly, W. Averill, См. ⁸³, стр. 31.
87. D. H. Desty, C. J. Geach, A. Goldup. См. ⁸³, стр. 46.
88. H. Bredel, Chem. Technik, 13, 46 (1961).
89. J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones. ISA Proc., 1961, Intern. Gas Chromatog. Symp. Цит. по ⁶⁸.
90. P. A. Dewar, J. Chromatog., 6, 312 (1961).
91. J. E. Lovelock, Там же, 1, 35 (1958).
92. C. J. F. Böttcher, G. F. G. Clemens, C. M. van Gent, Там же, 3, 582 (1960).
93. J. E. Lovelock, A. T. James, E. A. Piper, Ann. N. Y. Acad. Sci., 72, 720 (1959).
94. M. C. Simmons, D. B. Richardson, I. Dvoretzky, См. ⁸³, стр. 211.
95. L. R. Durrett, M. C. Simmons, I. Dvoretzky, Gas. Chromatog. Symp. Amer. Chem. Soc. Div. of Petrol. Chem. St. Louis, Mo., 1961, Цит. по ³¹.
96. R. D. Condon, P. Scholly, W. A. Averill, См. ⁸³, стр. 199.
97. J. W. Otvos, D. P. Stevenson, J. Am. Chem., 78, 541 (1956).
98. M. M. Wirth, См. ⁵¹, стр. 154.
99. H. Bredel, См. ⁷³, стр. 215.
100. R. C. Pitkethly, Anal. Chem., 30, 1309 (1958).
101. J. H. Griffiths, C. S. G. Phillips, J. Chem. Soc., 1954, 3446.
102. G. J. Cvejanovich, Anal. Chem., 34, 654 (1962).
103. R. Kaiser, Ztschr. anal. Chemie, 189, 1 (1962).
104. A. R. Lepley, Anal. Chem., 34, 322 (1962).
105. I. Halasz, W. Schneider, Там же, 33, 1978 (1961).

Научно-исследовательский институт
синтетических спиртов и органических продуктов
Новокуйбышевский филиал