

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР**

М. С. ВИГДЕРГАУЗ

**МЕТРОЛОГИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
измерений**

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ВЫСШЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
КУЙБЫШЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей **химии** и хроматографии

М.С.Вигдергауз

МЕТРОЛОГИЯ
КОЛИЧЕСТВЕННЫХ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ

Учебное пособие к спецкурсу
для студентов специальности "**химия**"

Куйбышев 1989

В учебном пособии с точки зрения современных метрологических принципов рассматриваются вопросы количественного хроматографического анализа,, Даются определения и приводятся методы расчета основных метрологических характеристик» используемых для оценки результатов хроматографического анализа. Излагаются основные методы количественной обработки хроматограмм, их достоинства и недостатки с точки зрения систематических и случайных погрешностей. Освещены вопросы автоматизации количественных измерений* Пособие предназначено для студентов специальности "химия", специализирующихся в области хроматографии» а также аналитической и физической химии.

Рецензенты С.В.Леванова, д-р хим.наук» проф.(КПТИ),
В.И.Данилов, зав,отделом» М.Д. Штоф, зав.лабораторией (ин-г "Гип-
ровостокнефть") •

Одним из наиболее ответственных этапов хроматографического анализа является количественная интерпретация полученных элюционных кривых. Относительная ошибка хроматографического анализа может колебаться в пределах от десятых долей до нескольких десятков процентов. Точность результатов количественного хроматографического анализа определяется поставленной задачей, выбором аппаратуры и условий проведения процесса, выбором определяющего параметра эволюционной кривой и точностью его измерения* выбором метода расчета хрома тограммы и точностью использованных калибровочных коэффициентов. Взаимосвязь указанных факторов совершенно очевидна. Например, на выбор определяющего параметра влияют стабильность режима колонки и четкость разделения пиков, обусловленные выбором аппаратуры и условий опыта. Значения калибровочных коэффициентов зависят от принципа действия выбранного детектирующего устройства, а также от определяющего параметра пика и метода расчета. Правильный выбор аппаратуры и условий проведения хроматографического процесса, а также использование в каждом конкретном случае наиболее рационального метода количественного расчета позволяют достичь высокой точности при анализе даже очень сложных систем.

Задачей количественного газохроматографического анализа может быть: 1) определение одного компонента или небольшого числа компонентов смеси; 2) определение индивидуального состава многокомпонентной смеси (в ряде случаев допускается получение данных по содержанию групп из двух или нескольких компонентов); 3) определение одного или нескольких компонентов и общего содержания остальных веществ (в частности, определение "суммы тяжелых"), определение группового состава смеси.

В каждом конкретном случае задаются необходимый предел обнаружения, допустимая погрешность определения и продолжительность анализа.

Первая задача обычно возникает при использовании хроматографа для регулирования режима работы технологической аппаратуры, когда необходимо определить лишь количество целевого компонента, а также при определении микропримесей; вторая и третья задачи чаще всего встают перед экспериментаторами в лаборатории.

Может показаться, что задача определения одного компонента является наиболее простой. Однако на практике бывает проще идти по пути решения второй задачи, в частности, при недостаточной воспроизводимости размера вводимой пробы.

Хроматографический пик

Для правильного учета влияния различных факторов на результаты количественного анализа целесообразно остановиться на вопросах, связанных с формой хроматографического пика и теми искажениями формы, которые определяются указанными выше факторами (изложенное ниже относится лишь к элюционному анализу при использовании дифференциальных детекторов).

В результате элюирования весьма малой пробы вещества при линейной изотерме сорбции в конце сорбционного слоя наблюдается распределение концентраций, описываемое уравнением гауссовой кривой, амплитуда которой равна $\epsilon \mu^* k c^* \epsilon_{T^0}$ распределение будем называть хроматограммой на слое, причем в данном случае хроматограмма является идеальной, так как гауссова кривая не искажена. Количество вещества

$$q = \int_{-\infty}^{+\infty} c dx, \quad (1)$$

где dx - элемент длины; S - сечение колонки.

При дальнейшем элюировании происходит десорбция определяемого компонента, что вызывает расширение пика в () раз с соответствующим уменьшением концентрации в максимуме. Полученное распределение концентраций также описывается уравнением гауссовой кривой*, однако амплитуда становится равной

$$c'_{max} = c_{max} / \Gamma_0$$

* Если пренебречь дополнительным размытием в период десорбции из колонки, приводящим к некоторой асимметрии зоны.

$$C'_{\text{макс}} = C_{\text{макс}} / \Gamma_0 \quad (2)$$

Такое распределение назовем хроматограммой в элюате; она также идеальна. Количество вещества

$$Q = V_u \int_{-\infty}^{+\infty} c dt, \quad (3)$$

где t - время.

Если детектор и регистрирующая система не вносят искажений в форму кривой, то регистрируемая хроматограмма отличается от истинной хроматограммы в элюате лишь единицами измерения и масштабом и описывается уравнением:

$$y = h e^{-\rho x^2}, \quad (4)$$

где ρ - константа; h - амплитуда.

Назовем такой детектор идеальным, а распределение концентраций - идеальной регистрируемой хроматограммой. Предполагается, что чувствительность детектора одинакова для всех компонентов анализируемой смеси.

Основными параметрами хроматографического пика, используемыми при количественных расчетах, являются: 1) высота пика h ; 2) высота пика h' ; 3) ширина пика μ , которая может быть измерена как расстояние между точками контура пика на определенной высоте или как отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба (основание пика); 4) площадь пика Q , ограниченная контуром пика и продолжением нулевой линии; 5) время удерживания t_R , удерживаемый объем V_R или соответствующий им на хроматограмме отрезок l ; 6) наклон касательной к кривой в точке перегиба, равный отношению высоты h к половине основания $\mu/2$ (или $\frac{h'}{2\mu \sin}$).

Нетрудно показать, что при идеальной регистрируемой хромато-

грамме (как при полном, так и при неполном разделении пиков) точность полученных результатов может определяться лишь точностью измерения определяющего параметра. Это, в частности, может быть $np\%$ использований в качестве определяющего параметра площади, которая связана с количеством компонента в пробе соотношением:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} y dx = \int_{-\infty}^{+\infty} k_1 c d(k_2 t V_2) = k_1 k_2 V_2 \int_{-\infty}^{+\infty} c dt = k_1 k_2 Q \quad (5)$$

где k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности.

Поскольку k_1 и k_2 в случае идеальной регистрируемой хроматограммы одинаковы для всех компонентов смеси, отношение концентраций равно отношению соответствующих площадей.

Ширина пика на регистрируемой хроматограмме

$$\mu \sim \Gamma_0 S \sqrt{LH} \sim V_R \sqrt{\frac{H}{L}} \sim L \sqrt{\frac{H}{L}} \quad (6)$$

отсюда

$$kL \sim \frac{Q}{\sqrt{H}} \sim \frac{Q}{\sqrt{D_{эфф}}} \quad (7)$$

Хотя воспроизводимость величины достаточно высока, следует учитывать изменения ВЭТ (или $D_{эфф}$) при переходе от одного пика к другому.

Так как ширина пика при отсутствии перегрузки постоянна, высота пика и наклон касательной также пропорциональны количеству определяемого компонента.

Основные метрологические характеристики хроматографического анализа

Наиболее общей метрологической характеристикой анализа следует считать его достоверность [1], отражающую как наличие или отсутствие погрешностей качественного анализа, так и степень близости к нулю погрешностей количественного анализа. Таким образом,

достоверность результатов в хроматографическом анализе обусловлена:
- нижней границей определяемых соединений [2], то есть характеристикой детектора к методике В целом; - факторами, определяющими точность измерений! величин удерживания (если идентификация осуществляется на основе величин удерживания); - факторами, определяющими точность количественных результатов*

Одной из особенностей хроматографии является возможность случая* когда при неправильной идентификации некоторых компонентов анализируемой смеси количественный состав определяется с достаточно высокой точностью*

Под точностью измерений понимается качество измерений* отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины [3], то есть близость к нулю суммарной погрешности результатов измерений*

Правильность измерений отражает близость к нулю систематических погрешностей результатов.

Повторяемость измерений отражает близость друг к другу результатов последовательно проводимых измерений*

Применительно к хроматографу повторяемость характеризует близость результатов последовательных анализов проб исследуемой смеси причем здесь имеются в виду характеристики лишь этапа хроматографирования, а не всей последовательности операций, предусматриваемых методикой, которая может включать и другие этапы (отбор пробы* ее концентрирование, подготовку, а также подготовку колонки и т.д.)*

Сходимость измерений отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях. Применительно к хроматографу сходимость отражает близость результатов анализов«, включая все этапы операций, предусмотренные методикой»

Воспроизводимость измерений отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях* В частности, межлабораторная воспроизводимость характеризует близость результатов, полученных в различных лабораториях.

Среднее квадратическое (стандартное) отклонение результата

¹ Аналогично при проведении качественного анализа по величинам удерживания повторяемость характеризует близость значений величин удерживания при последовательном вводе проб в хроматограф

количественного определения , характеризующее разброс данных, рассчитывают так:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (8)$$

где n - число определений; x_i - результат i -го единичного определения; \bar{x} - среднее арифметическое из результатов n определений. Величина S_x^2 называется дисперсией.

Среднее квадратическое отклонение среднего арифметического значения \bar{x} определяется как

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (9)$$

Обычно среднее квадратическое отклонение определяют в относительных процентах:

$$v = \left(\frac{S_x}{\bar{x}} \right) \cdot 100\% \quad (10)$$

Величина v называется коэффициентом вариации.

Доверительный интервал среднего значения $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$ определяется на основе соотношения

$$\Delta \bar{x} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \cdot t(p, f) \quad (11)$$

Коэффициент нормированных отклонений $t(p, f)$ определяют по соответствующей таблице [4] в зависимости от величины n ($f = n - 1$) и принимаемой обычно равной 0,95 степени надежности (вероятности) (см. Приложение)*

* Это означает, что результаты 95 из 100 параллельных определений будут находиться в указанном интервале значений.

Пусть результаты параллельных анализов x_i компонента смеси дают следующие результаты (в %): 15, 45; 15, 20; 14, 93; 15, 32. Среднее арифметическое составляет $\bar{x} = 15,22$. Величина S_x , рассчитанная по уравнению (8), равна 0,21. По таблице значений $t(p, f)$ для $f = 3$ и $p = 0,95$ значение $t(p, f)$ равно 3,18. Отсюда $\Delta \bar{x} = (0,21 \pm \sqrt{4}) 3,18 = 0,33$, и результаты анализа должны быть записаны как $(15,22 \pm 0,33) \%$ при $P = 0,95$.

Определяется также относительная величина $\Delta \bar{x} / \bar{x}$

Поскольку рассмотренные выше величины характеризуют случайные погрешности, они могут служить для оценки повторяемости, сходимости и воспроизводимости (в зависимости от условий проведения измерений). Систематическая погрешность результата анализа

$$\Delta_0 = \bar{x} - a, \quad (12)$$

где a - действительное значение определяемой величины (экспериментально полученное или расчетное значение, достаточно близкое к истинному).

Относительная систематическая погрешность

$$\Delta_2 = \frac{\Delta_0}{a} \quad (13)$$

Чтобы более полно оценить особенности хроматографии как аналитического метода, в частности, существование различных методов интерпретации аналитических сигналов, следует разграничить метрологические характеристики, относящиеся непосредственно к сигналам и результатам анализа. Аналогично тому, как в качественном хроматографическом анализе повторяемость, сходимость и воспроизводимость, например, индекса удерживания существенно выше, нежели соответствующие метрологические характеристики для времен удерживания, в количественном анализе повторяемость (а тем более сходимость и воспроизводимость) первичных аналитических сигналов - высоты пика h , площади Q и произведения высоты на расстояние удерживания $h \cdot l$ - может быть низкой (в частности, при ручном вводе проб), однако результаты анализа, базирующиеся на интерпретации отношений аналитических сигналов двух или большего числа компонентов, оказываются вполне удовлетворительными.

В этой связи следует, в какой-то мере условно, разделить хроматографические сигналы на два вида: коррелируемые и представительные.

Чтобы сигнал был признан коррелируемым, достаточно, чтобы он характеризовался достаточной повторяемостью и его величина могла быть функционально связана с определяемой концентрацией соответствующего компонента смеси. При этом не играют роли превращения пробы, вызванные химическими реакциями в хроматографической системе, искажения формы сигнала (хроматографического пика), вызванные адсорбционными и другими факторами, а также неполнотой разделения компонентов и характеристиками детектора. Для получения количественных результатов следует провести сравнение сигналов, полученных при анализах исследуемой смеси с известным содержанием определяемого компонента (либо на основе градуировочной зависимости между величиной сигнала и концентрацией, либо путем подбора искусственной смеси, дающей такой же аналитический сигнал для исследуемого компонента, как и анализируемая смесь). Коррелируемые сигналы могут служить основой при анализе нестабильных и реакционноспособных соединений, при сильной адсорбции, приводящей к получению пиков с преимущественным размытием одной из ветвей (когда за пределы чувствительности выносятся значительная часть сигнала), при нечетком разделении компонентов и т.д.

Следует, кстати, иметь в виду, что высота пика, как правило, может быть только коррелируемым сигналом (исключения составляют случаи, когда все или несколько пиков хроматограммы имеют близкую ширину, например, при линейном программировании температуры или при анализе смеси компонентов с близкими временами удерживания).

Представительный хроматографический сигнал (чаще всего площадь пика Q) должен характеризоваться отсутствием значимых искажений величины или формы, вызываемых указанными выше химическими и физическими факторами (включая характеристики детектора, в частности, линейность показаний). Представительный хроматографический сигнал может быть интерпретирован различными способами, используемыми в хроматографии для получения количественных результатов. В этом случае следует говорить о повторяемости, сходимости и воспроизводимости не только самого сигнала, но также отношений сигналов для различных компонентов смеси, в частности Q_i/Q_j и так называемой расчетной концентрации [5]:

$$S_{\text{расг}_i} = \frac{Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (14)$$

где n - число пиков на хроматограмме. Эти величины характеризуют возможности аппаратуры (при определении повторяемости), а также методики в целом без учета тех погрешностей, которые могут быть внесены, в частности, при некритическом использовании литературных значений поправочных коэффициентов к площадям пиков, отвечающих чувствительности детектора к анализируемым веществам.

При оценке аналитических возможностей как используемой аппаратуры, так и непосредственно методики следует также учитывать чувствительность и пределы обнаружения (см. главу III).

Влияние различных факторов на точность результатов анализа

Факторы, влияющие на показания прибора и, в конечном итоге, на точность результатов анализа, связаны с характеристиками: 1) системы ввода проб, переключающих устройств и других элементов аппаратуры; 2) разделительной системы; 3) системы детектирования и регистрации; 4) методов измерения и интерпретации аналитических сигналов.

Известное требование о том, чтобы перед началом элюирования проба находилась в колонке в виде весьма узкой зоны, накладывает ограничения как на допустимый размер пробы, так и на способ ее ввода. Значительный размер пробы вызывает перегрузку колонки (см. главу II), а малый для получения необходимых сигналов требует повышения чувствительности детектора. При вводе пробы может происходить разбавление ее газом-носителем, причем расширение зоны может быть асимметричным (с преимущественным размытием тела). В зависимости от способа интерпретации получаемых сигналов требования к системе ввода проб могут быть различными. Так, для промышленных хроматографов они достаточно жесткие в части обеспечения высокой повторяемости, поскольку при промышленном анализе концентрацию компонента обычно определяют прямым умножением высоты пика на градуировочный коэффициент. Если же достаточно хорошей повторяемости расчетной концентрации (уравнение 14), то требования существенно мягче. Повторяемость

и сходимость при вводе газо- и парообразных проб в значительной мере зависят от термостатирования дозатора. Для заданной точности анализа допустимые пределы изменения температуры можно определить из уравнения газового состояния.

Погрешности результатов анализа, связанные с влиянием разделительной системы, обусловлены: 1) неполнотой разделения ряда компонентов; 2) формированием асимметричных зон; 3) изменением режима хроматографического процесса в течение цикла анализа (при программировании температуры или расхода газа, а также за счет неустойчивости режима) •

Так, поскольку в уравнении (2) величина I_a отвечает температуре в момент десорбции максимума зоны, амплитуда получаемого сигнала в значительной степени зависит от стабильности поддержания температурного режима (это относится не только к максимуму, но к любой точке зоны). Изменение температуры колонки на $X^\circ\text{C}$ ведет к изменению концентрации в максимуме на 2-3%. Кроме того, контур пика может несколько искажаться, если изменение температуры происходит во время десорбции компонента*

Наиболее существенные искажения вносят в хроматограмму характеристики детектора (чувствительность, инерционность, ограниченность линейного динамического диапазона). Зависимость чувствительности детектора от природы определяемого вещества является причиной систематических погрешностей, требующих введения градуировочных коэффициентов.

Зависимость чувствительности от скорости газа-носителя для потокового детектора сильнее, чем для концентрационного [6], для концентрационного детектора сигнал $E_{\text{с макс}} \sim \sqrt{Q}$, сигнал детектора потокового типа $E_{\text{с макс}} \sim Q^{3/4}$.

Погрешность, обусловленная отклонениями от линейности, равна

$$\varphi = \frac{\Delta E}{E} = \sqrt{2} \frac{\Delta Q}{Q} \quad (15)$$

где Q - площадь пика.

Таким образом, если верхней границей линейного диапазона считать точку $\varphi_0 = \Delta E / E_{\text{с макс}} = 0,03$, то погрешность определения составит 2,1%.

Инерционность детектора также искажает форму пика. В этом случае [7] основным параметром является соотношение постоянной вре-

мени τ_0 к ширине пика τ . При значительной инерционности уменьшается высота регистрируемого пика и увеличивается его ширина, причем размытие тыла оказывается более существенным. Инерционностью детектора можно пренебречь, если $\tau_0/\tau_{0,5} = 0,085$ и расчет проводят по площади пика. Естественно, что в наибольшей степени инерционность детектора сказывается на форме первого пика.

Для получения требуемой точности измерения общая инерционность детектора и измерительной, и регистрирующей системы не должна превышать $1-2 \text{ с}^*$.

Чувствительность измеряемой и регистрирующей системы, позволяющей получить хроматограмму непосредственно на ленте, определяет высоту пика h , а также точность, связанную с уровнем флуктуаций. Существенное значение имеет и линейный динамический диапазон системы.

На точность анализа влияет как равномерность, так и скорость движения картограммы. Если расчет проводят по площади пика, то так как при меньшей скорости регистрируются узкие пики, в значительной степени увеличивается погрешность определения. Слишком большая скорость также не всегда целесообразна. Однако если расчет ведут по высоте пика, то скорость перемещения ленты не играет существенной роли.

Выбор и расчет определяющего параметра пика

При стремлении получить представительный сигнал определяется площадь Q , ограниченная контуром пика и продолжением нулевой линии. Это осуществляется с высокой точностью при использовании автоматических интегрирующих систем. В случае ручной обработки хроматограммы в большинстве случаев пользуются приближением M , вытекающим из соотношения:

$$Q = 1,065 h M_{0,5} \quad (16)$$

справедливого для гауссового распределения. Если отклонения от

* В случае скоростных анализов требуется меньшая инерционность.

этого распределения несущественны (или в случае отклонений одного характера для всех пиков), то принятое приближение не вносит погрешностей при определении расчетной концентрации (уравнение 14).

Площадь пика как определяющий параметр следует использовать, если стабилизирован расход газа-носителя и измерения проводят в линейной области детектора. Разумеется, и в этом случае чувствительность и уровень флуктуации детектора и системы измерения и регистрации, а также скорость движения ленты должны обеспечить необходимую точность измерения площади пика. Кроме того, должна быть малой инерционность детектора и системы измерения и регистрации, хотя допустима большая инерционность, чем для расчета по высоте пика.

Используется также "метод треугольника", основанный на умножении высоты пика h на основание $M_{0.5}$. Здесь точность результатов также зависит от формы пика. Кроме того, следует обратить внимание на правильность проведения касательных. Очевидно, этот метод применим только тогда, когда на сторонах пика имеются участки, близкие к прямолинейным.

Высоту пика целесообразно использовать в качестве определяемого (коррелируемого) параметра только тогда, когда воспроизводимость размера пробы удовлетворительна, колонка практически не перегружена, температура и расход газа-носителя достаточно стабильны, если пользуются детектором концентрационного типа, а измерения проводят в линейной области детектора и системы измерения и регистрации. Кроме того, необходимо, чтобы инерционность детектора и системы измерения и регистрации была малой, а чувствительность и уровень флуктуаций детектора и системы измерения и регистрации были таковы, чтобы высоту пика можно было измерить с необходимой точностью. Очевидно, в этом случае калибровочные коэффициенты в значительной степени зависят от режима работы аппаратуры.

Приближения, связанные с использованием в качестве представительного сигнала произведения высоты пика на расстояние удерживания, как уже указывалось, могут вызвать существенную погрешность. Хотя во многих случаях справедливо линейное соотношение

$$M_{0.5} = a + bL \quad (17)$$

откуда $k_{M_{0.5}} = k(a + bL)$, расчетная концентрация (уравнение (14))

$$C_{\text{расг}}; \frac{(h_{M_{0,5}})_i}{\sum_{i=1}^n (h_{M_{0,5}})_i} \neq \frac{(h_l)_i}{\sum_{i=1}^n (h_l)_i}$$

вследствие влияния коэффициента a .

Поэтому более целесообразно использовать зависимости типа (17) (аналитические или графические) для определения величин $M_{0,5}$ в тех случаях, когда они не могут быть непосредственно измерены (при неполном разделении, наличии на хроматограмме очень узких пиков, трудно поддающихся точному измерению, и т.д.)²².

Однако в качестве коррелируемого сигнала произведение $h \cdot l$ (при хорошей воспроизводимости пробы) вполне заслуживает применения и отличается лучшей повторяемостью, чем высота пика вследствие корреляции между погрешностями h и l .

В случае взаимного перекрытия пиков, наряду с указанными способами, применяются различные варианты "разделения", включенные в программы автоматической обработки информации. В большинстве случаев границей между зонами служит перпендикуляр, опущенный из точки минимума между вершинами пиков. Если пик достаточно широк и высота его не искажена, то из точек максимума можно опустить перпендикуляр, на высоте $h/2$ определить ширину половины пика, не искаженную соседним компонентом, и затем удвоить полученное значение.

Если высота не искажается влиянием соседнего пика²³, площадь можно вычислить по уравнению [8]:

$$Q = 1,065y \cdot M_{0,5} \exp\left(-\frac{x^2}{0,36 M_{0,5}^2}\right) \quad (18)$$

где x и y - координаты точки контура пика, которые также не искажаются влиянием соседнего компонента.

²² Произведение $h \cdot l$, как и высоты пиков, могут использоваться для определения соотношения между количествами компонентов, регистрируемых в виде перекрывающихся пиков.

²³ В случае близких по размерам пиков их взаимное перекрытие вызывает увеличение высоты пика на 1% при $a = 0,65$. Если пики по высотам различаются, естественно, наблюдается более сильное искажение высоты меньшего пика.

Из этого уравнения вытекает, в частности, возможность расчета площадей частично регистрируем: ("срезанных") ликов [9], а также ликов, регистрируемых на фоне суммарной зоны большого числа неразделенных веществ [10]. В первом случае основой для расчета служит нижняя, зарегистрированная часть пика, а во втором - верхняя, не искаженная величиной фона и смежных перекрывающихся пиков.

При сильном взаимном перекрывании зон полезным является использование метода дифференцирования сигнала [Гю] с записью на картограмме сигнала лишь отрицательного или положительного знака [il] i Пик произвольной хроматограммы образован либо фронтом, либо тылом пика исходной хроматограммы (см.рис. I). Высота получаемого пика соответствует производной в точке перегиба исходного пика, т.е. величине $\frac{h'}{2_{мет}} = \frac{h'}{0,5\mu\mu}$, которая, как и площадь пика производной хроматограммы, может служить в качестве коррелируемого сигнала. Важнейшим достоинством метода является возможность выявления (по изменению величины производной) слабо разделенных компонентов смеси, когда это невозможно сделать с помощью обычной хроматограммы. Метод позволяет снизить предел обнаружения примесей.

Выпускается стандартная приставка типа УД к хроматографам "Цвет", позволяющая регистрировать производные хроматограммы.

Методы расчета хроматограмм

Точность количественного хроматографического анализа в значительной степени определяется выбором наиболее рационального метода расчета концентрации веществ. Основными методами получения количественных результатов являются используемые в различных модификациях ж сочетаниях метод абсолютной градуировки, метод внутреннего стандарта и метод внутренней нормализации.

Метод абсолютной градуировки основан на использовании зависимости или площади пика (либо любого другого коррелируемого сигнала) от количества соответствующего вещества в смеси. Эту зависимость определяют экспериментально, разделяя искусственные смеси, и выражают либо графически в координатах h (или Q) - C_i (или q), либо с помощью коэффициента k , используемого в уравнениях:

$$C_i = k_Q \frac{Q}{q} \cdot 100 \quad (19)$$

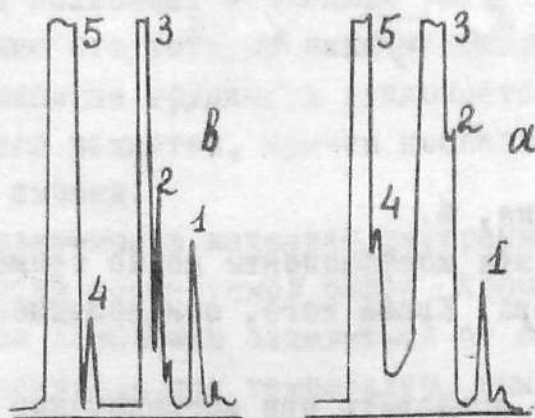


Рис.1. Хроматограммы для определения бензола в толуоле при соотношении концентраций 1:500:

1 - гексан(внутренний стандарт); 2 - бензол; 3 - толуол.
 а - обычная хроматограмма; б - производная хроматограмма [II]

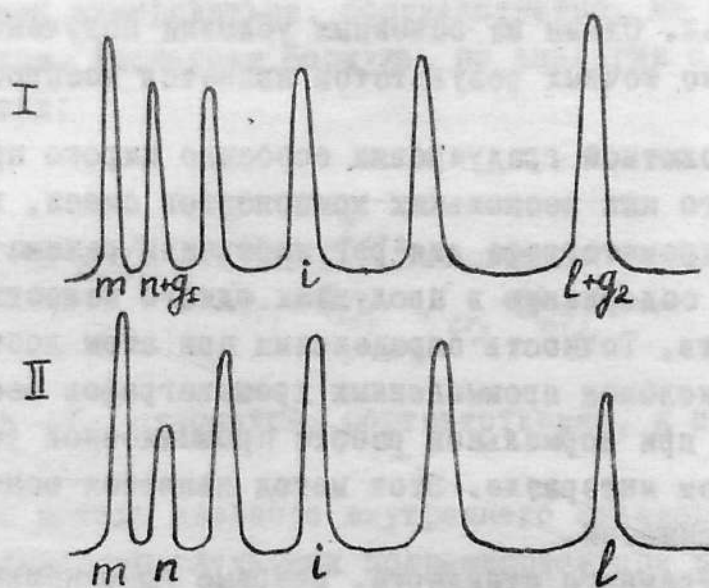


Рис.2. Хроматограммы, иллюстрирующие методы добавки и двойной добавки:

D_1 - добавка к компоненту n ; D_2 - добавка к компоненту l .
 В случае метода добавки не следует рассматривать пики l и $l + D_2$ [13]

или

$$C_i = k_n \frac{h}{q} \cdot 100 \quad (20)$$

где C_i - концентрация, %.

Естественно, что эти коэффициенты можно применять лишь в линейной области детектора. Кроме того, они неприменимы в условиях перегрузки колонки.

Градуировку можно проводить при исследовании одинаковых количеств смесей разного состава или неравных количеств одной и той же смеси. В последнем случае, если определяющим параметром является высота пика, перегрузка колонки недопустима.

Метод абсолютной градуировки довольно прост, но точность его в значительной степени зависит от постоянства режима (особенно при расчетах по высоте пика) и тщательности приготовления и анализа эталонных смесей. Одним из основных условий получения указанным методом достаточно точных результатов является воспроизводимость размера пробы.

Метод абсолютной градуировки особенно широко применяют при определении одного или нескольких компонентов смеси, в частности, при использовании хроматографа для регулирования режима технологического процесса по содержанию в продуктах одного вещества или небольшого числа веществ. Точность определения при этом достаточно велика, так как режим колонок промышленных хроматографов весьма стабилен, а высоты пиков при нормальной работе промышленной установки изменяются в небольшом интервале. Этот метод является основным при определении микропримесей.

Метод внутреннего стандарта, впервые примененный Реем [12], основан на введении в анализируемую смесь определенного количества стандартного вещества. Содержание i -го компонента анализируемой смеси (в масс.%) вычисляют по формуле:

$$C_i = \frac{K_i \cdot Q_i}{K_{ст} \cdot Q_{ст}} \cdot 100\% \quad (21)$$

где K_i и $K_{ст}$ - поправочные (градуировочные) коэффициенты к площадям пиков компонента и внутреннего стандарта, зависящие от

чувствительности детектора; Q_i и $Q_{ст}$ - площади соответствующих пиков; Z - отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси (без стандарта).

Указанный метод позволяет проводить расчеты и в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют пики некоторых компонентов анализируемой смеси. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартного вещества, причем последнее особенно ощутимо при анализе газовых смесей.

Вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, не должно входить в состав исследуемой смеси. Кроме того, пик стандарта должен практически полностью отделяться от остальных пиков. Стандарт должен быть стабильным при температуре опыта, а физико-химические свойства его - близки к свойствам компонентов анализируемой смеси (в этом случае отношение градуировочных коэффициентов к площадям пиков для компонента и стандарта будет близко к единице).

Метод двойного внутреннего стандарта (интерполяционный метод) [13] предусматривает введение в пробу двух стандартных веществ, которые (как и при определении интерполяционных величин удерживания - см. главу I) должны элюироваться, соответственно, до и после определяемых компонентов. Расчетная формула, по аналогии с уравнением (21), будет иметь вид:

$$C_i = K_i Q_i \sqrt{\frac{Z_{ст1} \cdot Z_{ст2}}{K_{ст1} \cdot Q_{ст1} \cdot K_{ст2} \cdot Q_{ст2}}} \cdot 100 \quad (22)$$

где индексы $ст_1$ и $ст_2$ относятся, соответственно, к первому и второму стандартам.

Использование метода двойного внутреннего стандарта обеспечивает взаимную компенсацию случайных погрешностей при определении концентрации. Кроме того, если стандарты и компоненты имеют близкую молекулярную структуру, метод может дать и удовлетворительную правильность без использования градуировочных коэффициентов вследствие того, что в этом случае значения коэффициентов монотонно связаны с величинами удерживания (см. следующий раздел).

Естественно, в зависимости от локализации пика компонента на хроматограмме компенсирующее влияние стандартов будет неодинаковым. Так, если стандартами являются n -парафины с числом углеродных атомов в молекулах X и $X+1$, то это влияние может быть учтено

путем введения индекса удерживания исследуемого компонента y_i .
Тогда уравнение (22) примет вид:

$$\lg \frac{C_i}{100} = \lg(k_i Q_i) + (1 - \delta y) \lg \frac{z}{k_z Q_z} + \delta y \lg \frac{z_{z+1}}{k_{z+1} Q_{z+1}} \quad (23)$$

где $\delta y = y_i - z$.

Метод добавки [14,15] используется, если отсутствует возможность выбора стандарта, который регистрировался бы в виде отдельного пика. Анализ проводят дважды: без добавки и с добавкой стандартного вещества, которое входит в состав исследуемой смеси. При этом на хроматограмме (см. рис.2) увеличивается соответствующий пик (при переходе от хроматограммы 1 к хроматограмме 2 площадь пика Q_n' увеличивается до Q_{n+d}'')*. Концентрация компонента i определяется как

$$C_i = \frac{Q_i'}{Q_{n+d}'' \cdot \frac{Q_m'}{Q_m''} - Q_n'} \cdot 100 z_d \quad (24)$$

где Q_i' - площадь пика компонента i на первой хроматограмме;
 Q_m' и Q_m'' - площади пиков какого-либо компонента пробы (кроме i и n) на первой и второй хроматограммах; z_d - отношение массы добавки к массе пробы (без добавки).

Аналогично

$$C_i = \frac{Q_i''}{Q_{n+d}'' - \frac{Q_m''}{Q_m'} \cdot Q_n'} \cdot 100 z_d \quad (25)$$

где Q_i'' - площадь пика компонента i на второй хроматограмме.

Метод двойной добавки [13], по аналогии с методом двойного

* В отличие от обычного метода внутреннего стандарта, который можно назвать методом разделяемого внутреннего стандарта, метод добавки может быть назван методом неразделенного внутреннего стандарта.

внутреннего стандарта, предусматривает (см. рис. 2) введение двух добавок Δ_1 и Δ_2 , идентичных компонентам пробы n и l . Расчетная формула имеет вид:

$$C_i = Q_i' \sqrt{\frac{z_{\Delta_1}}{Q_{n+\Delta_1}'' \cdot \frac{Q_m'}{Q_m''} - Q_n'} \cdot \frac{z_{\Delta_2}}{Q_{l+\Delta_2}'' \cdot \frac{Q_m'}{Q_m''} - Q_l'}} \quad (26)$$

Здесь, как и выше, один штрих относится к первой хроматограмме (без добавок), два штриха ко второй (с добавками).

Метод, предусматривающий асинхронный ввод пробы и стандартов, является промежуточным между методами абсолютной градуировки, внутреннего стандарта и добавки. Через некоторое время после ввода анализируемой пробы в колонку вводится стандарт, например, соответствующий одному из определяемых компонентов (на рис. 3 - пик 2). Время ввода стандарта (промежуток Δ^+ подбирается таким образом, чтобы его пик не перекрывался с пиками компонентов пробы и в то же время элюирование пробы и стандарта происходило практически в течение одного цикла анализа (это позволяет скомпенсировать погрешности, связанные с изменением экспериментальных условий при переходе от одного цикла анализа к другому, что наблюдается, в частности, при абсолютной градуировке). Концентрация компонента 2 определяется как

$$C_2 = \frac{Q_2}{Q_{ст}} \cdot z' \cdot 100 \quad (27)$$

где z' - отношение массы вводимого стандарта к массе анализируемой смеси (если концентрация выражается в массовых процентах). Концентрацию остальных компонентов следует рассчитывать с помощью поправочных коэффициентов. Такой метод особенно пригоден для промышленного анализа, где используются дозаторы для ввода проб фиксированного размера.

Метод с использованием системы метка - стандарт исключает необходимость ввода фиксированных проб. К пробе и стандарту добавляется некоторое количество еще одного вещества, называемого меткой. Метод может быть реализован путем как последовательного хроматографирования смесей пробы + метка и стандарт + метка, так и путем асинхронного ввода (по аналогии с предыдущим вариантом, если обеспечивается отдельная регистрация всех пиков). На рис. 4 изображе-

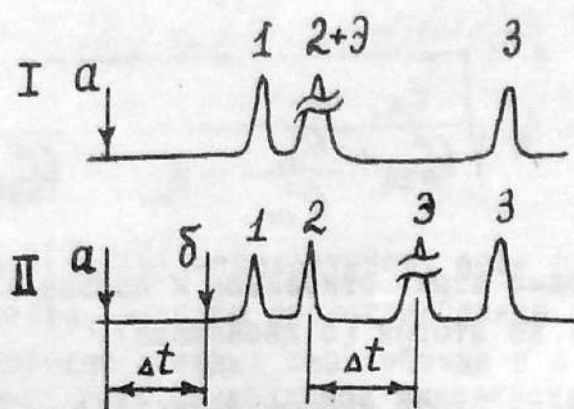


Рис.3. Хроматограмма, иллюстрирующая метод с асинхронным вводом пробы (смеси компонентов 1,2 и 3) и стандарта.

Стандарт ст отвечает компоненту пробы 2:

а - ввод пробы; б - ввод стандарта

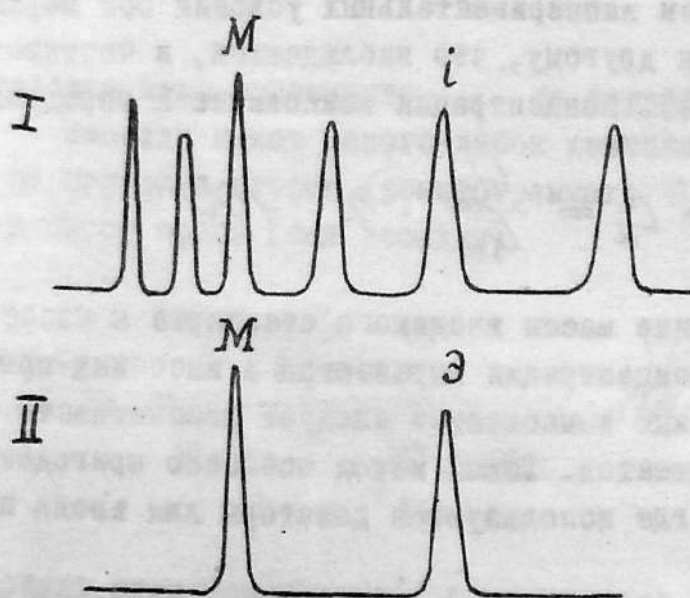


Рис.4. Хроматограммы, иллюстрирующие метод метка - стандарт [13]

ны две хроматограммы, причем стандарт аналогичен компоненту пробы. Концентрация этих компонентов в пробе

$$C_i = C_{ст} \cdot \frac{Q_i}{Q_{ст}} \cdot \frac{Q_{м''}}{Q_{м'}} \cdot \frac{z_{м'}}{z_{м''}} \quad (28)$$

где $Q_{м'}$ и $z_{м'}$ - площадь пика метки на первой хроматограмме и отношение массы метки к массе пробы (без метки); $Q_{м''}$ и $z_{м''}$ - площади пика метки на второй хроматограмме и отношение массы метки к массе стандарта (или смеси стандартов); площадь Q_i - относится к первой хроматограмме, $Q_{ст}$ - ко второй хроматограмме. Если в смеси, вводимой для получения второй хроматограммы, кроме одного стандарта и метки, нет других веществ, то концентрация $C_{ст} = 100\%$.

В случае необходимости использования сетки стандартов при опасности перекрывания пиков их с пиками компонентов пробы может быть проведен последовательный анализ смесей проба + метка и система стандартов + метка. Тогда концентрация компонента определяется (если учитывать поправочные коэффициенты) как

$$C_i = Q_i \cdot \frac{Q_{м''}}{Q_{м'}} \cdot \frac{z_{м'}}{z_{м''}} \sqrt{\frac{C_{ст1}}{Q_{ст1}} \cdot \frac{C_{ст2}}{Q_{ст2}}} \quad (29)$$

где $C_{ст1}$ и $C_{ст2}$ - концентрация стандартов с временами удерживания, соответственно, меньше и больше времен удерживания компонента i , $Q_{ст1}$ и $Q_{ст2}$ - площади пиков стандартов, остальные обозначения - как для предыдущего уравнения. Концентрации $C_{ст1}$ и $C_{ст2}$ определяют для смеси стандартов (без метки), концентрацию C_i - в анализируемой пробе без метки.

Метод внутренней нормализации основан на определении соотношений между концентрациями компонентов смеси. Поэтому необходимым условием определения содержания какого-либо вещества в смеси является регистрация всех компонентов. Расчет состоит в приведении к 100% суммы произведений площадей пиков Q на поправочные (градуировочные) коэффициенты K , обусловленные чувствительностью детектора к данному компоненту:

$$C_i = \frac{K_i \cdot Q_i}{\sum_{i=1}^n K_i \cdot Q_i} \cdot 100 \quad (30)$$

В зависимости от выбора коэффициентов концентрацию можно выразить в массовых или мольных процентах. Достоинство метода внутренней нормализации заключается в том, что искажения, имеющиеся в одинаковой степени у всех пиков, в конечном счете не влияют на точность результатов*. Ошибки связаны с постепенным изменением режима в процессе анализа. Метод нормализации площадей при использовании большинства детекторов часто не требует специальной градуировки, так как градуировочные коэффициенты для многих веществ приведены в литературе [8, 16-18].

Часто приходится исследовать весьма сложные смеси, разделение которых возможно только при использовании многоступенчатых схем анализа*. Очевидно, при переключении секций скорость газа-носителя может изменяться*. В этом случае при работе с концентрационным детектором площадь пика следует умножать на поправочный коэффициент и на объемный расход газа-носителя в момент элюирования соответствующего компонента. Если на первой ступени смесь разделяется на фракции, которые разделяют затем на отдельные компоненты на колонках второй ступени » целесообразно использовать метод двойной внутренней нормализации [19]. При этом приведенную площадь пика l -го компонента определяют по формуле;

$$Q_{np i} = \frac{K_i \cdot Q_i'' \cdot \sum_1^n Q_i'}{\sum_1^n Q_i''} \quad (31)$$

где Q_i'' - площадь пика, l -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, на хроматограммах после первой и второй ступеней соответственно.

Содержание компонента (в %) определяют по формуле

$$C_i = \frac{Q_{np i}}{\sum_1^n Q_{np i}} \cdot 100 \quad (32)$$

Если имеется опасность, что не все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме, используется метод контролируемой внутренней нормализации [20]. К пробе добавляется некоторое количество стандарта $ст$. Пусть $C_{ст}$ - концентрация той части пробы, которая не регистрируется:

$$C_x = \left(1 - \frac{\sum K_i Q_i}{K_{ст} Q_{ст}} z \right) 100 \quad (33)$$

где сумма $\sum K_i Q_i$ отвечает зарегистрированным в виде пиков компонентам пробы, z - как и в других случаях - отношение массы стандарта $ст$ к массе пробы без стандарта. Если в результатах расчетов окажется, что $C_x = 0$, следовательно, на хроматограмме регистрируются пики всех компонентов пробы.

К числу возможностей последнего метода относится возможность определения поправочного коэффициента к пику какого-либо неидентифицированного компонента пробы. Если обозначить его буквой x и определять соответствующую концентрацию C_x по уравнению (33), в котором $\sum K_i Q_i$ отвечает сумме произведений $K_i Q_i$ для всех пиков, кроме стандарта и компонента x , то

$$K_x = \frac{\sum K_i Q_i}{Q_x} \cdot \frac{C_x}{100 - C_x} \quad (34)$$

Определение поправочных градуировочных коэффициентов

Абсолютные поправочные коэффициенты используют при расчете хроматограмм методом абсолютной градуировки (см. уравнения (19) и (20)). Их значения зависят от условий проведения хроматографического процесса. Поэтому градуировку нужно проводить в тех же условиях, что и разделение анализируемой смеси. Для достаточно точной градуировки должно быть исследовано не менее десяти эталонных смесей.

Сверак и Райзер [21] при градуировке по площади использовали поправочный коэффициент, не зависящий от скорости газа-носителя V_a , объема анализируемой смеси $V_{пр}$, скорости ленты регистратора B_a , чувствительности регистратора B_1 , и определяли концентрацию компонента по формуле:

$$C_i = k \frac{V_a}{V_{пр} B_1 B_2} \cdot 100 \quad (35)$$

Соотношение (35) справедливо лишь при использовании концентрационного детектора.

Относительные поправочные коэффициенты используют при расчете хроматографов методами внутреннего стандарта и внутренней нормализации* Если в качестве определяющего параметра выбрана площадь пика (представительный сигнал), то коэффициенты в большинстве случаев очень мало зависят от условий разделения. Относительные поправочные коэффициенты определяют на основании анализов бинарных смесей какого-либо компонента* выбранного в качестве стандарта, с остальными* Для стандартного вещества поправочный коэффициент принимается равным единице* Можно использовать градуировочные смеси и из большого числа веществ, однако точность определения поправочных коэффициентов при этом может понизиться*

Расчет выполняют по формулам:

$$K_Q = \frac{C_i}{C_{ст}} \cdot \frac{Q_{ст}}{Q_i} \quad (36)$$

или

$$K_h = \frac{C_i}{C_{ст}} \cdot \frac{h_{ст}}{h_i} \quad (37)$$

При градуировке следует обращать внимание на линейность сигнала детектора: в пределах линейности отклонение от среднего значения K вызвано ошибками определения, за пределами линейности происходит закономерное изменение.

Выше уже приводилось соотношение для расчета поправочного коэффициента с помощью метода контролируемой внутренней нормализации (уравнение 34).

Кроме того, известны методы определения коэффициентов "К" для компонентов анализируемой смеси (лучше двух-или трехкомпонентной) путем разбавления их определенными количествами одного из компонентов смеси или другого чистого вещества и анализом до и после разбавления [22, 23] .

Если основываться на описанном выше методе с асинхронным вводом пробы и стандарта, то в случае, например, анализа трехкомпонентной смеси можно определять поправочные коэффициенты к пикам веществ

I и 3 относительно пика вещества 2 (идентично стандарту). Для этого в колонку необходимо ввести фиксированное количество пробы и (асинхронно) стандарта (см. рис. 3), затем - смеси пробы с добавкой вещества (будет получена вторая хроматограмма, включающая пики I, 2 + ст и 3 с площадями соответственно Q_1'' , Q_2'' и Q_3''). Если все три пробы имеют одинаковый размер, то можно записать систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} K_1 Q_1' + Q_2' + K_3 Q_3' &= K_1 Q_1'' + Q_2'' + K_3 Q_3'' \\ K_1 Q_1' + Q_2' + K_3 Q_3' &= Q_{ст}' \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

где один штрих относится к пикам первой хроматограммы.

Следует отметить, что поправочные коэффициенты могут быть как массовыми, так и мольными, в зависимости от выражения концентрации определяемого компонента. Зная мольные поправочные коэффициенты K_M можно определить массовые K_B из уравнения:

$$\frac{M_i}{M_{ст}} = \frac{K_{B_i} / K_{B_{ст}}}{K_{M_i} / K_{M_{ст}}} \quad (39)$$

Так как для стандарта $K_{B_{ст}} = K_{M_{ст}} = 1$, то

$$\frac{M_i}{M_{ст}} = \frac{K_B}{K_M} \quad (40)$$

Поскольку относительные поправочные коэффициенты к площадям пиков мало зависят от параметров процесса ^{*}, было проведено их табулирование (см. приложение). Кроме того, были установлены определенные закономерности изменения с изменением строения определяемых веществ.

Поправочные коэффициенты при работе с катарометром. На ранней стадии развития газовой хроматографии, когда катарометр был практически единственным детектирующим устройством, считалось, что резуль-

^{*} Было показано, что поправочные коэффициенты не изменяются при переходе от изотермического разделения к хроматографии с программированием температуры.

таты расчета хроматограмм, проведенного методом внутренней нормализации площадей пиков без введения поправочных коэффициентов (т.е. расчетный процент - см. уравнение (14), соответствуют мольному содержанию компонентов в смесях. Существовало также мнение, что этот метод расчета позволяет определить массовый состав смеси. В настоящее время установлено, что методом внутренней нормализации площадей пиков можно определить концентрацию компонентов, близкую к массовой, лишь при анализе веществ сходного строения, хотя и в этом случае точность может быть недостаточной.

Первые работы, посвященные определению поправочных коэффициентов к площадям пиков, были выполнены Месснером, Рози и Аргабрайтом [17], а также Рози и Гробом [24]. Для членов одного гомологического ряда было предложено определить мольные поправочные коэффициенты относительно бензола по формуле:

$$\frac{100}{K_{ii}} = A + B M \quad (41)$$

где A и B - константы; M - молекулярная масса.

Было показано, что значения коэффициентов практически не изменяются при десятикратном изменении концентрации, а также не зависят от типа катарометра. Установлено, в частности, что для циклических углеводородов $1/K_{ii}$ меньше, чем для парафиновых, и для ортоизомеров эта величина ниже, чем для остальных изомеров. Из парафиновых углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле вещества нормального строения характеризуются максимальным значением $1/K_{ii}$.

Представляет интерес использование зависимости между $1/K_{ii}$ и $\lg z$ (или индексом удерживания), линейной в пределах гомологического ряда. Применение таких совмещенных зависимостей (графических или введенных в память ЭВМ) позволяет одновременно проводить качественную и количественную расшифровку хроматограмм. Описана также методика расчета величин $1/K_{ii}$ по аддитивной схеме на основе суммирования вкладов инкрементов оставляющих молекул групп [21] (аналогично методу расчета величин удерживания).

Если в качестве газа-носителя использовать азот или воздух, теплопроводность которых гораздо ближе к теплопроводности анализируемых веществ, чем теплопроводность водорода или гелия, то при количественном определении низкокипящих углеводородов сталкиваются

с дополнительными затруднениями, обусловленными зависимостью поправочных коэффициентов от температуры. При этом может измениться не только значение, но и знак сигнала детектора (это, в частности, наблюдается для углеводородов C_2). Кроме того, коэффициент чувствительности зависит от концентрации вещества. В связи с указанными обстоятельствами при определении K для низкокипящих углеводородов целесообразно проводить предварительную градуировку и обязательно в том же режиме, что и последующий анализ. С повышением молекулярной массы анализируемых углеводородов температурная зависимость коэффициентов уменьшается, что позволяет применять имеющиеся данные в более широком интервале температур.

Поправочные коэффициенты к площадям пиков для пламенно-ионизационного детектора в значительно большей степени, чем для катарометра, зависят от структуры молекулы компонента. Кроме того, интенсивность сигнала детектора зависит от его конструкции и режима. Поэтому использование приведенных в литературе значений K вносит определенные погрешности в результаты анализа. Однако поправочный коэффициент в этом случае также можно вычислить на основании физико-химических свойств вещества. Так, для гомологических рядов установлена линейная зависимость величины $1/K_{и}$ от числа атомов углерода в молекуле. Интересно отметить, что атом углерода, связанный в молекуле с кислородом или азотом, практически не вносит вклада в сигнал пламенно-ионизационного детектора, поскольку этот атом не участвует в процессе горения.

Приблизительное значение K_B можно определить по уравнению [25] :

$$K_B = \frac{M_i \cdot n_{ст}}{M_{ст} \cdot n_i} \quad (42)$$

где M_i и $M_{ст}$ n_i и $n_{ст}$ - соответственно молекулярная масса и количество углеродных атомов в молекулах исследуемого вещества и стандарта. Если стандартом является бензол, то

$$K_B = 0,0769 \frac{M_i}{n_i} \quad (43)$$

Поправочные коэффициенты к площадям пиков для плотномера. При использовании плотномера площадь пика практически зависит лишь от количества q и молекулярной массы M_i вещества [26]:

$$Q = P_n q \cdot \frac{M_i - M_0}{M_i} \quad (44)$$

где M_0 - молекулярная масса газа-носителя. P_n - константа прибора. Поправочный коэффициент

$$K_B = \frac{M_i (M_{ст} - M_0)}{M_{ст} - (M_i - M_0)} \quad (45)$$

Отсюда, в частности, вытекает, что в случае работы с плотномером в уравнение (30) вместе K_i следует подставлять величины $\frac{M_i}{M_i - M_0}$ для расчета массовых процентов и $\frac{1}{M_i - M_0}$ - для расчета мольных процентов.

Автоматизация обработки количественной информации

Используемые в настоящее время устройства обеспечивают как автоматизацию отдельных этапов, так и полную обработку хроматографических сигналов с выдачей результатов качественного и количественного анализа [27-31].

Для определения площадей пиков предназначены интеграторы различных типов (угловой скорости, электромеханические, импульсивные, электронные). В современных аналого-цифровых интеграторах предусматриваются следующие операции: 1) коррекция нулевой линии (учет ее дрейфа); 2) выделение сигнала, отвечающего данному компоненту в случае взаимного перекрывания зон; определение площади пика; 4) цифровая печать и выдача данных на бумажной ленте.

Полная автоматизация обработки данных осуществляется с помощью либо ЭВМ общего назначения, либо специализированных мини-или микро-ЭВМ (микропроцессоров). Такие системы могут работать: 1) в автономном режиме (оф - лайп), когда сигнал хроматографа записывается, например, на магнитной ленте и далее передается на ЭВМ; 2) в режиме реального времени (он - лайп), когда сигналы от хроматографа непрерывно поступают на ЭВМ, которая в том же режиме выдает обработанную информацию; 3) в комбинированном режиме.

Системы автоматизации обработки делятся на одноканальные и многоканальные. Последние предназначены для обработки данных, поступающих от нескольких хроматографов.

В память ЭВМ вводятся значения поправочных коэффициентов к площадям пиков. В этом случае результаты анализа выдаются в форме значений концентрации, рассчитанных обычно методом внутренней нормализации. Одновременно может записываться наименование компонента и величина его удерживания (обычно - индекс удерживания). Кроме того, с помощью микропроцессоров может быть осуществлена автоматическая коррекция режима хроматографического процесса (температуры, расхода газа-носителя) с целью улучшения четкости разделения компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаевич А.В. Измерение и нормирование химического состава веществ. М.:Изд-во стандартов. 1977.- 256 с.
2. Журнал анал.химии, 1975. Т.30. С.2058.
3. ГОСТ 16283-70. Метрология: Термины и определения. М.: Изд-во стандартов. 1984. С.54.
4. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии /Пер. с нем. Под ред.В.В.Налимова. М., Мир. 1969. - 247 с.
5. Kaiser R. Chromatographie in der Gasphase. Bd.IV. Quantitative Auswertung. Mannheim. Bibliographisches Institut 1965. 2785.
6. Калмановский В.И., Фесенко Е.П. // Газовая хроматография./ Серия Энергетическое и технологическое использование газа. М.: ГОСИНТИ. 1961. С.58-74; Калмановский В.И. Диссертация. Дзержинск. 1964.
7. Schnauch L. Anal.Chem., 1959, V.31, №2, p.141-146
8. Андреев Л.В., Афанасьев М.И., Чаброва О.Г., Вигдергауз М.С. Усп.химии. 1965. Т.34. № 5. С.920-948.
9. Руденко Б.А., Наравян А.А., Кучеров В.Ф. ЖАХ, 1968. Т.23. № 1. С.114-122.
10. Берман А.Д., Франк Ю.А., Яновский М.И. Зав.лаб., 1968. Т.34. № 3. С.272.
11. Калмановский В.И. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1982. Вып.6. С.251-262.
12. Ray N.H. J.Appl.Chem., 1954, №4, №1, p.21-26, 82-85.

13. Вигдергауз М.С., Краузе И.М. ЖАХ. 1986. Т.41. № II. С.2064-2074.

14. Kaiser R. Gas Chromatographie. Leipzig. Acad. Verlag. Geest & portig. 1960, 2235.

15. Березкин В.Г. и др. // Газовая хроматография. М., НИИТЭХИМ. 1964. № 2. С.25-29.

16. Kaiser R. Chromatographie in der Gasphase, Bd. III. Tabellen. Mannheim. Bibliographisches Institut, 1962, 2165.

17. Messner A.E., Rosie D.M., Argabright P.A. Anal. Chem. 1957 V.29, p.1164-1167.

18. Jamieson G.R. J. Chromatogr., 1960, V.3, №5, p.464-470, 494-496; V.4, №5, p.420-422, 1962, V.8, №4, p.544-546, 1964, V.15, №2, p.260-262.

19. Вигдергауз М.С. и др. Нефтехимия. 1962. Т.2. № I. С.3-8.

20. Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. С.81-84.

21. Андреев Л.В., Уткина Т.А., Вигдергауз М.С. ЖАХ, 1965. Т.39. № 10. С.2525-2529.

22. Фарзанае Н.Г., Илясов Л.В. Автоматические детекторы газов. М., Энергия. 1972. С.168.

23. Покровская Л.А., Фролова Г.С. Зав.лаб., 1965. Т.31. № 3. С.279-282.

24. Rosie D.M., Grob R.L. Anal. Chem. 1957, V.29, №9, p.1263-1264.

25. Ongkiewong L. Gas Chromatography, 1960, Ed. by R.P.W. Scott. London, Butterworths, 1960, p.7-15.

26. Phillips T.R. J. Chromatogr., 1961, v.5, №2, p.131-135.

27. Кулаков М.В., Шкатов Е.Ф., Ханберг В.А. Газовые хроматографии. М., Энергия. 1968. - 128 с.

28. Гуревич А.П., Коломыцев Л.А., Русинов Л.А. Автоматизация обработки хроматографической информации. М., Энергия. 1973. - 112 с.

29. Гуревич А.П., Русинов Л.А., Сягаев Н.А. Автоматический хроматографический анализ. Л., Химия, 1980. - 192 с.

30. Ланге П.К., Сайфуллин Р.Т., Шафранский И.В. Применение ЦВМ в системах автоматизации хроматографического анализа. М., ЦНИИТ НЕФТЕХИМ. 1979. - 49 с.

31. Силис Я.Н., Кофман А.М., Розенблит А.Б. Первичная обработка хроматограмм и спектров на ЭВМ. Рига. Зинатне. 1980. - 127 с.

Приложения

Таблица I

Мольные поправочные коэффициенты K_M относительно бензола для углеводородов при использовании различных детекторов и газов носителей [52, 55-60]

Углеороды	Катализаторы		Пламени-но-низационный	Аргонный		
	гелий	азот				
Алкилбензолы						
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	0,82	0,86	0,83	-	0,93	1,01
<i>n</i> -Ксилол	0,76	0,76	0,69	0,77	-	-
<i>m</i> -Ксилол	0,76	0,76	0,70	-	-	-
<i>o</i> -Ксилол	0,78	0,77	0,78	0,77	-	-
Этилбензол	0,77	0,77	0,69	0,77	0,91	-
Изопропилбензол	0,71	0,70	0,68	-	-	-
1,2,4-Триметилбензол	-	0,67	0,64	-	-	-
1,3,5-Триметилбензол	-	0,67	0,60	-	-	-
<i>n</i> -Пропилбензол	-	0,69	0,69	0,62	-	-
трет-Бутилбензол	0,66	-	0,57	-	-	-
Изобутилбензол	0,65	-	-	-	-	-
втор-Бутилбензол	0,65	0,63	0,55	-	-	-
1,2,3,5-Тетраметилбензол	-	-	0,56	-	-	-
1,2,4,5-Тетраметилбензол	-	-	0,55	-	-	-
1-Метил,4-изопропилбензол	0,68	-	0,56	-	-	-
<i>n</i> -Диэтилбензол	0,61	-	-	-	-	-
<i>m</i> -Диэтилбензол	0,64	-	-	-	-	-

О - Диэтилбензол	0,68	-	-	-	-	-
И - Бутилбензол	0,64	-	0,52	-	-	-
Стирол	0,79	-	-	-	-	-

Парафины

н-Пентан	0,93	0,95	-	0,13	-	-
2,2-Диметилбутан	0,89	0,86	-	0,92	-	0,44
2,3-Диметилбутан	0,88	0,86	-	-	-	0,50
2-Метилпентан	0,83	0,83	-	-	-	0,53
3-Метилпентан	0,85	0,84	-	-	-	0,53
н-Гексан	0,81	0,81	1,04	0,95	0,97	0,55
2,2,3-Триметилбутан	0,82	0,77	-	-	0,82	-
2,2-Диметилпентан	0,76	0,75	-	-	-	0,40
2,3-Диметилпентан	0,78	0,74	-	-	-	0,40
2,4-Диметилпентан	0,78	0,77	-	-	-	0,44
3,3-Диметилпентан	0,81	-	-	-	-	-
3-Этилпентан	0,76	0,76	-	-	-	-
2-Метилгексан	0,74	0,74	-	-	-	0,44
3-Метилгексан	0,74	0,75	-	-	-	0,40
н-Гептан	0,72	0,70	-	0,82	0,85	0,46
2,2,3-Триметилпентан	-	-	-	-	-	0,30
2,2,4-Триметилпентан	0,70	-	-	-	0,69	0,35
2,3,3-Триметилпентан	0,76	-	-	-	-	0,29
2,3,4-Триметилпентан	0,74	-	-	-	-	-
2,2-Диметилгексан	0,69	-	-	-	-	-
2,3-Диметилгексан	0,70	-	-	-	-	-
2,4-Диметилгексан	0,69	-	-	-	-	0,35
2,5-Диметилгексан	0,69	-	-	-	-	0,34
3,3-Диметилгексан	0,71	-	-	-	-	-
3,4-Диметилгексан	0,71	-	-	-	-	-
3-Этилгексан	0,69	-	-	-	-	-
2-Метилгептан	0,66	-	-	-	-	0,34
3-Метилгептан	0,67	-	-	-	-	-
4-Метилгептан	0,68	-	-	-	-	-
н-Октан	0,65	0,63	0,65	-	0,76	-
2,2,3,3-Тетраметилпентан	-	-	-	-	-	0,31
2,2,3-Триметилгексан	-	-	-	-	-	0,32
2,2,4-Триметилгексан	-	-	-	-	-	0,32
2,2,5-Триметилгексан	-	-	-	-	-	0,32
2,3,3-Триметилгексан	-	-	-	-	-	0,32

2,3,5-Триметилгексан	-	-	-	-	-	0,33
n-Нонан	0,60	0,56	0,55	0,65	-	-
n-Декал	0,54	0,50	-	-	-	-
Циклопарафины						
Циклопентан	1,03	1,03	-	-	-	0,64
Метилциклопентан	0,88	0,87	-	-	-	0,63
1,1-Диметилциклопентан	0,83	0,81	-	-	-	0,52
транс-1,2-Диметилциклопентан	0,83	-	-	-	-	0,57
цис-1,2-Диметилциклопентан	0,83	-	-	-	-	0,51
транс-1,3-Диметилциклопентан	-	-	-	-	-	0,56
цис-1,3-Диметилциклопентан	0,79	-	-	-	-	0,56
Этилциклопентан	0,81	0,79	-	-	-	0,47
1,1,2-Триметилциклопентан	-	-	-	-	-	0,38
1,1,3-Триметилциклопентан	-	-	-	-	-	0,47
транс-цис-1,2,3-Триметилциклопентан	-	-	-	-	-	0,41
транс-1,2,4-Триметилциклопентан	-	0,73	-	-	-	0,43
цис, транс-1,2,4-Триметилциклопентан	-	0,70	-	-	-	0,40
Циклогексан	0,91	0,88	-	-	1,00	0,65
Метилциклогексан	0,84	0,83	-	0,85	0,91	0,51
1,1-Диметилциклогексан	0,79	-	-	-	-	-
транс-1,2-Диметилциклогексан	0,76	-	-	-	-	-
цис-1,2-Диметилциклогексан	0,65	-	-	-	-	-
транс-1,3-Диметилциклогексан	0,77	-	-	-	-	-
цис-1,3-Диметилциклогексан	0,75	-	-	-	-	-
транс-1,4-Диметилциклогексан	0,76	-	-	-	-	-
цис-1,4-Диметилциклогексан	0,74	-	-	-	-	-
Этилциклогексан	0,75	0,69	-	-	0,81	-
Циклооктан	0,77	-	-	-	-	-

Таблица 2

Молярные поправочные коэффициенты K_M относительно бензола
для кислородосодержащих соединений
при использовании различных газов-носителей (детектор-катарометр)

Соединение	Гелий	Азот
Вода	4,76	-
Спирты		
Метанол	1,82	5,26
Этанол	1,39	2,94
Пропанол-1	1,20	1,75 ⁰
Пропанол-2	1,18	2,04
Метилпропанол-2	1,04	1,25
Пропен-2-ол-1	-	2,00
Бутанол-1	1,05	1,15
Бутанол-2	1,03	1,39
2-метилбутанол-3	0,94	-
Пентанол-1	0,94	0,88
Пентанол-2	0,92	-
Пентанол-3	0,92	-
Гексанол-1	0,85	0,73
Циклогексанол	-	1,09
Гептанол-1	0,78	0,60
Октанол-1	-	0,46
Нонанол-1	-	0,52
Деканол-1	-	0,40
Кетоны		
Пропанон	1,16	1,54
Бутанон	1,02	1,25
2-Метилбутанон-3	-	1,05
3,3-Диметилбутанон-2	0,85	0,91
Пентанон-2	-	1,03
Пентанон-3	0,91	1,02
4-Метилпентанон-2	-	0,86
2-Метилпентен-2-он-4	-	0,88
Гексанон-2	-	0,85
Гептанон-2	0,75	0,74

Метилгептанон	-	0,69
Октанон-2	0,68	0,62
Метилфенилкетон	-	0,69
Нонанон-2	-	0,55
Изофорон	-	0,74
Деканон	-	0,49
Ундеканон	-	0,44

Альдегиды

Бутиловый	-	1,51
Амиловый	-	1,16
Гексиловый	-	0,93
Гептиловый	-	0,78
Октиловый	-	0,66
Дециловый	-	0,53

Простые эфиры

Диэтиловый	0,91	1,22
Диизопропиловый	0,77	0,86
Ди-н-пропиловый	0,76	0,78
Метилбутиловый	-	0,98
Этилбутиловый	0,77	0,81
Пропилбутиловый	-	0,68
Ди-н-бутиловый	0,62	0,59
Диамиловый	0,55	-
Фуран	-	1,30
Тетрагидрофуран	-	1,04
1,4-Диоксан	-	0,99
Тетрагидропиран	-	0,96
2-Метилфуран	-	1,02
2,5-Диметилфуран	-	0,83
Метилформиат		1,43
Этилформиат		1,09
н-Пропилформиат		0,88
Изопропилформиат		0,94
Аллилформиат		0,95
Изобутилформиат		0,77
втор-Бутилформиат		0,79
н-Бутилформиат		0,74
2-Хлорэтилформиат		0,72
Метилацетат		1,02

Этилацетат	0,84
Изопропилацетат	0,75
n-Пропилацетат	0,75
Алилацетат	0,78
Бутилацетат	0,63
втор-Бутилацетат	0,68
Амилацетат	0,56
n-Гексилацетат	0,50
n-Гептилацетат	0,42
n-Октилацетат	0,36
Децилацетат	0,31
Геранилацетат	0,33
Лаурилацетат	0,27
Миристилацетат	0,23
Стеарилацетат	0,19
Пальмитилацетат	0,21
Метилметоксиацетат	0,82
Этилметоксиацетат	0,69
Метилэтоксиацетат	0,68
2-Метоксиэтилацетат	0,66
Этилэтоксиацетат	0,59
2-Этоксипропилацетат	0,57
Метилацетоацетат	0,69
Этилацетоацетат	0,61
Метилхлорацетат	0,71
Этилхлорацетат	0,60
n-Пропилхлорацетат	0,53
Метилпропионат	0,88
Этилпропионат	0,78
Алилпропионат	0,68
n-Пропилпропионат	0,64
Изобутилпропионат	0,58
n-Бутилпропионат	0,58
втор-Бутилпропионат	0,60
Метил-1-хлорпропионат	0,66
Метил-2-хлорпропионат	0,60
Этил-1-хлорпропионат	0,59
Этил-2-хлорпропионат	0,52
Метилпируват	0,99
Этилпируват	0,82

Метилкротонат	0,79
Этилкротонат	0,67
Изопропилкромонат	0,61
н-Пропилкротонат	0,58
Метилизобутират	0,77
Этилизобутират	0,67
Изопропилизобутират	0,61
н-Пропилизобутират	0,59
втор-Бутилизобутират	0,58
Изобутилизобутират	0,55
н-Бутилизобутират	0,54
Метил-н-бутират	0,74
Этил-н-бутират	0,65
Аллил-н-бутират	0,60
Изопропил-н-бутират	0,59
н-Пропил-н-бутират	0,57
втор-Бутил-н-бутират	0,54
Изобутил-н-бутират	0,52
н-Бутил-н-бутират	0,51
Метил-н-валерат	0,63
Этил-н-валерат	0,56
Метил-н-гексоат	0,56
Метилгептоат	0,50
Метилоктоат	0,42
Метилноноат	0,36
Метилдекоат	0,32
Метиллаурат	0,28
Метилмиристант	0,25
Метилпальмитат	0,22
Метилстеарат	0,20
Метиларахидат	0,18
Этилглицолат	1,04
Метиллактат	1,20
Этиллактат	0,93

Ацетали

Диметоксиэтан	1,28
Диэтоксиметан	0,94
Диметоксипропан	0,96
Диэоксиэтан	0,80
Ди-н-пропоксиметан	0,68

Дизопропиоксиметан	0,74
Диметоксипропан	0,67
Ди-н-пропоксиэтан	0,59
Дизопроксиэтан	0,63
Ди-н-бутоксиметан	0,52
Дизобутоксиметан	0,55
Ди-н-пропоксипропан	0,51
Дизопроксипропан	0,56
Ди-н-бутоксиэтан	0,47
Дизобутоксиэтан	0,49

Фенолы и их эфиры

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

<i>o</i> -Хлоранизол	0,55
<i>m</i> -Хлоранизол	0,49
<i>p</i> -Хлоранизол	0,49

Таблица 3

Мольные поправочные коэффициенты K_M относительно бензола для соединений, содержащих галогены, азот и серу (детектор - катарометр, газ-носитель-азот)

Соединения	K_M
Галогенаалкилы	
I-Хлорпропан	1,11
I-Хлорбутан	0,88
2-Хлорбутан	0,97
I-Хлорпентан	0,73
I-Хлор-3-метилбутан	0,78
2-Хлор-3-метилбутан	0,90
I-Хлоргексан	0,62
I-Хлоргептан	0,54
I-Бромпропан	0,76
2-Бромпропан	0,83
I-Бромбутан	0,62
2-Бромбутан	0,67
2-Бром-2-метилпропан	0,76
I-Бромпентан	0,54
I-Бром-3-метилбутан	0,58
2-Бромпентан	0,60
I-Бромгексан	0,48
Иодэтан	0,62
I-Иодпропан	0,54
2-Иодпропан	0,58
I-Иодбутан	0,47
I-Иод-2-метилпропан	0,51
2-Иодбутан	0,52
I-Иодпентан	0,42
I-Иодгексан	0,39
Галогенарилы	
Хлорбензол	0,66
<i>o</i> -Хлортолуол	0,58

<i>m</i> -Хлортолуол	0,52
<i>n</i> -Хлортолуол	0,52
Фенилхлорметан	0,53
Бромбензол	0,51
<i>o</i> -Бромтолуол	0,49
<i>m</i> -Бромтолуол	0,44
<i>n</i> -Бромтолуол	0,43

Нитросоединения

Нитрометан	1,47
Нитроэтан	1,16
Нитропропан	0,93

Пиридины

Пиридин	1,00
2-Метилпиридин	0,79
3-Метилпиридин	0,80
4-Метилпиридин	0,79
2-Этилпиридин	0,68
4-Этилпиридин	0,69
2,5-Диметилпиридин	0,68
2,6-Диметилпиридин	0,69
3,4-Диметилпиридин	0,76
3,5-Диметилпиридин	0,69
4-(<i>n</i> -Пропил)-пиридин	0,60
2,4,6-Триметилпиридин	0,59
Пиперидин	1,05

Меркаптаны

Этилмеркаптан	1,78
Изопропилмеркаптан	1,64
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	1,52
трет-Бутилмеркаптан	1,42
Изобутилмеркаптан	1,37
втор-Бутилмеркаптан	1,42
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	1,47
<i>n</i> -Амилмеркаптан	1,51

Сульфиды

Диметилсульфид	1,14
Метилэтилсульфид	0,99
Диэтилсульфид	0,83
Метил-трет-бутилсульфид	0,82

Этилизопропилсульфид	0,79
Этилпропилсульфид	0,91
Тиофан	0,95

Таблица 4

Значения коэффициента нормирования отклонений $t(p, f)$
(критерия Стьюдента) в зависимости от степени надежности p
и степени свободы $f = n - 1$

	Значения t					
	$p = 0,50$	$p = 0,75$	$p = 0,90$	$p = 0,95$	$p = 0,98$	$p = 0,99$
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	0,697	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	0,695	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	0,694	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	0,692	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	0,690	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	0,689	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
21	0,686	1,18	1,72	2,08	2,52	2,83
22	0,686	1,18	1,72	2,07	2,51	2,82
23	0,685	1,18	1,71	2,07	2,50	2,81
24	0,685	1,18	1,71	2,06	2,49	2,80
25	0,684	1,18	1,71	2,06	2,49	2,79
26	0,684	1,18	1,71	2,06	2,48	2,78

27	0,684	I,18	I,71	2,05	2,47	2,77
28	0,683	I,17	I,70	2,05	2,47	2,76
29	0,683	I,17	I,70	2,05	2,46	2,76
30	0,683	I,17	I,70	2,04	2,46	2,75
40	0,681	I,17	I,68	2,02	2,42	2,70
60	0,679	I,16	I,67	2,00	2,39	2,66
I20	0,677	I,16	I,66	I,98	2,36	2,62
	0,674	I,15	I,64	I,96	2,33	2,58

СОДЕРЖАНИЕ

Хроматографический пик	4
Влияние различных факторов на точность результатов анализа	11
Выбор и расчет определяющего параметра пика	13
Методы расчета хроматограмм	16
Определение поправочных градуировочных коэффициентов	23
Автоматизация обработки количественной информации	28
Литература	29
Приложение	31

ВИГДЕРГАУЗ Марк Соломонович

МЕТРОЛОГИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Учебное пособие к спецкурсу
для студентов специальности «Химия»

Редактор Г. В. Ильясова
Технический редактор Т. А. Майорова
Корректор Н. А. Волынкина

Подписано к печати 16.08.89. Формат 60×84¹/₁₆. Печать офсетная.
Бумага оберточная. Печ. л. 2,75, уч.-изд. л. 2,5. Тираж 350 экз. Заказ № 5750.
Цена 15 коп. Тем. план 89, поз. 1979.
Куйбышевский госуниверситет, 443011, Куйбышев, ул. акад. Павлова, 1.
Типография им. Мяги Куйбышевского полиграфобъединения, 443099,
Куйбышев, ул. Венцека, 60