

УДК 681.2.088

С.П. ЯРМОЛЕНКО, В.П. КВАСНИКОВ

*Національний авіаційний університет, Київ, Україна***АНАЛІЗ ПОХИБОК ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ**

*Хроматографічні методи аналізу ґрунтуються на різноманітних фізичних і хімічних процесах, які дають змогу розв'язувати складні аналітичні задачі розділення та наступного визначення малих концентрацій близьких за хімічними властивостями речовин. Такі аналітичні проблеми іншими методами вирішувати важко, а часто – просто неможливо. Щоб вирішити цю проблему, необхідно не тільки вдосконалення хроматографів та їх програмного забезпечення не тільки для керування хроматографічним процесом, а й обробки результатів вимірювань. Задовільний опис процесу хроматографічного розділення речовин можна отримати, поєднавши окремі положення теорії еквівалентних тарілок, дифузної теорії Ван Деемтера. Для підвищення надійності таких вимірів, крім промахів, роблять два або три спостереження, і за результат вимірів приймають середнє арифметичне значення результатів цих спостережень.*

**Ключові слова:** дифузія, сорбент-сорбат, рухома – нерухома фаза, коефіцієнт, теоретична тарілка, хроматографічна колонка, адсорбційна хроматографія, погрішність вимірів, довірча границя.

**Вступ**

Ефективність розділення речовин за лінійної неідеальної хроматографії залежить від багатьох факторів, зокрема від термодинамічних (коефіцієнти розподілу), кінетичних (дифузія молекул у рухомій та нерухомій фазах), динамічних (швидкість потоку рухомої фази, розмір зерен сорбенту та щільність його упакування, розміри колонки тощо). Задовільний опис процесу хроматографічного розділення речовин у цьому разі можна отримати, поєднавши окремі положення теорії еквівалентних тарілок, а саме дифузної теорії Ван Деемтера.

Розглядаючи хроматографічний процес аналогічно процесу ректифікації, колонку умовно розділяють на окремі послідовні ступені – тарілки, крізь які рухома фаза проходить переривчастими порціями. При цьому, під час кожного "поштовху" на відповідній тарілці встановлюється рівновага розподілу адсорбату між нерухомою і рухомою фазами і кількість адсорбату на початкових тарілках зменшується, а на наступних – відповідно зростає. У результаті такого переміщення і перерозподілу адсорбат опиняється на декількох тарілках із максимальною концентрацією на середніх із них. Відбувається "розмивання" адсорбату на декількох тарілках, і розподіл його концентрації на виході з колони набуває вигляду кривої розподілу Гауса.

Ефективність роботи хроматографічної колонки характеризується числом теоретичних тарілок  $N$ , числом теоретичних тарілок  $N_{ef}$  та висотою  $H$ , еквівалентною теоретичній тарілці (ВЕТТ).

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.**

Хроматографічний аналіз – один із найбільш чутливих методів газової хроматографії, уперше запропонований російським ученим М. С. Цветом на початку ХХ ст.. Без його застосування на сучасному етапі не обходяться як синтетики, так і хіміки, що працюють в інших галузях [1, 2].

Хроматографія заснована на розподілі однієї з декількох речовин між двома, фазами (наприклад, між твердим тілом і газом, між двома рідинами та ін.), причому одна з фаз постійно переміщується, тобто є пересувною.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими практичними задачами.** У теорії еквівалентних тарілок прийнято, що під час елюювання на кожній тарілці встановлюється рівновага розподілу сорбату між рухомою і нерухомою фазами. Однак динамічних умовах рівновага розподілу сорбату між фазами не встановлюється, і на розмивання хроматографічної зони впливає також дифузія молекул сорбату в рухомій фазі, у порак сорбенту та інші складні процеси масообміну. Врахувавши ці фактори, Ван Деемтер запропонував рівняння, яке пов'язує ВЕТТ ( $H$ ) з лінійною швидкістю ( $U$ ) потоку рухомої фази:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU. \quad (1)$$

У цьому рівнянні коефіцієнтом  $A$  виражають вихрову дифузію. У набивній колонці молекули рухаються між зернами сорбенту складними траєкторіями, які мають різну довжину. Молекули виходять із колонки в різний час, внаслідок чого відбувається розмивання смуги. Вихрова дифузія не залежить від

швидкості потоку рухомої фази, але залежить від розміру часточок сорбенту та щільності їх упакування. Чим менші часточки нерухомої фази й більш однорідне заповнення колонки, тим менший коефіцієнт  $A$ , тим менше розмивання внаслідок вихрової дифузії.

Коефіцієнт  $B$  виражає поздовжню дифузію. Якщо деякий компонент певної концентрації ввести всередину довгої трубки, заповненої рідиною або газом, то він повільно дифундуватиме у напрямку обох кінців трубки. Внаслідок дифузії через певний проміжок часу компонент рівномірно розподілиться по всій довжині трубки. Цей останній ефект у хроматографії ніколи не реалізується, однак початкова стадія дифузного розмивання смуги у рухомій фазі має місце. Це розмивання пропорційне часу перебування компонента у рухомій фазі. Розширення смуги обернено пропорційне швидкості. Зниження швидкості потоку призводить до розмивання. Така дифузія має більше значення, якщо рухома фаза – газ, оскільки швидкість дифузії у газах на декілька порядків вища, ніж у рідинах.

Коефіцієнт  $C$  виражає опір масопередачі у двох фазах. У процесі руху зони компонента крізь колонку його молекули безперервно переносяться з рухомої фази в нерухому і назад. Цей процес відбувається не миттєво, оскільки для переносу молекул крізь рухому фазу до поверхні нерухомої фази і навпаки необхідний деякий час. Молекули, що знаходяться близько від поверхні нерухомої фази, можуть проникнути до неї майже відразу, тоді як ті з них, що знаходяться на великій відстані, можуть

потрапити до нерухомої фази за значно триваліший час, тобто далі за напрямком руху рухомої фази. У результаті такого уповільненого переносу частини молекул крізь нерухому фазу відбувається розмивання зони, яке називають розмиванням через опір масопередачі у рухомій фазі. Молекули, які дифундують у рухомій фазі на більшу відстань, випереджують молекули, які не відходять від поверхні нерухомої фази. Опір масопередачі спостерігається в обох фазах і пов'язаний зі швидкістю рухомої фази прямо пропорційно. Чим повільніше переміщується рухома фаза, тим більше молекул встигає сорбуватися на вузькій ділянці сорбенту, тим менше розмивання. Чим менший діаметр зерна сорбенту або менша товщина плівки рідкої нерухомої фази, тим менший опір масо передачі у ній, тим менше розмивання.

Залежність (1) графічно зображена на рис. 1, з якого видно, що існує оптимальна швидкість потоку рухомої фази, за якої встановлюється мінімальне значення  $ВЕТТ$ , тобто максимальна ефективність визначити експериментально або обчислити теоретично важко, а іноді практично неможливо. Тому оптимальну швидкість потоку рухомої фази знаходять на підставі визначенні залежності  $H$  від  $U$  на даній колонці для будь-якої системи "сорбент-сорбат" ( $N$  і  $H$  мало залежить від природи взаємодії між сорбентом і сорбатом).

У капілярних колонках, де нерухома фаза нанесена тонким шаром або закріплена на внутрішніх стінках капіляру, вихрова дифузія відсутня, внаслідок чого капілярні колонки ефективніші за набивні.

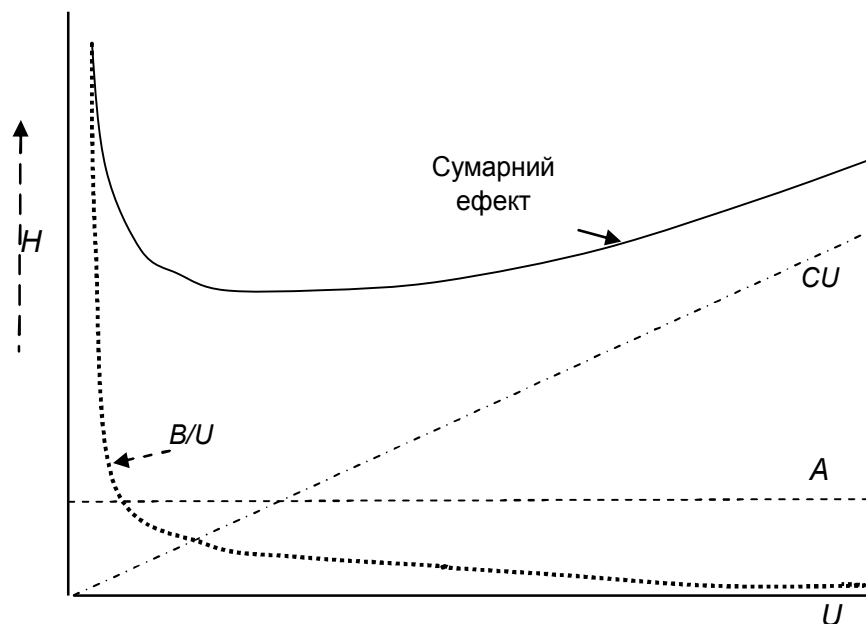


Рис. 1. Вплив коефіцієнтів рівняння Ван Деємтера на залежність висоти  $H$ , еквівалентної теоретичній тарілці, від лінійної швидкості потоку  $U$  рухомої фази (елюенту)

Слід зазначити, що за великих швидкостей потоку рухомої фази в рідинній адсорбційній хроматографії (високошвидкісна хроматографія) величина  $H$  залежить в основному від доданків  $A$  та  $CU$  в рівнянні (1), тому підвищення  $U$  призводить до безперервного збільшення  $H$ , тобто до зменшення ефективності роботи хроматографічної колонки.

### Викладення основного матеріалу дослідження

Основне рівняння лінійної хроматографії. Залежно від типу ізотерми адсорбції розрізняють лінійну та нелінійну хроматографію. За малих концентрацій речовин, які адсорбуються, усі типи ізотерм адсорбції мають вигляд близький до лінійного. Тому здебільшого процес переміщення речовин вздовж шару сорбенту при елююванні може бути описаний саме з позиції лінійної хроматографії. При цьому вважають, що рівновага розподілу речовини між адсорбентом і рухомою фазою встановлюється миттєво; у таких випадках мова йде про так звану ідеальну хроматографію. Однак на практиці адсорбційна рівновага встановлюється не миттєво, а хроматографічної смуги (кривої елюювання). Це характерно для так званої неідеальної хроматографії [1].

На практиці аналізу найпоширенішою є лінійна неідеальна хроматографія, коли розподіл між рухомою та нерухомою фазами описується лінійною ізотермою адсорбції, а рівновага сорбції встановлюється протягом певного періоду часу.

Потрібно мати на увазі, що зі зменшенням об'єму (кількості) адсорбенту  $V_a$ , а також вільного об'єму  $V_0$  з розрахунку на одиницю довжини колонки швидкість руху речовини збільшується. Тому розділення речовин на мікроколонках зі щільно упакованим сорбентом, на капілярних колонках або в тонкому шарі сорбенту відбувається, як правило, швидше, ніж на хроматографічних колонках з великим діаметром.

Для характеристики переміщення речовин у хроматографічній колонці лінійна швидкість руху  $U_c$  є незручною величиною, оскільки вона залежить від швидкості потоку рухомої фази.

Відносна швидкість переміщення речовини уздовж шару адсорбенту не залежить від швидкості потоку рухомої фази, але залежить від величини коефіцієнта Генрі та відношення об'єму адсорбенту до вільного об'єму колонки.

Для більшості випадків  $\Gamma \gg 1$  і  $\sigma > 1$ , тому  $R_F = 1/\sigma\Gamma$ , тобто відносна швидкість переміщення речовини в хроматографічній колонці обернено пропорційно коефіцієнту Генрі й відношенню об'ємів нерухомої та рухомої фаз. Звідси випливає,

що відношення  $R_F$  двох речовин приблизно дорівнює оберненому відношенню їх коефіцієнтів Генрі:

Якщо, наприклад, коефіцієнти Генрі двох речовин відрізняються один від одного вдвічі, то можна очікувати, що відносні швидкості переміщення цих речовин у колонці також відрізнятимуться між собою майже удвічі.

Утримуваний об'єм адсорбату ( $V_R$ ) обернено пропорційний швидкості його переміщення у хроматографічній колонці, а утримуваний об'єм рухомої фази ( $V_0$ ) також обернено пропорційний швидкості її переміщення в тій самій колонці [2].

Якщо  $D_2 \gg D_1$ , не можна заздалегідь сказати, що розділення буде повним, тобто основи піків розділяться. Для цього треба знати ефективність розділення.

Максимуми на кривих елюювання відповідають величинам  $V_R$ . Наприклад, на колонці з нерухомою фазою об'ємом  $V=2,5$  мл і рухомою фазою об'ємом  $V=1,5$  мл дві речовини з коефіцієнтом розподілу відповідно  $D=5,0$  і  $D=8,0$  матимуть такі утримувані об'єми:

$$0V_{R(1)} = 1,5 + 2,5 \cdot 5,0 = 14,0 \text{ мл};$$

$$V_{R(2)} = 1,5 + 2,5 \cdot 8,0 = 21,5 \text{ мл}.$$

Значна різниця між утримуваними об'ємами засвідчує можливість розділення цих речовин, однак для оцінки повноти їх розділення потрібно мати дані про ширину кривих елюювання в нижній їх частині.

Залежність форми хроматографічного піка від типу ізотерми адсорбції.

Розглянемо схему проходження зони компонента газової або рідкої суміші в умовах лінійної ідеальної хроматографії. Припустимо, що зона компонента поділяється в колонці на багато малих сегментів. Оскільки ізотерма сорбції стала, тобто  $\Gamma$  не залежить від концентрації, то за сталої швидкості потоку рухомої фази сегменти рухаються з однаковими швидкостями. Тому крива елюювання кожного компонента має симетричний і нерозмитий вигляд. Після проходження певного шляху вздовж хроматографічної колонки компоненти суміші повністю розділяються і криві елюювання не перекриваються.

### Похибки вимірювання

Похибками вимірювання називається відхилення результату виміру від щирого значення вимірюваної фізичної величини. Оскільки істинне значення вимірюваної величини невідомо, то при кількісній оцінці похибки користуються дійсним значенням фізичної величини. Це значення отримують експериментальним шляхом настільки близько до істинного значення, що для поставленої задачі може бути використане замість істинного.

По способу кількісного вираження похибки вимірювання діляться на абсолютні, відносні й наведені. Абсолютною похибкою  $\Delta$ , що виражається в одиницях вимірюваної величини, називається відхилення результату виміру  $X$  від істинного значення  $X_{и}$ , або  $X_{д}$ , тобто

$$\Delta = X_{\text{вим.}} - X_{д};$$

За характером зміни похибки вимірювання поділяють на систематичні, випадкові й грубі (промахи).

Спостереження при вимірюваннях - експериментальна операція, що виконується в процесі вимірювання, у результаті якої одержують одне значення величини (відлік) - результат спостереження, підлягає обробці для одержання результату вимірювання. Тому результат вимірювання є розрахунковою величиною.

У процесі вимірювання, одержуючи результати спостережень, в оператора завжди присутні два види похибок, що проявляються одночасно у формі суми:  $-\Delta = \Theta + S(x)$ ; або  $\Delta = \theta + \sigma$ ; де перша складова суми - це систематична похибка, а друга - випадкова похибка. Таким чином, при вимірюваннях, показання СИ при будь-яких спостереженнях можна представити як вираз із трьох значень:

$$X_{\text{вим.}} = X_{д} + \Theta + S(x).$$

Зупинимося спочатку на систематичних похибках, а випадкову похибку розглянемо нижче, тому що вона пов'язана зі статистичними методами. Систематичні похибки  $\Delta_c$  - складові похибок вимірювань, що залишаються постійними або закономірно змінюються при багаторазових або повторних вимірюваннях однієї й тієї ж фізичної величини в тих самих умовах [3].

Розрізняють вимірювання з однократними й багаторазовими спостереженнями. Найпоширеніші (у виробництві) вимірювання з однократними спостереженнями. Це обумовлено обставинами експериментальної або виробничої необхідності (руйнування об'єкта виміру в процесі спостереження, неможливість повторення спостереження, економічною доцільністю й т.д.), а також, можливістю зневажити випадковими похибками, ситуаціями, коли випадкові похибки домінують, але довірча границя похибки результату вимірювання з однократним спостереженням не перевищує припустиму похибку вимірювання. Випадкову похибку вважають дуже малою в порівнянні із систематичної (невиключеною остачею систематичної похибки - НСП) - старий термін. Термін по РМГ 29 - 99, НСП - невиключена систематична похибка.

Границя НСП у практиці користування СИ часто важко визначна, тим більше, коли треба визначитися з тим поняттям - однократний або багаторазо-

вий вимір необхідно зробити у даному, конкретному випадку. У таких випадках два - три спостереження при вимірах, що мають різні значення й представляють причини для границь довірчої похибки, залежно від граничних похибок методу вимірювання, що був обраний, граничних похибок СИ, граничних похибок робочих еталонів. Всі ці складові систематичних похибок входять у позначення  $N$  - число що складають  $i$ , згідно РМГ 29 - 99, визначення НСП виконується по формулах (2) і (3)

$$\Theta = \pm \sum_{i=1}^N I\Theta_i I, \quad (2)$$

де  $\Theta_i$  - границя  $i$  - й складової невиключеної систематичної погрішності при  $N \leq 3$ ;  $N$  - число доданків, що складаються з меж допустимих основних і додаткових похибок СИ, робочих еталонів і т.д.

При  $N \geq 4$ , розрахунок ведеться за формулою (3):

$$\Theta_i(P) = K(P) \sqrt{\sum_{j=1}^{m-1} \Theta_j^2}. \quad (3)$$

## Висновок

Оскільки ізотерма сорбції стала, тобто  $\Gamma$  не залежить від концентрації, то за сталої швидкості потоку рухомої фази сегменти рухаються з однаковими швидкостями. Тому крива елюювання кожного компонента має симетричний і нерозмитий вигляд. Після проходження певного шляху вздовж хроматографічної колонки компоненти суміші повністю розділяються і криві елюювання не перекриваються.

Для підвищення надійності таких вимірів, крім промахів, роблять два або три спостереження, і за результат вимірів приймають середнє арифметичне значення результатів цих спостережень.

Виміру із числом спостережень  $n \geq 4$  відносять, умовно до вимірів з багаторазовими спостереженнями й виконують статистичну обробку ряду результатів спостережень для одержання інформації про результат вимірів і про випадкову складову погрішність цього результату. Подальший розгляд систематичних погрішностей варто вести з урахуванням виключення їхніх проявів.

## Література

1. Лисенко О.М. Хроматографічний аналіз / О.М. Лисенко, Б.Й. Набиванець. - К., 2005. - 186 с.
2. Третьяк Л.Н. Обработка результатов измерений / Л.Н. Третьяк. - Оренбург, - 2004. - 178 с.
3. Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. - Л.: Химия, 1988. - 219 с.

Надійшла до редакції 1.06.2011

**Рецензент:** канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри Л.О. Борковська, Національний авіаційний університет, Київ, Україна.

## АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТЕЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ

*С.П. Ярмоленко*

Хроматографические методы анализа основываются на разнообразных физических и химических процессах, которые дают возможность решать сложные аналитические задачи разделения и следующего определения малых концентраций близких по химическим свойствам веществ. Такие аналитические проблемы другими методами решать тяжело, а часто - просто невозможно. Чтобы решить эту проблему, необходимо не только усовершенствование хроматографов и их программного обеспечения не только для управления хроматографическим процессом, а и обработки результатов измерений. Удовлетворительное описание процесса хроматографического разделения веществ можно получить, объединив отдельные положения теории эквивалентных тарелок, диффузной теории Ван Деемтера. Для повышения надежности таких измерений, кроме промахов, делают два или три наблюдения, и за результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов этих наблюдений.

**Ключевые слова:** диффузия, сорбент-сорбат, подвижная – недвижимая фаза, коэффициент, теоретическая тарелка, хроматографическая колонка, адсорбционная хроматография, линейная и нелинейная хроматография, погрешность измерений, доверительная граница.

## ANALYSIS OF ERRORS OF MEASUREMENT CHROMATOGRAPHIC METHODS

*S.P. Yarmolenko*

Chromatographic methods of analysis based on various physical and chemical processes that make it possible to solve complex analytical problems of separation and the following definition of low concentrations of similar chemical properties. These analytical problems other methods to solve difficult and often - it is simply impossible. To solve this problem, you should not only improve gas chromatographs and their software is not only to control the chromatographic process, and result processing. Satisfactory description of the chromatographic separation of substances can be obtained by combining some of the theory of equivalent plates diffuse Van Deyemtera theory. To improve the reliability of such dimensions, but misses, make two or three observations, and the results of measurements taken arithmetic mean of the results of these observations.

**Key words:** diffusion, sorbent-sorbate, mobile - real phase factor, theoretical plate column chromatography, adsorption chromatography, linear and nonlinear chromatography, measurement error, confidence limit.

**Ярмоленко Сергій Петрович** – здобувач кафедри інформаційних технологій інституту інформаційно-діагностичних систем Національного авіаційного університету, Київ, Україна, e-mail: uki1111@rambler.ru.

**Квасніков Володимир Павлович** – д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри інформаційних технологій Національного авіаційного університету, Київ, Україна, e-mail: kvp@nau.ua.