



УДК 543.544.3

Новый способ определения критерия селективности колонки для прогнозирования разрешения

Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Копытин К.А.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 31.03.2013 г.

Аннотация

В работе предложен новый способ приближенного определения критерия селективности, обеспечивающий большую прецизионность, проведены анализ и сравнение применяемых в практике газовой хроматографии уравнений для расчета разрешения (степени разделения) двух соседних пиков на хроматограмме.

Ключевые слова: разрешение двух пиков на хроматограмме, критерий селективности, эффективность разделения, прецизионность измерения в условиях повторяемости, относительная граница доверительного интервала измерения в процентах.

In this paper we propose a new method to determine approximately the criterion of selectivity, which provides greater precision. The analysis and comparison of equations to calculate the resolution (degree of separation) of two adjacent peaks in the chromatogram used in the practice of gas chromatography is carried.

Keywords: resolution of the two peaks in the chromatogram, selectivity criteria, separation efficiency, precision measurements under repeatability conditions, relative boundary of the confidence interval of measurement in percentage

Введение

Одна из важнейших задач практической газовой хроматографии связана с выбором оптимальных параметров процесса, при которых достигается разделение анализируемой смеси, а также предсказание результатов разделения без проведения соответствующего эксперимента [1].

Количественной характеристикой разделения является разрешение (степень разделения) двух соседних пиков на хроматограмме [1-3]:

$$R_s = 2 \cdot \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{\tau_{b,2} + \tau_{b,1}}, \quad (1)$$

где $t_{R,1}$ и $t_{R,2}$ – времена удерживания первого и второго компонентов ($t_{R,2} > t_{R,1}$), а $\tau_{b,1}$ и $\tau_{b,2}$ – ширины пиков у их основания в единицах времени, причем разделение считается практически полным при $R_s \geq 1$.

В хроматографии широко используется соотношение, связывающее разрешение с эффективностью хроматографической системы, селективностью и удерживанием [1 – 3]:

$$R_s = \frac{\sqrt{N} \cdot \alpha - 1}{4} \cdot \frac{2k_2}{\alpha \cdot k_1 + k_2 + 2} \approx \frac{\sqrt{N} \cdot \alpha - 1}{4} \cdot \frac{k}{\alpha \cdot k + 1} \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{t_{R,2} - t_M}{t_{R,1} - t_M} = \frac{t'_{R,2}}{t'_{R,1}}$ – термодинамическая селективность сорбента, равная отношению констант сорбционного равновесия двух разделяемых веществ или (в линейной равновесной хроматографии) отношению их приведенных времен удерживания $t'_{R,1}$ и $t'_{R,2}$, $k = \frac{k_1 + k_2}{2} \approx k_2$ (k_1 и k_2 – факторы удерживания первого и второго веществ), $N = N_2 \approx N_1$ (N_1 и N_2 – число теоретических тарелок, определенное по пикам первого и второго веществ):

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{\tau_b} \right)^2 = 8 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{t_R}{\tau_h} \right)^2 \approx 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{\tau_h} \right)^2, \quad (3)$$

где τ_b и τ_h – ширина пика у основания и на половине высоты соответственно, причем предполагается, что пик имеет форму распределения Гаусса.

Если выразить ширину пика τ_b из формулы (3) и принять, что $N_1 \approx N_2 = N$, можно получить следующее соотношение:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{2} \cdot \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,2} + t_{R,1}} = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot K_{s,c} \quad (4)$$

где $K_{s,c}$ – так называемый коэффициент селективности колонки [2]:

$$K_{s,c} = 2 \cdot \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,2} + t_{R,1}} \quad (5)$$

Если выполняется приближенное равенство $t_{R,2} \approx (t_{R,2} + t_{R,1})/2$, то формулу (5) можно упростить:

$$K'_{s,c} = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{t_{R,2}} = 1 - \frac{t_{R,1}}{t_{R,2}} \approx K_{s,c}, \quad (6)$$

а для разрешения записать:

$$R_s \approx \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot K'_{s,c} \quad (7)$$

Следует отметить, что применение формулы (2) на практике не всегда удобно, поскольку при этом требуется экспериментально определять время удерживания несорбирующегося вещества t_M , тогда как для расчета коэффициента селективности колонки $K_{s,c}$ по формуле (5) нужно знать только времена удерживания $t_{R,1}$ и $t_{R,2}$.

Рассмотрим далее на конкретных примерах погрешность определения коэффициентов $K_{s,c}$ и $K'_{s,c}$, а также их применение для прогнозирования разрешения двух пиков на хроматограмме.

Эксперимент

Эксперименты проводили на газовом хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором и азотом в качестве газа-носителя. Смеси *n*-бутана и изобутана разделяли на металлических колонках длиной 0,5 и 1,0 м внутренним диаметром 3,0 мм, заполненных углеродным адсорбентом Carborack B (Supelco Inc., USA; удельная поверхность ~100 м²/г, зернение 0,16-0,2 мм), в изотермическом режиме при температуре 50 °С, давление газа носителя варьировали от 29,4 до 49,1 кПа, объем вводимой газовой пробы не превышал 0,125 см³. Смесь *n*- и *o*-ксилолов разделяли на кварцевой капиллярной колонке с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой VF-1 (Varian, USA; 30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм) в изотермическом режиме при температуре термостата колонок 125 °С и испарителя 150 °С. Объемная скорость газа-носителя на выходе колонки при этом составила 1,0 см³/мин, деление потока на входе колонки 1:50. Объем вводимой жидкой пробы предварительно насыщенной в результате барботирования метаном (несорбирующееся вещество) не превышал 1 мкл. Результаты анализов обрабатывали с использованием программно-аппаратного комплекса «Мультихром» версии 1,5х.

По результатам газохроматографического эксперимента рассчитывали:

- Экспериментальные значения коэффициента селективности колонки ($K_{s,c}$ и $K'_{s,c}$ по формулам (5) и (6) соответственно).
- Экспериментальные значения разрешения пиков на хроматограмме двумя способами

$$R_{s,1}^{exp} = 2 \cdot \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{\tau_{b,1} + \tau_{b,2}} = 2 \cdot \frac{\Delta t_R}{\tau_{b,1} + \tau_{b,2}} = 2 \cdot \frac{\Delta t_R}{\tau_{h,1} + \tau_{h,2}} \cdot \frac{1}{k_\tau}, \quad (8)$$

$$R_{s,2}^{exp} \approx \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{\tau_{b,2}} = \frac{\Delta t_R}{\tau_{b,2}} = \frac{\Delta t_R}{\tau_{h,2}} \cdot \frac{1}{k_\tau}, \quad (9)$$

где $k_\tau = \sqrt{\frac{2}{\ln 2}}$ – пересчетный множитель ширины гауссовского пика τ_h , измеренной на половине его высоты, к ширине пика τ_b , измеренной у его основания.

- Расчетные значения разрешения по формулам (2), (4) и (7) при допущении, что общее для соседних пиков число теоретических тарелок N можно приближенно представить как среднее арифметическое величин N_1 и N_2 , определяемых независимо по первому и второму пикам:

$$R_{s,1}^{calc} = \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{2k_2}{k_1 + k_2 + 2}}, \quad (10)$$

$$R_{s,2}^{calc} = \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k_2}{k_2 + 1}}, \quad (11)$$

$$R_{s,3}^{calc} = \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot K_{s,c}}, \quad (12)$$

$$R_{s,4}^{calc} = \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot K'_{s,c}}. \quad (13)$$

- Среднее квадратическое отклонение единичного i -го измерения

$$S_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (14)$$

где x_i – единичное i -е измерение, \bar{x} – среднее арифметическое значение в выборке, n – число измерений.

– Относительную границу доверительного интервала i -го измерения в процентах

$$\varepsilon_i = \frac{S_{x_i}}{\sqrt{n}} \cdot t(P, f) \cdot \frac{1}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (15)$$

где $t(P, f)$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$ ($t(0,95, 9) = 2,26$ [4]).

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты расчета коэффициента селективности по точной и приближенной формулам и относительная погрешность его определения для изобутана и n -бутана на наполненных колонках (адсорбент Carborask В) при варьировании параметров хроматографического процесса (длины колонки и давления газа-носителя) в изотермическом режиме при температуре колонки 50 °С. Видно, что коэффициенты селективности $K_{s,c}$ и $K'_{s,c}$, характеризующие свойства колонок с углеродным адсорбентом Carborask В, остаются практически постоянными при изменении параметров хроматографического разделения (длины колонки и избыточного давления на входе в колонку ΔP), но численные значения их различаются: $0,4122 \pm 0,0086$ и $0,3418 \pm 0,0044$ соответственно. Таким образом, относительная погрешность измерения $K'_{s,c}$ меньше погрешности измерения $K_{s,c}$ (более чем в 1,5 раза). Селективность разделения двух компонентов пропорциональна разности их времен удерживания $\Delta t = t_{R,2} - t_{R,1}$, измеряемой в абсолютных единицах хроматографического сигнала. Вместе с тем, в хроматографии для исключения влияния длины колонки, перепада давления, расхода газа-носителя и других параметров хроматографического процесса переходят от абсолютных к относительным или интерполяционным хроматографическим сигналам [5]. Так, рассчитывая коэффициент селективности колонки $K_{s,c}$, разность времен удерживания Δt относят к среднему значению времен удерживания разделяемых веществ, а в случае коэффициента селективности $K'_{s,c}$ – только к времени удерживания второго компонента, что и является причиной значительного повышения прецизионности измерения в условиях повторяемости.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные, полученные при разделении ксилолов на капиллярной колонке с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Видно, что средние значения разрешения, рассчитанного по формулам (8) и (9) различаются. Соответствующие дисперсии двух выборок также различаются (что нетрудно установить, применяя F-критерий Фишера), причем величина $R_{s,1}^{exp}$ определяется с большей погрешностью, чем $R_{s,2}^{exp}$. Это связано с тем, что разброс данных в выборке будет больше при большем числе независимых переменных в соответствующих расчетных формулах.

Таблица 1. Погрешность определения коэффициентов селективности

№	Параметры разделения		Время удерживания		Коэффициент селективности колонки	
	Длина колонки L , м	Избыточное давление на входе в колонку ΔP , кПа	$t_{R,1}$, мин (изобутан)	$t_{R,2}$, мин (<i>n</i> -бутан)	$K_{s,c}$ по ф-ле (5)	$K'_{s,c}$ по ф-ле (6)
1	0.5	29.4	2.533	3.880	0.4201	0.3472
2			2.553	3.853	0.4059	0.3374
3		39.2	1.948	3.924	0.4007	0.3338
4			1.964	3.007	0.4196	0.3468
5		49.1	1.499	2.259	0.4045	0.3365
6			1.511	2.316	0.4207	0.3476
7	1.0	39.2	3.896	5.891	0.4077	0.3387
8			3.928	6.002	0.4177	0.3456
9		49.1	3.022	4.542	0.4019	0.3346
10			2.997	4.607	0.4235	0.3495
Среднее значение. \bar{x}					0.4122	0.3418
Среднее квадратическое отклонение S_{x_i}					0.012	0.0061
Относительная граница доверительного интервала ε_i , %					2.09	1.29

Таблица 2. Оценка погрешности определения разрешения R_s *n*-ксилола (компонент 1) и *o*-ксилола (компонент 2) различными способами.

№	Результаты измерений, мин						Величины, рассчитанные по экспериментальным данным						
	t_M	$t_{R,1}$	$t_{R,2}$	Δt_R	$\tau_{h,1}$	$\tau_{h,2}$	k_1	k_2	α	$K_{s,c}$	$K'_{s,c}$	$R_{s,1}^{exp}$	$R_{s,2}^{exp}$
1	3.315	5.061	5.349	0.288	0.038	0.051	0.5267	0.6136	1.165	0.05533	0.05384	3.810	3.324
2	3.299	5.028	5.316	0.288	0.039	0.046	0.5241	0.6114	1.167	0.05568	0.05418	3.989	3.686
3	3.348	5.095	5.384	0.289	0.042	0.050	0.5218	0.6081	1.165	0.05516	0.05368	3.698	3.403
4	3.342	5.096	5.380	0.284	0.048	0.050	0.5248	0.6098	1.162	0.05422	0.05279	3.412	3.344
5	3.332	5.085	5.372	0.287	0.049	0.049	0.5261	0.6122	1.164	0.05489	0.05343	3.449	3.448
6	3.336	5.087	5.374	0.287	0.046	0.048	0.5249	0.6109	1.164	0.05487	0.05341	3.595	3.520
7	3.344	5.097	5.383	0.286	0.048	0.050	0.5242	0.6097	1.163	0.05458	0.05313	3.436	3.367
8	3.317	5.068	5.356	0.288	0.047	0.049	0.5279	0.6147	1.164	0.05526	0.05377	3.532	3.460
9	3.344	5.099	5.386	0.287	0.046	0.049	0.5248	0.6106	1.164	0.05474	0.05329	3.557	3.448
10	3.343	5.102	5.387	0.285	0.049	0.050	0.5262	0.6114	1.162	0.05434	0.05291	3.390	3.356
Среднее значение	–	5.082	5.369	0.287	0.045	0.049	0.5252	0.6113	1.164	0.05491	0.05344	3.587	3.436
Погрешность	S_x	–	–	$2.25 \cdot 10^{-2}$	–	–	$1.68 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$4.59 \cdot 10^{-4}$	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.1943	0.1073
	ε , %	–	–	0.3	–	–	0.23	0.22	$8.9 \cdot 10^{-2}$	0.60	0.58	3.87	2.23

Примечание. Выделенные в таблице величины были использованы для прогнозирования разрешения по формулам (10) – (13).

Предположим теперь, что факторы удерживания, селективность и

коэффициенты селективности колонки определялись при некоторых экспериментальных условиях, после чего с помощью соответствующих уравнений или графиков могут быть пересчитаны на другие условия (прежде всего – на другую температуру колонки). Пусть выделенные в таблице 2 величины получены именно таким путем, тогда разрешение двух пиков можно определить по формулам (10) – (13), учитывая, что среднее значение числа теоретических тарелок $(N_1 + N_2)/2 \approx 69000$ (оно также должно быть известно). Расчет дает: $R_{s,1}^{calc} = R_{s,3}^{calc} = 3,606$, $R_{s,2}^{calc} = R_{s,4}^{calc} = 3,509$, что практически совпадает с определенной ранее величиной $R_{s,1}^{exp}$.

Поскольку на практике пользуются обычно приближенной формулой (11) вместо точной формулы (10), можно утверждать, что использование для прогнозирования разрешения коэффициента селективности колонки $K'_{s,c}$ вполне возможно (при условии, что в результате независимых экспериментов найдена его зависимость от параметров хроматографирования, позволяющая находить его численное значение при заданных условиях разделения).

Список литературы

1. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528 с.
2. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
3. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях. Ч. I. М.: Мир, 1991. 582 с.
4. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
5. Вигдергауз М.С., Петрова Е.И., Шатских С.Я. Оценка погрешностей измерений хроматографического удерживания // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44. №4. С.712-720.

Арутюнов Юрий Иванович – к.т.н., доц., кафедра физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, Самара, тел. (846)3345447

Кудряшов Станислав Юрьевич – доцент, к.х.н., кафедра физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, Самара

Копытин Кирилл Александрович – вед. спец., к.х.н., центр СамГУ по проблемам промышленной безопасности экологии и внедрению новых технологий в отраслях нефтедобычи, нефтепереработке, транспортировки и утилизации нефтесодержащих отходов, Самарский государственный университет, Самара

Arutyunov Yuri I. – lecturer, Cand.Sc.Tech., docent, Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara

Kudryashov Stanislav Yu. – lecturer, Cand.Sc.Chem., Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara

Kopytin Kirill A. – leading expert, Cand.Sc.Chem., Center for issues of industrial security, ecology and new technologies introduction to oil production, refining and oil-contaminated utilization, Samara State University, Samara, e-mail: kirko87@inbox.ru