

**УЧЕБНИКИ
НГТУ**

Серия основана в 2001 году

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
СЕРИИ «УЧЕБНИКИ НГТУ»**

д-р техн. наук, проф. (председатель) *А.А. Батаев*
д-р техн. наук, проф. (зам. председателя) *Г.И. Расторгуев*

д-р техн. наук, проф. *С.В. Брованов*
д-р техн. наук, проф. *А.Г. Вострецов*
д-р техн. наук, проф. *А.А. Воевода*
д-р техн. наук, проф. *В.А. Гридчин*
д-р техн. наук, проф. *В.И. Денисов*
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.Г. Дубровский*
д-р филос. наук, проф. *В.И. Игнатьев*
д-р филос. наук, проф. *В.В. Крюков*
д-р техн. наук, проф. *Н.В. Пустовой*
д-р техн. наук, проф. *Х.М. Рахимьянов*
д-р филос. наук, проф. *М.В. Ромм*
д-р техн. наук, проф. *Ю.Г. Соловейчик*
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.А. Селезнев*
д-р техн. наук, проф. *А.А. Спектор*
д-р техн. наук, проф. *А.Г. Фишов*
д-р экон. наук, проф. *М.В. Хайруллина*
д-р техн. наук, проф. *А.Ф. Шевченко*
д-р техн. наук, проф. *Н.И. Щуров*

**В. М. ГРУЗНОВ, М. Н. БАЛДИН,
И. И. НАУМЕНКО**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ГАЗОВОГО АНАЛИЗА
И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ
СЪЕМКИ**



**НОВОСИБИРСК
2019**

УДК 543.27:550.84(075.8)

Г 902

Рецензенты:

чл.-корр. РАН, д-р геолого-минералог. наук, профессор

В.А. Каширцев

канд. геолого-минералог. наук, доцент *Н.В. Юркевич*

д-р хим. наук, профессор *Н.Ф. Уваров*

Грузнов В.М.

Г 902 Физические основы газового анализа и геохимической съемки : учебное пособие / В.М. Грузнов, М.Н. Балдин, И.И. Науменко. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2019. – 163 с. : ил., 8 цв. ил. (Серия «Учебники НГТУ»).

ISBN 978-5-7782-3894-7

В пособии даны физические основы газового анализа для геохимической съемки по углеводородам при поиске залежей нефти и газа. Рассмотрена общая теория газовой хроматографии, в том числе газо-жидкостной, газоадсорбционной, капиллярной и поликапиллярной. Приведены расчетные модели сорбционного концентрирования паров из воздуха и экспрессного термодесорбционного ввода пробы с концентратора в газохроматографическую колонку. Кратко изложены общие понятия масс-спектрометрии. Даны геологические и методические основы поверхностной геохимической съемки углеводородов при поиске залежей с использованием естественных и искусственных пассивных концентраторов с анализом проб на портативном газовом хроматографе ЭХО в полевых условиях.

Учебное пособие адресовано студентам, аспирантам и специалистам в области газового анализа, портативных газовых хроматографов для поиска залежей углеводородов и геоэкологии.

УДК 543.27:550.84(075.8)

ISBN 978-5-7782-3894-7

© Грузнов В.М., Балдин М.Н.,
Науменко И.И., 2019

© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

Оглавление

Список сокращений	9
Указатель обозначений.....	11
Введение	17
Глава 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	19
1.1. Параметры удерживания.....	21
1.1.1. Время удерживания	21
1.1.2. Объем удерживания.....	22
1.1.3. Относительные параметры удерживания	23
1.1.4. Параметры хроматографического пика	25
1.2. Основные процессы в хроматографической колонке	26
1.2.1. Теория теоретических тарелок	28
1.2.2. Теория скоростей в хроматографическом размывании.....	29
1.3. Понятие о степени разделения, эффективности и селективности.....	40
1.3.1. Критерии разделения	40
1.3.2. Связь критериев разделения с параметрами опыта	41
1.4. Влияние температуры на хроматографическое разделение	43
1.4.1. Зависимость удерживаемых объемов от температуры.....	43
1.4.2. Хроматографическое разделение с программированием температуры колонки во времени	45
1.5. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение.....	46
1.5.1. Выбор оптимального режима разделения в зависимости от характера аналитической задачи.....	46
1.5.2. Влияние природы сорбента на степень разделения.....	47



Глава 2. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....	49
2.1. Основные требования к жидким неподвижным фазам	50
2.2. Межмолекулярные взаимодействия, определяющие удержи- вание соединений в газожидкостной хроматографии	50
2.3. Классификация жидких фаз.....	53
2.4. Понятие селективности жидких фаз в ГЖХ	54
2.5. Элементы технологии изготовления насадочных колонок для ГЖХ.....	55
2.5.1. Твердые носители для жидких фаз.....	55
2.5.2. Нанесение жидких фаз на твердые носители	57
2.5.3. Химическая прививка (иммобилизация) жидких фаз.....	57
Глава 3. ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	59
3.1. Основные соотношения	59
3.2. Классификация разделяемых веществ и сорбентов	61
3.3. Основные адсорбенты	63
Глава 4. КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	67
4.1. Теория эффективности капиллярных колонок	70
4.2. Технология изготовления капиллярных колонок.....	76
4.3. Поликапиллярные колонки.....	79
Глава 5. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ	85
5.1. Типы и характеристики детекторов	85
5.2. Детектор по теплопроводности	89
5.3. Пламенно-ионизационный детектор.....	92
5.4. Термоионный детектор	94
5.5. Пламенно-фотометрический детектор.....	95
5.6. Фотоионизационный детектор	96
5.7. Электронозахватный детектор	98
5.8. Ионизационный детектор перестраиваемой селективности.....	101
Глава 6. ЭКСПРЕССНОЕ СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВА- НИЕ ПАРОВ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА	107



Глава 7. ЭКСПРЕССНЫЙ ВВОД ПРОБЫ С КОНЦЕНТРАТОРА	113
Глава 8. ВИХРЕВОЙ ДИСТАНЦИОННЫЙ ПРОБООТБОР	117
Глава 9. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	123
9.1. Магнитный анализатор с однократной фокусировкой.....	123
9.2. Электростатический анализатор. Масс-спектрометр с двой- ной фокусировкой.....	125
9.3. Квадрупольный масс-спектрометр	127
9.4. Ионная ловушка (Ion Trap)	128
9.5. Времяпролетный масс-спектрометр (TOF, Time Of Flight)	130
9.6. Аналитические характеристики масс-спектрометров.....	131
9.7. Методы ионизации пробы.....	133
9.7.1. Электронный удар или электронная ионизация (ЭУ, Electron Impact, Electron Ionization, EI).....	133
9.7.2. Химическая ионизация (Chemical Ionization, CI).....	137
Глава 10. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПО- ВЕРХНОСТНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКИ ПРИ ПОИСКЕ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ	139
10.1. Модель миграции углеводородов от залежи к поверхности	140
10.2. Виды геохимической съемки.....	143
10.3. Общая характеристика геохимических съемок, применяе- мых для поисков залежей УВ.....	144
10.4. Характер распределения свободных углеводородов на по- верхности Земли над залежью	145
10.5. Съемка с использованием пассивных концентраторов.....	147
10.5.1. Газогеохимическая съемка по снежному покрову и грунтам	147
10.5.2. Геохимическая съемка с искусственными пассивны- ми концентраторами.....	148
10.6. Место газогеохимической съемки в общем подходе поиска залежей углеводородов по данным наблюдений на дневной поверхности	156



10.7. Этапы комплексной интерпретации геологических, геофизических и геохимических данных при поиске залежей нефти и газа	156
Вопросы для самоконтроля.....	158
Библиографический список	161

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БП – бесполовое пространство
ВНИИЯГГ – Всесоюзный научно-исследовательский институт ядерной геофизики и геохимии
ВЭТТ – высота, эквивалентная теоретической тарелке
ГАХ – газоадсорбционная хроматография
ГЖХ – газожидкостная хроматография
ГХ – газовый хроматограф, газохроматографический
ГХК – газохроматографическая колонка
Д – детектор
ДТП – детектор по теплопроводности
ДЭЗ – детектор электронного захвата
ИДПС – ионизационный детектор перестраиваемой селективности
ИИ – источник ионов
КИ – камера ионизации
КК – капиллярные колонки
КР – камера разделения
МДРТ – максимально допустимая рабочая температура
МКТ – многоканальные трубки
НГН – нефтегазонакопление
НЖФ – неподвижная жидкая фаза
ПИГС – парофазный источник газовых смесей
ПИД – пламенно-ионизационный детектор
ПК – пассивный концентратор
ПКК – поликапиллярные колонки
ПФД – пламенно-фотометрический детектор
ТИД – термоионный детектор
ТНТ – тринитротолуол
т.т. – теоретическая тарелка
УВ – углеводороды



УФ – ультрафиолетовое излучение
ФИД – фотоионизационный детектор
ЭЗД – электрозахватный детектор
ЭИ – энергия ионизации
ЭП – энергия появления
ЭУ – электронный удар
ЭХО – экспрессный хроматографический обнаружитель

УКАЗАТЕЛЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Глава 1

C – оставшаяся концентрация сорбата

$C_c = f(C)$ – возникшая концентрация сорбата на сорбенте

D – коэффициент диффузии

$D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии в НЖФ

$D_{\text{вихр}}$ – коэффициент вихревой диффузии

$D_{\text{дин}}$ – коэффициент динамической диффузии (динамического размывания в капиллярных трубках)

$D_{\text{кин}}$ – кинетический коэффициент диффузии

$D_{\text{ст}}$ – коэффициент диффузии за счет стеночного эффекта

$D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии

$d_{\text{ж}}$ – толщина НЖФ на твердом носителе

d_3 – диаметр зерна

F_{Γ} – объемная скорость газа-носителя

g – масса сорбента в колонке

$j = \frac{3(P_1/P_0)^2 - 1}{2(P_1/P_0)^3 - 1}$ – коэффициент Мартина–Джеймса, учитыва-

ющий перепад давления

k – фактор удерживания вещества

$K = A \exp(Q/(RT))$ – коэффициент Генри

K_e – коэффициент емкости, или фактор удерживания k компонента

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)

$I = 100 \left[\frac{\lg \frac{t'_R}{t'_n}}{\lg \frac{t'_{n+1}}{t'_n}} \right] + 100n$ – индекс удерживания Ковача



L – длина колонки
 N – число теоретических тарелок
 P_1 – входное давление
 P_0 – давление на выходе колонки
 Q – теплота сорбции
 T – абсолютная температура
 $t_{\text{отн}}$ – относительное время удерживания
 t'_n, t'_{n+1} – приведенные времена удерживания n -алканов (предельных углеводородов, гомологический ряд которых начинается с метана) с числом атомов углерода в молекуле n и $n + 1$
 t'_R – приведенное время удерживания исследуемого соединения
 t_R – время удерживания
 t_0 – время удерживания несорбируемого соединения (газа-носителя), мертвое время
 V_R – удерживаемый объем
 V'_R – приведенный удерживаемый объем
 V_d – объем пустот в колонке (мертвый объем)
 $V_{\text{отн}}$ – относительный объем удерживания
 V_N – чистый объем удерживания
 V_{N_b} – чистый объем удерживания исследуемого вещества
 V_{N_c} – чистый объем удерживания стандартного вещества
 V_g^T – удельный объем удерживания
 ΔV_R – различие удерживаемых объемов
 R – критерий разделения, газовая постоянная
 r – радиус капилляра
 S – площадь сечения колонки
 u – линейная скорость газа-носителя
 u_c – скорость перемещения полос (зон) сорбируемых веществ
разной концентрации
 γ – коэффициент извилистости
 μ – объем полосы разделенного вещества в колонке, объемная «ширина» пика



λ – расстояние блуждания
 σ – стандартное отклонение
 τ – время блуждания
 τ' – время одного акта адсорбции
 τ_0 – период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности
 χ – доля свободного сечения колонки

Глава 2

ΔV_g – разность удельных удерживаемых объемов
 α – фактор разделения, оценивающий селективность разделения в ГЖХ
 r – расстояние между центрами диполей

Глава 3

K_H – адсорбционная константа Генри

Глава 4

D и D_s – коэффициенты диффузии компонента в подвижной и неподвижной фазах соответственно
 d – внутренний диаметр капилляра
 d_s – толщина пленки неподвижной жидкой фазы
 H_1 – ВЭТТ единичного капилляра
 H_{mc} – вклад в ВЭТТ неоднородности сечений капилляров в ПКК
 H_{mcc} – ВЭТТ ПКК
 n – показатель степени загрузки неподвижной фазы в капилляр ПКК
 P – отношение выходного давления к входному на колонке
 σ_S^2 – дисперсия площадей поперечных сечений капилляров
 $\Delta_S^2 = \frac{\sigma_S^2}{s^2}$ – относительная дисперсия площадей поперечных сечений капилляров в ПКК



Глава 5

J – количество вещества, попадающего в детектор в единицу времени

Q – расход потока воздуха из ионизационной камеры

Q_a – поток чистого воздуха (обдувочный поток)

Q_c – встречный поток чистого неионизированного воздуха

Q_k – центральный поток воздуха с анализируемой пробой

U – поляризующее напряжение

v_- – скорость движения отрицательных ионов

k – подвижность ионов

Глава 6

A' – относительный отклик газоанализатора

d_i – диаметр проволоки сетки

F_a – площадь поверхности ловушки

N_0 – число молекул, поступающих в ловушку

N – число молекул, прошедших ловушку

N_t – число молекул, адсорбированных поверхностью ловушки

s – коэффициент или вероятность осаждения (прилипания) молекул на поверхности сорбента

t – время прохождения потока через ловушку концентратора

t_d – время диффузии молекул из центра канала к поверхности

t_n – время прокачки воздуха через ловушку

q – расход газа в ловушке через один канал

Q_d – диффузионный поток вещества к поверхности сорбента

V_s – объем воздуха, пропущенного через ловушку за время t_n

V_o – объем воздуха, содержащий необходимое для обнаружения количество вещества

Z – удельная частота соударения молекул с поверхностью канала ловушки

ZF_a – частота соударения

β – величина проскока

θ – число молекул, адсорбированных на единицу площади



Глава 7

C – концентрация вещества в воздухе

C_i – концентрация в камере ввода после полной десорбции

C_c – концентрация в начале колонки

C_d – начальная концентрация после десорбции

E – энергия, расходуемая на нагрев ловушки

N – общее количество молекул на поверхности

N_d – число молекул, оставшихся на поверхности ловушки после времени выдержки t_d

N_i – начальное число молекул на поверхности

q_i – объемный расход газа-носителя при вводе пробы

R – газовая постоянная

T_s – температура десорбции

τ_0 – период колебаний молекул на поверхности твердого сорбента (ловушки) в направлении, перпендикулярном к поверхности

t_i – время дозирования, длительность ввода пробы

t_d – время нагрева концентратора

t_s – время пребывания молекул на поверхности

V – объем камеры ввода

$V / q_i = t_V$ – время заполнения камеры ввода

W_d – энергия десорбции, зависящая от свойств сорбента и от характера поверхности

ε_d – эффективность десорбции

ε_s – эффективность концентрирования

ε_i – эффективность (степень полноты) ввода пробы с термодесорбцией

Глава 8

d – диаметр вихреобразующего аппарата

h – расстояние между обследуемой поверхностью и пробоотборником

$\Delta p'_d$ – разрежение на плоскости при прямом всасывании



$\Delta p'_w$ – разрежение на плоскости, создаваемое вихрем

Q_c – поток, идущий от преграды

Q_h – поток бокового натекания

Q_g – восходящий поток ядра вихря, создаваемый побудителями отсоса и закрутки

S_c – площадь поперечного сечения восходящего потока

S_h – площадь боковой поверхности восходящего потока

v_c и v_h – средние скорости натекания соответственно через поперечное сечение восходящего потока и площади его боковой поверхности

Глава 9

B – магнитная индукция

Да – дальтон, атомная единица массы (а. е. м.), 1 а. е. м. = 1 Да $\approx 1,6605402 \cdot 10^{-24}$ г.

e – единичный заряд

m – масса иона

v – скорость иона

z – число единичных зарядов у иона

ppb (part per billion) – одна часть вещества на 10^9 частей вмещающей среды

ВВЕДЕНИЕ

Анализ свободных газов в поверхностном слое Земли, в том числе газов, сорбированных в поверхностном слое, мигрирующих из залежей углеводородов к поверхности Земли, лежит в основе геохимических методов поиска месторождений углеводородов. К числу наиболее информативных нефтепоисковых показателей относятся углеводородные газы, мигрирующие из залежей. Они генетически связаны с залежами нефти и газа, и для них характерна высокая миграционная способность. Теоретической основой таких поисков является идея о субвертикальной миграции углеводородов от залежи к дневной поверхности. Впервые эту идею высказал В.А. Соколов (СССР) в 1929 г. и одновременно Г. Лаубмейер (Германия). При формировании залежи нефти или газа происходит одновременно неизбежный процесс рассеяния углеводородов (УВ) из залежи [21], так как никакая крышка залежи из слагающих пород не является идеальной. Постепенно вокруг залежи создается ореол УВ и других веществ, сопровождающих залежь. Этот ореол рассеяния имеет субвертикальную направленность, которая обусловлена действием трех основных факторов: диффузией, фильтрацией и конвекцией. Диффузия возникает в результате разности концентраций УВ, фильтрация происходит при наличии градиента давления и осуществляется в область меньших давлений и направлена, как правило, снизу вверх. Конвективный перенос обусловлен разностью температур. Совокупность этих факторов приводит к субвертикальной миграции УВ от залежи к дневной поверхности.

Существует мнение, что отсутствие на дневной поверхности ореолов УВ является веским фактором отсутствия залежи на этой площади.

Другим актуальным применением анализа газов является их анализ в буровом растворе при бурении скважин. В этом случае



состав газов является индикатором достижения продуктивного пласта с промышленным содержанием углеводородов.

Для анализа веществ в геохимической съемке широко используются газовая хроматография и масс-спектрометрия. Настоящий учебник посвящен изложению физических основ газовой хроматографии и частично масс-спектрометрии. По газовой хроматографии обращено внимание на достижение предельно высоких чувствительности и быстродействия, а также на портативность газовых хроматографов для работы в полевых условиях. Дано общее представление о методах геохимической съемки при поиске залежей углеводородов с использованием естественного концентратора в виде снега и искусственных пассивных концентраторов, закладываемых на глубину до 1 м.

Авторы благодарят Г.И. Реброву за помощь в подготовке рисунков.

Глава 1

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография – это физико-химический метод разделения смесей веществ, основанный на их распределении между двумя фазами: неподвижной и подвижной, непрерывно протекающей через слой неподвижной фазы. Разделение смесей веществ осуществляется на газохроматографической колонке (ГХК).

Разделение в ГХК основано на различной скорости продвижения анализируемых соединений в подвижной фазе (газе-носителе) **по слою сорбента** в колонке. Если соединение не сорбируется, то оно не будет удерживаться сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если же соединения сорбируются, то они будут удерживаться в колонке, причем время удерживания будет определяться их сорбируемостью: чем сильнее сорбируется соединение, тем меньше будет скорость его движения по колонке и тем дольше оно будет удерживаться в колонке.

На рис. 1.1* и 1.2а изображены схемы процессов в разделительных колонках.

Блок-схема газового хроматографа (ГХ) изображена на рис. 1.2б. Для ввода газовых и жидких проб ГХ может содержать набор устройств ввода: шприцевое (ввод газовых и жидких проб), петлевой дозатор (ввод газовых проб), устройство термодесорбционного ввода с концентратора. Детектор предназначен для регистрации выходящих из ГХК компонентов смеси веществ – хроматограммы. Микропроцессор посредством встроенного программного обеспе-

* Цветной вариант рис. 1.1, а также других иллюстраций, выполненных цветными, см. на вклейке в конце работы.



чения реализует автоматический режим управления процессами в ГХ и передачу хроматограмм в цифровом виде в персональный компьютер. Управление режимами анализа, обработкой и представлением результатов анализа выполняется внешним программным обеспечением ГХ в персональном компьютере.

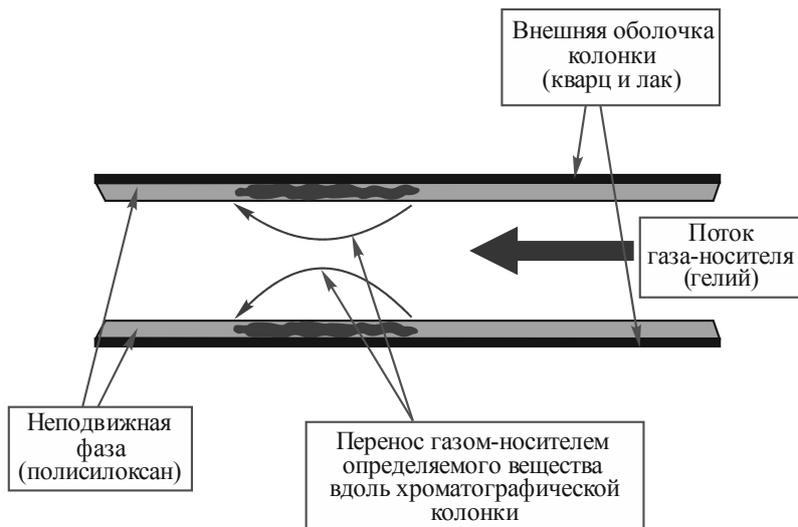


Рис. 1.1. Процесс в газохроматографической капиллярной колонке

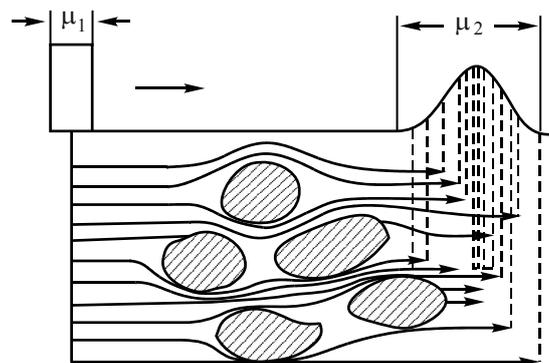


Рис. 1.2а. Процесс в газохроматографической насадочной колонке:

μ_1 и μ_2 – ширина полосы разделяемых веществ на входе и выходе колонки соответственно

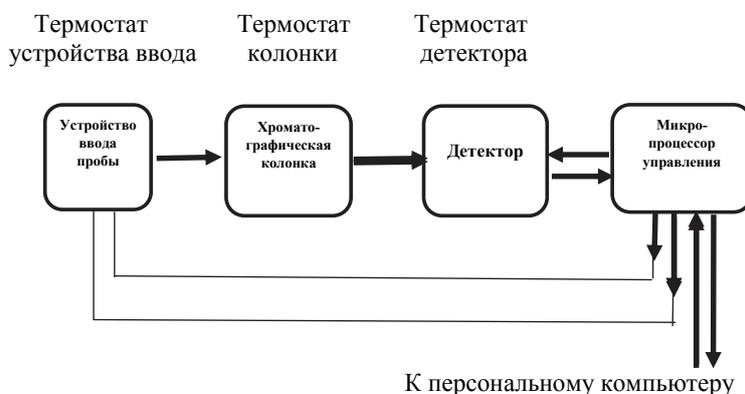


Рис. 1.2б. Блок-схема газового хроматографа

1.1. Параметры удерживания

Параметры удерживания разделяемых веществ сорбентом в колонке определяются сорбируемостью этих веществ. Различие в сорбируемости определяется межмолекулярными взаимодействиями вещество–сорбент.

1.1.1. Время удерживания

Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика вещества называется временем удерживания вещества t_R (рис. 1.3).

Это время складывается из двух величин: времени удерживания несорбируемого соединения (газа-носителя) t_0 и времени нахождения молекул соединения в сорбируемом состоянии t'_R :

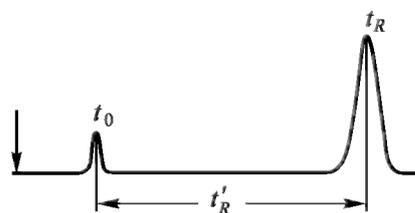


Рис. 1.3. Определение времени удерживания

$$t_R = t_0 + t'_R. \quad (1.1)$$

Время t_0 зависит от доли пустот в насадочной или капиллярной колонке. В разных насадочных колонках плотность набивки различна, поэтому будет изменяться и величина t_0 . Вследствие



этого истинная удерживающая способность определяется величиной t'_R – так называемым *приведенным временем удерживания*:

$$t'_R = t_R - t_0. \quad (1.2)$$

Величину t_0 определяют по времени от момента ввода пробы в колонку до момента выхода несорбируемого соединения (газа-носителя).

1.1.2. Объем удерживания

Приведенное время удерживания t'_R зависит от скорости газа-носителя: чем больше скорость, тем меньше время удерживания. Поэтому на практике в качестве основного параметра удерживания удобнее использовать удерживаемый объем V_R – произведение времени удерживания на объемную скорость газа-носителя F_Γ :

$$V_R = t_R F_\Gamma. \quad (1.3)$$

Удерживаемый объем – это объем газа-носителя, который необходимо пропустить через хроматографическую колонку, чтобы элюировать данное анализируемое соединение. (Элюировать – извлечь вещество из колонки вымыванием его газом-носителем из колонки.)

Приведенный удерживаемый объем (V'_R), таким образом, равен

$$V'_R = (t_R - t_0)F_\Gamma = t_R F_\Gamma - t_0 F_\Gamma = V_R - V_d, \quad (1.4)$$

где V_d – мертвый объем, реально складывается из объемов всех пустот в газовом тракте (дозатора, переходных соединений, колонок, детектора).

Объемную скорость газа-носителя чаще всего измеряют на выходе из колонки. Из-за сжимаемости газа-носителя при повышении давления объемная скорость неодинакова по длине колонки. В начале колонки она меньше, чем на выходе, поэтому для определения средней скорости в колонке вводится специальная поправка j ,



известная как коэффициент Мартина–Джеймса, учитывающая перепад давления:

$$j = \frac{3 (P_1 / P_0)^2 - 1}{2 (P_1 / P_0)^3 - 1}, \quad (1.5)$$

где P_1 – входное давление; P_0 – давление на выходе колонки.

Приведенный удерживаемый объем с поправкой на среднее давление называется *чистым объемом удерживания*:

$$V_N = V'_R j. \quad (1.6)$$

Чистый удерживаемый объем можно считать физико-химической константой, так как он не зависит от скорости газа-носителя при постоянной температуре и доли пустот в газовом тракте.

Чистый удерживаемый объем зависит от количества сорбента в колонке, поэтому для точных физико-химических измерений используют понятие *удельного объема удерживания* V_g^T . Величина V_g^T – это чистый объем удерживания, отнесенный к массе g сорбента в колонке или к площади s поверхности адсорбента при усредненном давлении в хроматографической колонке и температуре T_k колонки:

$$V_g^T = \frac{V'_R j}{g}, \quad V_g^T = \frac{V'_R j}{s}. \quad (1.7)$$

1.1.3. Относительные параметры удерживания

Все рассмотренные выше параметры удерживания зависят от случайных колебаний параметров хроматографирования, в частности расхода газа-носителя и температуры термостата колонки.

Относительные параметры удерживания определены так, что практически не зависят от случайных колебаний параметров хроматографирования.

При расчете относительного параметра удерживания (объема $V_{отн}$ или времени $t_{отн}$) берут отношение чистого объема удержи-



вания исследуемого вещества V_{N_b} к чистому объему удерживания стандартного вещества V_{N_c} или отношение приведенного времени удерживания t'_R к приведенному времени удерживания t'_{R_c} стандартного вещества:

$$V_{\text{отн}} = \frac{V_{N_b}}{V_{N_c}} \quad \text{или} \quad t_{\text{отн}} = \frac{t'_R}{t'_{R_c}}. \quad (1.8)$$

В качестве стандартного соединения используют n -алканы с параметрами удерживания, близкими к параметрам исследуемого вещества. В этом случае при случайных колебаниях расхода или температуры абсолютные параметры удерживания будут изменяться, а их отношения практически останутся постоянными.

В качестве относительного параметра широко используют индекс удерживания Ковача [1]:

$$I = 100 \left[\frac{\lg \frac{t'_R}{t'_n}}{\lg \frac{t'_{n+1}}{t'_n}} \right] + 100n, \quad (1.9)$$

где t'_n, t'_{n+1} – приведенные времена удерживания n -алканов (предельных углеводородов, гомологический ряд которых начинается с метана) с числом атомов углерода в молекуле n и $n + 1$; t'_R – приведенное время удерживания исследуемого соединения.

Индексы Ковача – безразмерные величины, используемые для идентификации неизвестных веществ при проведении качественного анализа.

Для характеристики удерживания вещества используют также **коэффициент емкости** K_e или фактор удерживания k , которые равны отношению приведенного времени удерживания к времени удерживания несорбируемого вещества:

$$K_e = \frac{t'_R}{t_0} = k. \quad (1.9a)$$



1.1.4. Параметры хроматографического пика

Выходной сигнал определяемого соединения имеет форму пика. Запись пика исследуемого соединения вместе с участками нулевой линии до и после пика называется **хроматограммой**. Нулевая, или базовая, линия – это участок, соответствующий нулевой концентрации анализируемого соединения.

Пик характеризуется:

- высотой – расстоянием от максимума пика до его основания (до нулевой линии);
- шириной у основания – отрезком основания пика, отсекаемым двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветви хроматографического пика;
- шириной на полувысоте;
- площадью, заключенной между пиком и его основанием.

Важным параметром пика является **коэффициент асимметрии**, который применяется для сравнения различных твердых носителей, адсорбентов и всей газовой системы хроматографа в целом. В идеальных условиях пик по форме близок к кривой Гаусса, т. е. симметричен. На практике пики по разным причинам в основном несимметричны. Асимметрия пиков является следствием ухудшения разделения и затрудняет количественную обработку.

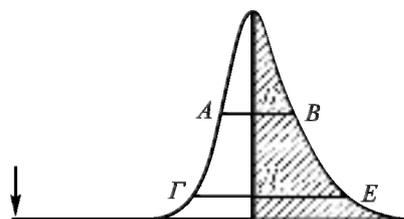


Рис. 1.4. Оценка асимметрии пиков

Асимметрию пиков оценивают на половине высоты (рис. 1.4) отношением отрезка BB к AB либо отношением отрезка DE к $ГД$ на $1/10$ высоты пика от основания. Более точная оценка будет, если пользоваться отношением площадей половин пика, т. е. отношением заштрихованной части пика к незаштрихованной (рис. 1.4).

1.2. Основные процессы в хроматографической колонке

В хроматографической колонке происходят одновременно два процесса: **разделение веществ и размывание пиков** разделяемых веществ. Разделение – полезный процесс. Размывание пиков приводит к ухудшению разделения. Разделение оценивается различием удерживаемых объемов ΔV_R (рис. 1.5). Чем больше эта разность, тем лучше разделение.

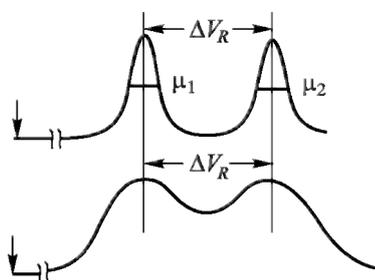


Рис. 1.5. Оценка разделительной способности хроматографической колонки, где по оси абсцисс – время

Однако при одном и том же значении ΔV_R в некоторых случаях полного разделения не достигается из-за большого размывания. При выборе оптимальных условий хроматографического разделения обычно стремятся к получению максимального значения ΔV_R и минимального значения ширины пика μ (рис. 1.5). Теория хроматографии сводится к исследованию и оптимизации этих величин.

В основе хроматографического разделения лежат прежде всего сорбционные процессы. Под **сорбцией** понимают процесс поглощения газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями. При этом поглощаемые вещества называют **сорбатами**, а поглотители – **сорбентами**. Если сорбат поглощается всем объемом сорбента, то процесс называется **абсорбцией**, а если он концентрируется на поверхности сорбента, то **адсорбцией**. Соответственно и сорбенты делятся на **абсорбенты** и **адсорбенты**. Чаще всего адсорбентами являются твердые тела с развитой поверхностью. В хроматографии широко применяют для этой цели силикагели, активные угли, молекулярные сита, пористые полимерные сорбенты. Жидкие поглотители (абсорбенты) в хроматографии обычно наносят на поверхность твердых материалов, которые называют твердыми носителями. В этом случае наряду с абсорбцией в жидком сорбенте, называемом в газовой хроматографии **неподвижной жидкой фазой (НЖФ)**, может происходить



адсорбция и на поверхности твердого носителя. Таким образом, в хроматографии применяют два основных вида сорбентов: твердые адсорбенты и неподвижные жидкие фазы, нанесенные на твердый носитель.

Если в замкнутый сосуд, содержащий некоторое количество сорбента, ввести сорбат (газ или пары) с исходной концентрацией C_0 , то можно будет наблюдать постепенное уменьшение этой концентрации за счет поглощения сорбата сорбентом. Уменьшение концентрации будет происходить до установления сорбционного равновесия, характеризуемого определенным соотношением между оставшейся концентрацией сорбата C и возникшей концентрацией сорбата на сорбенте C_c :

$$C_c = f(C).$$

При постоянной температуре эта функциональная зависимость называется **изотермой сорбции**.

В области низких концентраций, характерных для хроматографии, изотерма сорбции описывается линейным законом (законом Генри):

$$C_c = KC, \quad (1.96)$$

где K – коэффициент Генри.

Известно [2, с. 44], что

$$K = A \exp(Q/(RT)),$$

где A – константа; Q – теплота сорбции; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

В случае сорбента в виде НЖФ размерности C_c и C одинаковые, г/см³, и тогда K – безразмерная величина. При использовании адсорбентов – размерность C_c , мг/г, и тогда K становится размерной величиной.

Возможность разделения веществ определяется различием энергий межмолекулярного взаимодействия сорбат–сорбент и температурой.



Величина и характер размывания пиков зависят от формы изотермы сорбции, по которой различают *линейную* или *нелинейную* хроматографию.

В линейной хроматографии рассматривают процессы с **линейной изотермой сорбции**. В этом случае имеют место симметричные пики. Нелинейная хроматография соответствует процессам с нелинейной изотермой (выпуклой или вогнутой), и в этом случае пики несимметричны.

Для изучения процессов хроматографического размывания используют несколько подходов. Рассмотрим теорию теоретических тарелок и теорию скоростей (теорию эффективного коэффициента диффузии).

1.2.1. Теория теоретических тарелок

Представление о теоретической тарелке взято из теории дистилляции. В дистилляции разделение происходит на отдельных ступенях, на которых осуществляется равновесие между фазами. Каждая такая ступень называется теоретической тарелкой. По этой аналогии длину колонки, на которой достигается равновесие между двумя фазами (подвижной и неподвижной), условно называют высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ).

Впервые в хроматографию теория тарелок введена Мартином и Сингом [1, с. 35]. Хотя представление о теоретических тарелках в хроматографии носит формальный характер, теория тарелок позволяет описывать движение вдоль колонки области максимальной концентрации разделяемых веществ, экспериментально оценивать ширину пика и эффективность (степень размывания) хроматографической колонки.

Согласно теории тарелок **вся колонка состоит из ряда равновесных зон, т. е. теоретических тарелок**. Время удерживания пропорционально числу теоретических тарелок N :

$$t_R = bN, \quad (1.10)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Ширина пика μ связана с N следующим соотношением:

$$\mu \approx b4\sqrt{N}. \quad (1.11)$$



Из этих соотношений следует, что число теоретических тарелок легко определить из хроматограммы, для чего достаточно измерить время удерживания и ширину пика:

$$N = 16(t_R / \mu)^2. \quad (1.12)$$

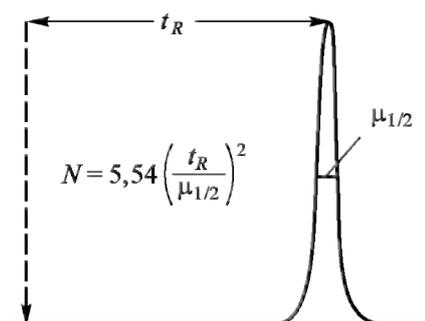


Рис. 1.6. Определение числа теоретических тарелок (N) по параметрам пика:

t_R – время удерживания вещества;
 $\mu_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты

Ширину пика в этом случае измеряют в основании пика.

На практике наибольшее применение нашла формула

$$N \approx 5,54(t_R / \mu_{1/2})^2, \quad (1.13)$$

где $\mu_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты (рис. 1.6).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке H (ВЭТТ), определяется отношением длины колонки L к N :

$$H = L / N. \quad (1.14)$$

ВЭТТ имеет размерность длины и часто измеряется в миллиметрах.

1.2.2. Теория скоростей в хроматографическом размывании

Можно выделить три вида размывания, т. е. увеличения ширины пиков разделенных веществ.

1. **Размывание, связанное с различной скоростью** движения по слою сорбента полос разделенных веществ с разными концентрациями, т. е. за счет нелинейной сорбции.

2. **Диффузионные размывания** (за счет диффузии и ряда процессов в колонке, которые характеризуются некоторыми эквивалентными коэффициентами диффузии; в эту группу входят вихревая диффузия, динамическое размывание, стеночный эффект).

3. **Кинетические размывания**, связанные со скоростью внешнего и внутреннего массообмена.



В теории скоростей допускается, что эти виды размываний происходят независимо друг от друга, т. е. они аддитивны. В связи с этим вводится понятие эффективного коэффициента диффузии, которым характеризуется сумма всех видов размываний.

Размывание, связанное с нелинейной сорбцией (с различной скоростью движения по слою сорбента полос разделяемых веществ с разными концентрациями), наблюдается в том случае, когда концентрации соответствуют нелинейному участку изотермы сорбции. При этом допускается, что равновесие между сорбатом и сорбентом устанавливается мгновенно, а кинетическое и диффузионное размывания отсутствуют. Нужно определить зависимость скорости перемещения полос (зон) u_c сорбируемых веществ разной концентрации c от параметров опыта:

$$u_c = (\partial x / \partial t)_c, \quad (1.15)$$

где x – координата вдоль колонки.

В общем случае нелинейной изотермы сорбции для некоторой температуры T [2, с. 14]

$$u_c = u / (da / dc)_T, \quad (1.16)$$

где u – линейная скорость газа-носителя; a равна ранее введенной C_c ; c равна ранее введенной C .

При линейной изотерме сорбции, когда коэффициент Генри K , равный отношению величины a к c ($K = a/c$), постоянен (не зависит от концентрации), размывание, связанное с нелинейностью сорбции, отсутствует:

$$u_c = \frac{u}{K} = \frac{u}{a/c}. \quad (1.17)$$

В этом случае для идеальной равновесной хроматографии (когда равновесие между сорбатом и сорбентом устанавливается мгновенно) начальная ширина и форма полосы должны сохраниться. При наличии еще и диффузионного размывания полоса будет расширяться симметрично в обе стороны, и на выходе колонки фиксируется симметричный пик (рис. 1.7, а).

В случае нелинейной изотермы сорбции коэффициент Генри меняется с изменением концентрации.

Для выпуклой изотермы (изотермы Лэнгмюра) с повышением концентрации коэффициент Генри уменьшается, а скорость про-



движения зон с большими концентрациями возрастает. Это приведет к искажению формы пика. На выходе из колонки полоса регистрируется в виде пика с крутым передним фронтом и растянутым задним (рис. 1.7, б).

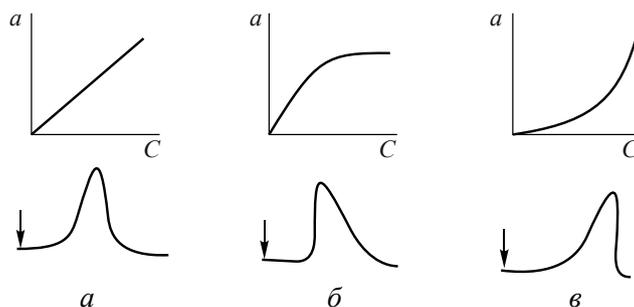


Рис. 1.7. Размывание полос для различных типов изотермы сорбции

Выпуклая изотерма типична для адсорбента с энергетически неоднородной поверхностью, на которой имеются адсорбционные центры разной активности.

При адсорбции молекулы в первую очередь занимают самые активные участки поверхности, затем – менее активные. На менее активных центрах молекулы меньше задерживаются, и, следовательно, скорость их продвижения по слою сорбента будет выше.

Для вогнутой изотермы, наоборот, с повышением концентрации коэффициент Генри увеличивается, а скорость продвижения зон с большими концентрациями будет уменьшаться. В результате будет растянутым передний фронт и резким задний (рис. 1.7, в).

Вогнутая изотерма возникает при адсорбции сильнополярных веществ на неполярной поверхности.

При небольших концентрациях происходит взаимодействие сорбат–сорбент. Когда происходит насыщение сорбента, возникает взаимодействие сорбат–сорбат. Поэтому зоны с большей концентрацией двигаются по слою сорбента с меньшей скоростью.

Время удерживания для линейной изотермы сорбции не зависит от концентрации дозируемой пробы (до перегрузки). В случае нелинейных изотерм сорбции время удерживания с увеличением концентрации вещества в пробе будет либо уменьшаться, либо возрастать в зависимости от вида изотермы (рис. 1.7).



Несимметричные пики затрудняют количественные анализы, так как площадь несимметричного пика сложным образом меняется в зависимости от концентрации. Поэтому нужно подбирать такие сорбенты и условия хроматографирования, чтобы исключить нелинейную сорбцию. Повышением температуры разделения можно увеличить линейный диапазон изотермы сорбции.

Диффузионные размывания

Молекулярная диффузия. Размывание за счет коэффициента диффузии D . Для хроматографических колонок небольшого диаметра диффузионное размывание рассматривают в основном только вдоль колонки, размывание в других направлениях ограничено стенками колонки, поэтому часто используют термин «продольная диффузия». Тогда согласно второму закону Фика (открыт немецким физиологом А. Фиком в 1855 г.) для скорости изменения концентрации сорбата в газе-носителе вдоль колонки без сорбента [1, с. 38] можно записать:

$$dc / dt = D(\partial^2 c / \partial x^2). \quad (1.18)$$

Одно из решений этого уравнения (при допущении, что начальная ширина полосы значительно же конечной) приводит к кривой Гаусса (нормальному распределению):

$$c = c_{\max} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.19)$$

где c – концентрация на расстоянии x от максимума; c_{\max} – концентрация в максимуме полосы; t – продолжительность размывания.

Выражение для кривой Гаусса записывается с учетом стандартного отклонения σ , равного

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= 2Dt, \\ c &= c_{\max} e^{-x^2/(2\sigma^2)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

(выражение $\sigma^2 = 2Dt$ называется уравнением диффузии Эйнштейна для случая одной степени свободы, из которого следует, что дисперсия кривой распределения пропорциональна времени, т. е. это распределение со временем расплывается в пространстве).



Нормальное распределение (1.20), представлено на рис. 1.8.

Удобно измерять ширину нормального распределения в единицах стандартного отклонения: оно имеет ширину 2σ на высоте $0,607h$, 4σ – на высоте $0,134h$.

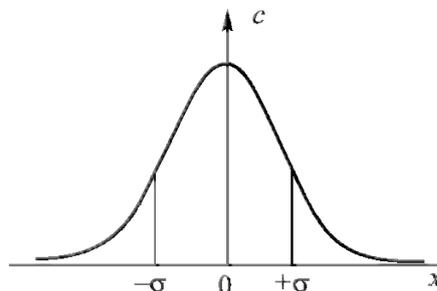


Рис. 1.8. Вид кривой распределения Гаусса

Уравнение для кривой Гаусса (1.20) справедливо для пустой колонки, наличие сорбента в колонке изменяет эффективный коэффициент диффузии в газовой фазе. Каждая молекула лишь часть времени проводит в газовой фазе. В основном она находится в сорбированном состоянии. Поэтому коэффициент «продольной диффузии» надо уменьшить на величину, пропорциональную отношению общего времени нахождения в колонке к времени нахождения в газовой фазе. Время нахождения в газовой фазе (t_0) пропорционально доле свободного сечения (χ). На основании этого предположения Я.И. Яшиным [1, с. 40] было получено выражение (1.21) для «ширины» объемной полосы μ (разделенного вещества) на хроматограмме (т. е. в газовой фазе):

$$\mu = 4KS\sqrt{D\chi L / u}, \quad (1.21)$$

где K – коэффициент Генри; S – площадь сечения колонки; D – коэффициент диффузии; L – длина колонки; χ – доля свободного сечения колонки; u – линейная скорость газа-носителя; μ – равно объему газа-носителя, который вымывает (выносит) из колонки полосу разделенного вещества.

Из выражения (1.21) следует:

- с увеличением сечения колонки будет увеличиваться μ , т. е. увеличиваться размывание;
- чем больше коэффициент Генри и чем лучше вещество сорбируется, тем шире полоса и больше размывание;
- с повышением температуры коэффициент Генри уменьшается, поэтому размывание уменьшается.

Диффузию в колонках, заполненных зернистым сорбентом, описывают также коэффициентом молекулярной диффузии D_M [2, с. 27]:

$$D_M = \gamma D,$$

где γ – средний коэффициент извилистости пути потока газа-носителя.

Вихревая диффузия. В насадочной колонке, заполненной зёрнами сорбента, наблюдается еще специальное размывание, не совсем точно названное вихревой диффузией. Это размывание связано с неоднородностью зёрен насадки (рис. 1.9). Общий поток газа-носителя в колонке распределяется по сечению на разные по величине микропотоки между зёрнами. Это приводит к дополнительному размыванию полосы.

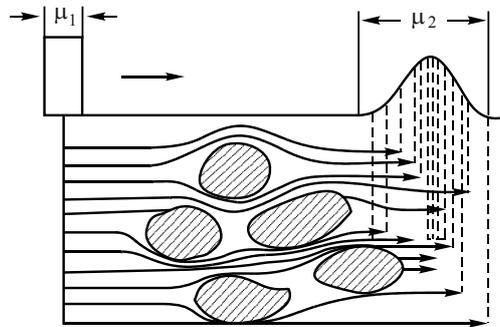


Рис. 1.9. Размывание за счет вихревой диффузии:

μ_1 и μ_2 – ширина полосы (в сантиметрах) разделяемых веществ на входе и выходе колонки соответственно

Для определения вклада вихревой диффузии (процесса, аналогичного диффузии) используют уравнение диффузии Эйнштейна:

$$\sigma^2 = 2Dt.$$

Согласно этому уравнению всякое диффузионное размывание можно представить как результат блужданий (отклонений от прямого пути), совершаемых молекулами:

$$D = \frac{1}{2} \lambda^2 / \tau, \quad (1.22)$$

где λ – расстояние блуждания (у нас σ); τ – время блуждания.



При вихревой диффузии величина блуждания пропорциональна диаметру зерна (d_3):

$$\lambda \approx k_v d_3. \quad (1.23)$$

Время блуждания определяется отношением величины блуждания к линейной скорости потока (u):

$$\tau = \lambda / u. \quad (1.24)$$

Подставляя эти выражения в соотношение (1.22), получим

$$D_{\text{вихр}} \approx k_v u d_3, \quad (1.25)$$

где $D_{\text{вихр}}$ – коэффициент вихревой диффузии.

Вихревая диффузия пропорциональна диаметру зерна. Чем больше d_3 , тем больший вклад в размывание вносит вихревая диффузия.

Динамическое размывание может быть в незаполненных, в частности капиллярных, колонках, поскольку в центре капилляра скорость газа больше, чем у стенок (рис. 1.10, а).

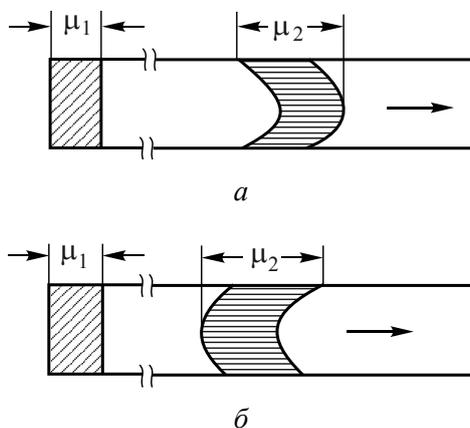


Рис. 1.10. Профиль скоростей потока по сечению колонки в случае динамического размывания (а) и большого вклада стеночного эффекта (б)



Время блуждания молекул в этом случае равно

$$\tau = r^2 / D, \quad (1.26)$$

где r – радиус капилляра.

Величина блуждания пропорциональна времени блуждания и линейной скорости в капилляре:

$$\lambda \sim \tau u. \quad (1.27)$$

Подставляя полученные величины в выражение (1.22), имеем

$$D_{\text{дин}} \approx r^2 u^2 / D, \quad (1.28)$$

где $D_{\text{дин}}$ – коэффициент динамической диффузии.

Динамическое размывание в капиллярных трубках пропорционально квадрату радиуса трубки. Оно значительно снижено в капиллярных колонках с диаметром капилляров в пределах 0,02...0,04 мм.

Стеночный эффект. Плотность набивки около стенок всегда меньше, а доля пустот больше, особенно при использовании зерен крупного размера. Стенка мешает более плотной набивке. Это приводит к тому, что скорость газа-носителя около стенок больше, чем в центре колонки (см. рис. 1.10, б). В связи с этим появляется дополнительное размывание.

Воспользовавшись соотношением Эйнштейна, Голей установил [1, с. 42; 8]:

$$D_{\text{ст}} \approx (pd_3)^2 u^2 / (8D), \quad (1.29)$$

где $D_{\text{ст}}$ – коэффициент диффузии за счет стеночного эффекта; p – постоянная, равная отношению доли пустоты единичного объема около стенки к доле пустоты такого же объема в центре; d_3 – диаметр зерен; u – линейная скорость; D – коэффициент диффузии.

Стеночный эффект может вносить большой вклад, когда диаметр колонок значительно больше ВЭТТ. В аналитических колонках небольшого диаметра 2...4 мм стеночным эффектом пренебрегают.



Кинетическое размывание за счет задержки массообмена при движении пробы.

Задержка *при сорбции* приводит к замедлению продвижения компонента в газовой фазе вперед, т. е. к размыванию переднего фронта полос, а задержка *при десорбции* приводит к размыванию заднего фронта.

В кинетике сорбции используется кинетический коэффициент β , имеющий размерность, обратную времени.

Величина $1/\beta$ – характеристическое время, в течение которого происходит поглощение единицей объема сорбента количества вещества, находящегося в 1 см^3 газовой фазы.

Если вновь воспользуемся соотношением Эйнштейна, то характеристическое время будет равно времени блуждания. Благодаря наличию потока, молекула за это время продвигается на величину u/β , следовательно, величина блуждания равна $\lambda = u/\beta$. Тогда с учетом (1.22) следует:

$$D_{\text{кин}} \approx u^2 / \beta. \quad (1.30)$$

Кинетика адсорбции определяется скоростью переноса вещества. Сам акт физической адсорбции происходит мгновенно. Существенную роль играет процесс переноса вещества от газа к поверхности – это внешний массообмен (внешняя диффузия) и от поверхности во внутрь зерна сорбента – это внутренний массообмен (внутренняя диффузия). Уточнение величины $D_{\text{кин}}$ связано с учетом этих явлений. Это уточнение приводит к выражению для $D_{\text{кин}}$ [1]:

$$D_{\text{кин}} = \left[\frac{u^2 K^2}{2(1+K)^2} \right] \left[\frac{d_3^{(3/2)}}{u^{(1/2)} D^{(1/2)}} + \frac{d_{\text{ж}}^2}{D_{\text{ж}} K} \right]. \quad (1.31)$$

Для расчета общей ширины полосы (с учетом размывания) вводят понятие эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$ как суммы всех видов диффузии без учета малых размываний динамического и за счет стеночного эффекта:

$$D_{\text{эф}} = D_{\text{м}} + D_{\text{вихр}} + D_{\text{кин}}, \quad (1.32)$$



где D_M – коэффициент молекулярной диффузии:

$$D_M = D\gamma.$$

Подставляя в (1.32) выражения (1.25) и (1.31), получим

$$D_{\text{эф}} = \gamma D + k_B u d_3 + \frac{K^2 d_3^{(3/2)} u^{(3/2)}}{2(1+K)^2 D^{1/2}} + \frac{[K / (2(1+K)^2)] d_{\text{ж}}^2 u^2}{D_{\text{ж}}}. \quad (1.33)$$

Связь эффективного коэффициента диффузии с высотой H , эквивалентной теоретической тарелке. Формула (1.33) громоздкая, но эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эф}}$ непосредственно связан с высотой, эквивалентной теоретической тарелке, которую легко определить из реальной хроматограммы.

Если за величину блуждания молекул принять длину колонки, на которой устанавливается динамическое равновесие между подвижной и неподвижной фазой, т. е. высоту теоретической тарелки, то получим

$$\lambda = H, \quad (1.34)$$

тогда время блуждания будет

$$\tau = H / u. \quad (1.35)$$

Если за основу возьмем выражение (1.22) для связи эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$ с блужданием, то получим

$$D_{\text{эф}} = \frac{1}{2} H u, \quad H = 2 D_{\text{эф}} / u. \quad (1.36)$$

Уравнения зависимостей H от скорости газа-носителя. Подставляя выражения для D_M , $D_{\text{вихр}}$ и $D_{\text{кин}}$ в уравнение (1.36), получим с соответствующими преобразованиями для H

$$H = \frac{2 D_{\text{эф}}}{u} = 2 k_B d_3 + \frac{2 \gamma D}{u} + \frac{K^2}{(1+K)^2} \frac{d_{\text{ж}}^{3/2}}{D^{1/2}} u^{1/2} + \frac{K}{(1+K)^2} \frac{d_{\text{ж}}^2}{D_{\text{ж}}} u. \quad (1.37)$$



В более простом виде это выражение запишем как

$$H = A + B/u + C_1 u^{1/2} + C_2 u. \quad (1.38)$$

Величина A определяет вклад вихревой диффузии; B – молекулярной диффузии; C_1 и C_2 – соответственно вклады внешней и внутренней (в НЖФ) диффузии в общее размывание.

Существует более простое уравнение Ван-Деемтера без учета внешней диффузии [1, с. 45]:

$$H = A + B/u + Cu, \quad (1.39)$$

где $A = 2k_B d_3$, $B = 2\gamma D$ и $C = 2Kd_{ж}^2 / (3(1 + K)^2 D_{ж})$ обозначают практически те же процессы размывания, что и в уравнении (1.38).

Теоретически точно подсчитать различные величины этого уравнения не представляется возможным. Однако их можно определить графически по экспериментальной зависимости H от линейной скорости (рис. 1.11). На рисунке показано, как можно оценить различные члены уравнения (1.39). Из графика же можно определить область оптимальных скоростей газа-носителя, при которых наблюдается наибольшая эффективность колонки (минимальное значение H).

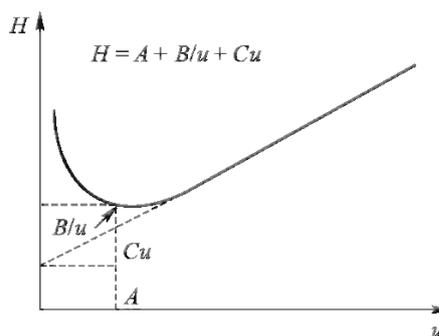


Рис. 1.11. Определение констант уравнения Ван-Деемтера из зависимости H от u

При $u < u_{\text{опт}}$ размывание будет возрастать за счет *сильного* вклада молекулярной диффузии в величину ВЭТТ.

При $u > u_{\text{опт}}$ размывание будет также возрастать, но за счет задержки массообмена (*кинетическое размывание*).

Средние оптимальные линейные скорости газа-носителя: в насадочных колонках 2...5 см/с, в капиллярных 10...15 см/с.



1.3. Понятие о степени разделения, эффективности и селективности

1.3.1. Критерии разделения

Существует много различных критериев разделения. Приведем некоторые из них.

В случае линейной изотермы хроматограмма определяется тремя параметрами: удерживаемым объемом (V_R), определяющим положение максимума пика, концентрацией в максимуме (c_{\max}) и параметром σ , определяющим форму выходной кривой в соответствии с уравнением

$$c = c_{\max} e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}}. \quad (1.40)$$

С величиной σ связана линейная ширина полосы μ' разделенного вещества в колонке:

$$\mu' = 2\sqrt{2} \cdot \sigma. \quad (1.41)$$

Степень разделения двух соседних пиков на хроматограмме определяется разностью удерживаемых объемов (ΔV_R) и объемной шириной пиков (μ), равной произведению объемной скорости F_T газа-носителя на ширину пиков по времени.

При полном разделении пиков эти величины можно легко определить из хроматограммы.

Критерий разделения R (полного разделения) записывается следующим образом (рис. 1.12):

$$R \approx \frac{2\Delta V_R}{\mu_1 + \mu_2}. \quad (1.42)$$

Здесь ширины пиков μ_1 и μ_2 имеют размерность объема полос разделяемых веществ в газе-носителе на выходе из колонки.

Если определять R по хроматограмме, то $R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b1} + w_{b2}}$, где t_{R1} и t_{R2} – время удерживания веществ 1 и 2; w_{b1} и w_{b2} – ширины

по времени пиков у основания. Связь между ширинами объемными μ и временными (по хроматограмме): $\mu = w_b F_r$.

Увеличивать разрешение можно за счет увеличения разности удерживаемых объемов ΔV_R и за счет сужения пиков.

Если за ширину пиков взять их основания, образованные касательными к точкам перегиба, то полное разделение будет наблюдаться при

$$\Delta V_R = (\mu_1 + \mu_2)/2,$$

т. е. при $R = 1$.

Если пики имеют вид кривой Гаусса, то разделение можно считать полным при $R \geq 1$ – это наиболее распространенный критерий разделения.

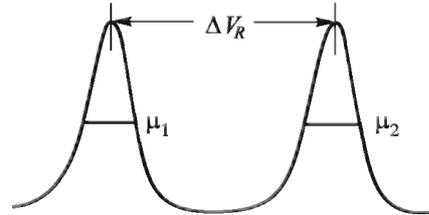


Рис. 1.12. Оценка критериев разделения для полного разделения по хроматограммам

1.3.2. Связь критериев разделения с параметрами опыта

Выразим критерий разделения R (1.42) через параметры опыта [1, с. 49].

Известно, что

$$V_R \approx KSL, \quad (1.43)$$

где K – коэффициент Генри; S – площадь сечения колонки; L – длина колонки.

В этом случае

$$\Delta V_R = SL\Delta K, \quad (1.44)$$

где ΔK – разность коэффициентов Генри разделяемых соседних компонентов.

Для ширины полосы μ воспользуемся ранее приведенным выражением (1.21).

Подставляя выражения (1.21) и (1.44) в уравнение (1.42) и учитывая коэффициентом $D_{эф}$ все виды размывания пиков, получим

$$R = \Delta K / (4K) \sqrt{Lu / D_{эф}}, \quad (1.45)$$



где K равно $(K_1 + K_2)/2$, т. е. среднему значению K , где K_1 и K_2 – коэффициенты Генри разделяемых соседних компонентов.

Эффективность разделения веществ колонкой характеризуется числом теоретических тарелок N (1.13).

Селективность разделения K_c в газовой хроматографии принято оценивать соотношением

$$K_c = (K_2 - K_1) / (K_2 + K_1). \quad (1.46)$$

Предположив, что для двух соседних пиков абсолютные значения коэффициентов Генри близки, можно записать уравнение (1.45) следующим образом:

$$R \approx 1/2(K_2 - K_1) / (K_2 + K_1) \sqrt{Lu / D_{эф}} \approx 1/2K_c \sqrt{Lu / D_{эф}}. \quad (1.47)$$

Введя соотношение $H = 2D_{эф} / u$ в выражение под корнем, получим

$$R \approx (1/2)K_c \sqrt{2L/H} \approx \sqrt{2} (K_c \sqrt{L/H}) / 2 \approx \sqrt{2} (K_c \sqrt{N}) / 2. \quad (1.48)$$

Это уравнение непосредственно связывает **критерий разделения R** , оценивающий степень разделения или разделительную способность колонки, с **селективностью (K_c)** и **эффективностью (N)** колонки (эффективность колонки здесь выражена числом теоретических тарелок).

Из уравнения (1.48) можно определить выражение для минимальной длины слоя (минимальной длины колонки, необходимой для полного разделения):

$$L_{\min} = (2R^2 / K_c^2) H. \quad (1.49)$$

При $R = 1$ (условие полного разделения)

$$L_{\min} = (2 / K_c^2) H. \quad (1.50)$$



1.4. Влияние температуры на хроматографическое разделение

Сорбируемость веществ сильно зависит от температуры, поэтому изменение температуры позволяет в широких пределах изменять время удерживания.

1.4.1. Зависимость удерживаемых объемов от температуры

Удерживаемый объем пропорционален коэффициенту Генри:

$V_R \sim KSL$, где S – сечение колонки; L – длина колонки.

Известно [1, с. 52], что

$$K \approx Ae^{Q/(RT)}, \quad (1.51)$$

где A – константа; Q – теплота сорбции; R – газовая постоянная; T – температура, К.

Включив это соотношение в уравнение (1.43), можно записать:

$$V_R \approx SLAe^{Q/(RT)}, \quad V_R \approx B'e^{Q/(RT)}. \quad (1.52)$$

Таким образом, удерживаемый объем связан с температурой экспоненциальной зависимостью.

Возьмем десятичный логарифм (1.52), в результате получим

$$\lg V_R = B'' + 0,43Q/(RT). \quad (1.53)$$

Графические зависимости $\lg V_R$ от обратной температуры ($1/T$) – прямые линии, тангенс угла наклона которых равен

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = 0,43Q/R.$$

Следовательно, из наклона прямой температурной зависимости удерживаемого объема можно определить теплоту сорбции.



В качестве **одной из мер селективности** можно принять разность коэффициентов Генри или разность удерживаемых объемов:

$$V_R \approx KSL, \quad \Delta V_R \approx \Delta KSL. \quad (1.54)$$

Так как $K \approx Ae^{Q/(RT)}$, то при допущении, что A близки для обоих компонентов, получим

$$\Delta K \sim K\Delta Q / (RT). \quad (1.55)$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (1.45), получим

$$R \approx \Delta Q / (RT) \sqrt{Lu / D_{\text{эф}}}. \quad (1.56)$$

В этом случае, сравнивая (1.56) с (1.47), примем:

$$K_c \approx \Delta Q / (RT), \quad (1.57)$$

Следовательно, **селективность разделения определяется разностью теплот сорбции**. Физически это объясняется тем, что именно теплотой (энергией) сорбции определяется время одного акта адсорбции (τ'):

$$\tau' = \tau_0 e^{Q/(RT)}, \quad (1.58)$$

где τ_0 – период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности.

Величина τ_0 непосредственно связана с периодом колебаний молекул на поверхности адсорбента и равна $10^{-12} \dots 10^{-14}$ с.

Из уравнения (1.58) следует, что при постоянном значении Q время адсорбции τ' будет сильно зависеть от температуры. С повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекулы и возрастает вероятность отрыва сорбированной молекулы от поверхности.



1.4.2. Хроматографическое разделение с программированием температуры колонки во времени

Повышение температуры колонки по определенной программе в процессе хроматографического разделения предложено в 1952 г. Программирование температуры – это повышение температуры колонки во времени с определенной скоростью. Метод используют для сокращения времени разделения компонентов, температуры кипения которых сильно различаются (рис. 1.13).

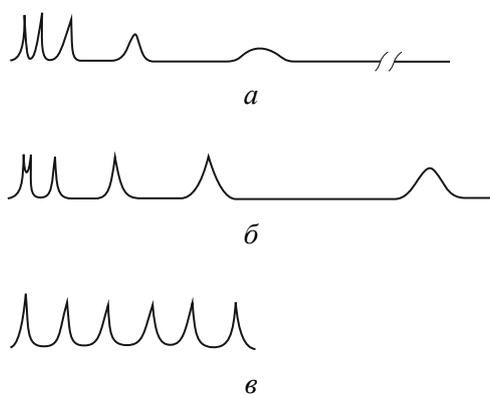
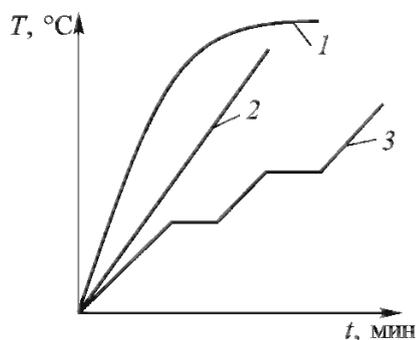


Рис. 1.13. Хроматограммы смеси компонентов с широким диапазоном температур кипения:

a – при низкой постоянной температуре колонки (полное разделение, но очень длительное время разделения и сильное размывание последних пиков); *б* – при высоких температурах колонки (время разделения сокращается, но первые компоненты не разделяются); *в* – в режиме программирования температуры (полное и быстрое разделение, пики узкие)

При программировании температура повышается по определенному закону: баллистическому, линейному, линейно-ступенчатому или любому другому (рис. 1.14).

С ростом температуры уменьшаются коэффициенты Генри и, следовательно, уменьшаются удерживаемые объемы; ширина полосы



разделенных веществ в газовой фазе также уменьшается, т. е. эффективность колонки возрастает.

Рис. 1.14. Программирование температуры колонки баллистическое (1), линейное (2) и линейно-ступенчатое (3)

1.5. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение

1.5.1. Выбор оптимального режима разделения в зависимости от характера аналитической задачи

Можно выделить две крайние аналитические задачи [1, с. 62]. Первая – за ограниченное время получить полное разделение (определенное значение R) – это экспрессная хроматография. Во второй задаче время не ограничено и нужно добиться наилучшего разделения.

Первая задача типична для аналитического контроля в промышленности. Рассмотрим ее.

Ранее было установлено (1.48):

$$R \approx (\sqrt{2}/2)(K_c \sqrt{L/H}). \quad (1.59)$$

При переходе от длины слоя к времени разделения

$$t = L/u_c, \quad u_c = u/K, \quad t = LK/u, \quad L = ut/K \quad (1.60)$$

получим

$$R \approx \frac{\sqrt{2}}{2} K_c \sqrt{\frac{ut}{KH}} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} K_c \sqrt{\frac{t}{K(A/u + B/u^2 + C)}}. \quad (1.61)$$

Здесь учтено, что из (1.39) отношение H/u равно:

$$H/u = A/u + B/u^2 + C.$$

Уменьшение времени разделения, как правило, связано с повышением скорости газа-носителя. Следовательно, при больших значениях u можно записать:

$$R \approx (\sqrt{2}/2)(K_c \sqrt{t/KC}). \quad (1.62)$$

Для экспрессности требуется применение сорбентов с быстрым массообменом (малое значение коэффициента C).

Отметим, что экспрессность достигается за счет ухудшения разделения, так как $R \sim \sqrt{t}$.

1.5.2. Влияние природы сорбента на степень разделения

Сорбент определяет различие параметров удерживания, в частности ΔV_R .

Степень разделения прямо пропорциональна критерию селективности:

$$R \sim K_c \sim \Delta K / K. \quad (1.63)$$

Степень разделения пропорциональна разности коэффициентов Генри, но обратно пропорциональна их абсолютному значению. Задача оптимизации в этом случае сводится к следующему: нужно



подобрать такой сорбент, чтобы при **максимальном различии коэффициентов Генри** их абсолютные значения были минимальными, так как с увеличением абсолютного значения коэффициента Генри увеличивается ширина полосы на хроматограмме.

Различие же коэффициентов Генри сводится, как следует из (1.51), к различию теплот (энергий) сорбции, которые определяются межмолекулярными взаимодействиями.

Глава 2

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В газожидкостной хроматографии (ГЖХ) разделение происходит за счет различной сорбируемости компонентов смеси в пленке жидкой фазы на твердом носителе.

Метод ГЖХ впервые был предложен Джеймсом и Мартином в 1952 г.

В настоящее время метод ГЖХ наиболее часто используемый, особенно при проведении рутинных анализов, так как применение жидких фаз имеет ряд преимуществ.

Преимущества ГЖХ:

– возможно разделение смесей соединений как летучих, так и малолетучих;

– на жидких фазах изотерма абсорбции линейна при легкодостижимых рабочих условиях в широком диапазоне концентраций, что приводит к симметрии ГХ пиков;

– существует большое разнообразие жидких фаз по физико-химическим характеристикам и селективности;

– количество жидкой фазы на носителе можно легко изменять, чтобы получить другие удерживаемые объемы и емкость колонки;

– наличие жидких фаз высокой степени чистоты, параметры удерживания на которых воспроизводимы.

Недостатки ГЖХ связаны с летучестью и нестабильностью жидких фаз.



2.1. Основные требования к жидким неподвижным фазам

Неподвижные фазы должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая селективность, достаточная для разделения компонентов анализируемой смеси за приемлемое время;
- малая летучесть при рабочих температурах. Испаряемость фазы в процессе анализа приводит к уменьшению удерживаемых объемов компонентов пробы, что затрудняет количественные измерения. Летучесть также может искажать отклик высокочувствительного детектора. Считается, что давление насыщенного пара жидкой фазы должно быть менее 10^{-6} мм рт. ст. Этому требованию лучше всего соответствуют полимерные силиконовые фазы;
- химическая инертность и термическая стабильность. Она не должна вызывать полимеризацию, конденсацию и другие химические превращения компонентов пробы. Термическая стабильность жидкой фазы определяет верхнюю температуру ее применения, которая зависит и от природы твердого носителя, и от количества нанесенной жидкой фазы;
- низкая вязкость при рабочей температуре, что увеличивает скорость внутреннего массообмена;
- хорошая смачиваемость поверхности носителя или стенки колонки для обеспечения однородности пленки;
- растворимость неподвижной фазы в растворителях для удобства приготовления колонок.

2.2. Межмолекулярные взаимодействия, определяющие удерживание соединений в газожидкостной хроматографии

Удерживание в ГЖХ определяется природой взаимодействия сорбат–сорбент. Основные взаимодействия, влияющие на растворимость сорбата в жидкой фазе, следующие:

- межмолекулярные взаимодействия (дисперсионные, индукционные и ориентационные);
- донорно-акцепторные взаимодействия;



- водородная связь;
- слабое комплексообразование.

Дисперсионное взаимодействие – взаимодействие между неполярными молекулами [1, с. 89]. На основании квантово-механических представлений дисперсионное взаимодействие возникает между кратковременными диполями, возникающими в неполярных молекулах в очень малые промежутки времени, порядка 10^{-6} с (среднее время одного акта сорбции). Такие мгновенные дипольные моменты малы, и они постоянно меняются по величине и направлению.

Величина дипольного момента определяется произведением значения заряда на расстояние между зарядами.

Порядок величины энергии дисперсионного взаимодействия определяется уравнением

$$E_{\text{дис}} \sim -\alpha_1 \alpha_2 \varphi_1 \varphi_2 / r^6 / (\varphi_1 + \varphi_2), \quad (2.1)$$

где α_1 и α_2 – поляризуемости взаимодействующих молекул; φ_1 и φ_2 – потенциалы ионизации взаимодействующих молекул; r – расстояние между центрами кратковременных диполей.

Дисперсионное взаимодействие наиболее распространено и не зависит от температуры.

Индукционные взаимодействия [1, с. 89] возникают между полярными и неполярными молекулами.

За счет зарядов молекулы, имеющей постоянный дипольный момент, в неполярной молекуле наводится индуцированный диполь при ее приближении к полярной молекуле. Взаимодействие диполей приводит к притяжению.

Порядок величины энергии индукционного взаимодействия описывается уравнением

$$E_{\text{инд}} \sim \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6}, \quad (2.2)$$

где α_1 и α_2 – также поляризуемости взаимодействующих молекул; μ_1 и μ_2 – дипольные моменты (постоянный и индуцированный).

Это взаимодействие слабое и уменьшается с ростом температуры. В газовой хроматографии вклад индукционного взаимодействия в удерживаемые объемы невелик, он не превышает 5...10 %.

Ориентационное взаимодействие [1, с. 88; 9] возникает между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами.

Порядок величины энергии ориентационного взаимодействия определяется следующим уравнением:

$$E_{\text{ор}} \sim -2/3(\mu_1^2 \times \mu_2^2 / r^6) / (kT), \quad (2.3)$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты молекул; r – расстояние между центрами диполей; k – константа Больцмана; T – температура, К.

Видно, что ориентационное взаимодействие зависит от температуры, с повышением которой оно уменьшается. Это связано с тем, что с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул, и ориентация молекул затрудняется. Поэтому при разделении полярных молекул на полярных сорбентах удерживание соединений в значительной степени будет определяться вкладом ориентационного взаимодействия, влияние которого сильно уменьшается с ростом температуры.

Водородная связь. В газовой хроматографии большое значение имеет водородная связь [1, с. 90; 9], которая возникает при взаимодействии протонизированного ковалентно-связанного атома водорода, например водорода гидроксильной (-ОН) или аминогруппы (-NHR) органической молекулы, с атомом, имеющим электроотрицательный характер (О, N и др.) и обладающим неподеленной электронной парой. Энергия водородной связи обычно находится в пределах 20...40 кДж/моль.

Водородная связь возникает только при определенной ориентации взаимодействующих атомов, поэтому она так же, как и ориентационное взаимодействие, зависит от температуры.

Вклад водородной связи в удерживание некоторых молекул так сильно уменьшается с температурой, что наблюдается изменение порядка выхода соединений смеси с повышением температуры колонки.

Водородная связь вносит большой вклад в удерживание спиртов, эфиров, аминов и кислот на некоторых сорбентах.



2.3. Классификация жидких фаз

В газовой хроматографии описано применение более тысячи различных жидких фаз. Согласно современным взглядам все фазы **по видам межмолекулярных взаимодействий** условно делят на семь типов [1]: неполярные, слабополярные, полярные, полярные (полиспирты), специфические, фазы с сильным геометрическим фактором, хиральные жидкие фазы. Первые три типа фаз приведены в таблице.

Классификация жидких фаз

№ п/п	Тип жидких фаз	Основные виды межмолекулярных взаимодействий, влияющих на удерживание	Название жидких фаз
1	Неполярные	Дисперсионные, индукционные	Сквалан Апиезоны L, M, N и др. Аполан-87 Полиметилсилоксаны Полиметилоктилсилоксаны Полифторметилсилоксаны
2	Слабополярные	Дисперсионные, ориентационные, индукционные	Эфиры Полиэфиры Полиэтиленгликоли 20 М и 40 М и др.
3	Полярные	Ориентационные, дисперсионные, индукционные	Полиэтиленгликоль-100 Полицианопропилсилоксаны Полицианопропилфенилсилоксаны N,N,N',N'-тетраakis (2-гидроксипропил) этилендиамин

1. **Неполярные фазы** представлены в основном диметилполисилоксанами (торговые названия типа SE-30, OV-1 и др.). Эти фазы используют в основном для разделения неполярных и слабополярных веществ.

2. **Слабополярные фазы** имеют в составе молекулы со слабополярными функциональными группами (эфирные группы, двойные связи ароматических соединений и др.): дидецилфталат, полиэтиленгликоль-адипат и др.



Эти фазы можно использовать для разделения как неполярных, так и полярных веществ.

3. Полярные фазы имеют в составе молекулы, которые содержат сильно полярные функциональные группы. Они представлены, например, гексаметилфосфорамидом, диметилсульфофаном и др.

Полярные фазы используют для селективного разделения смесей слабополярных и сильнополярных компонентов.

4. Полярные (полиспирты) – жидкие фазы, молекулы которых способны образовывать сильные водородные связи с молекулами разделяемых веществ (глицерин и др.).

5. Специфические жидкие фазы, разделение на которых происходит за счет слабого комплексообразования (гликоли, насыщенные нитратом серебра, и др.).

6. Жидкокристаллические фазы, разделение на которых происходит за счет геометрического фактора, это фазы на основе жидких кристаллов.

7. Хиральные жидкие фазы – для разделения оптических изомеров, обязательно содержат молекулы с оптически активным атомом (обычно углеродом).

Жидкие фазы также классифицируют по максимально допустимой рабочей температуре колонки (МДРТ).

В последние годы в качестве высокотемпературных жидких фаз широко используются силиконовые полимеры, например полидиметилсилоксан (торговое название SE-30, OV-1 и др.). МДРТ для них колеблется от 200 до 350...380 °С. Используют их для разделения растворителей, пестицидов, фармацевтических препаратов и других органических веществ, особенно в капиллярной хроматографии.

Характеристики всех семи типов фаз приведены в работе [1].

2.4. Понятие селективности жидких фаз в ГЖХ

В ГЖХ селективность разделения принято оценивать наряду с критерием селективности K_c (1.46) и фактором разделения α , равным отношению приведенных времен удерживания или отношению приведенных объемов удерживания, или отношению факторов удерживания разделяемых веществ:

$$\alpha = t'_{R2} / t'_{R1} = V'_{R2} / V'_{R1} = k_2 / k_1.$$



Селективность неподвижной жидкой фазы должна оцениваться по конкретным соединениям. Жидкая фаза может быть селективна к определенным классам соединений и менее селективна к другим.

Существуют обширные таблицы значений *приращений удельных удерживаемых объемов* ΔV_g для разных фаз на разные функциональные группы разделяемых веществ относительно алканов (углеводородов ряда метана) с одним и тем же числом атомов углерода в молекуле [1, с. 92]. По таблицам можно выбрать наиболее селективную фазу для различных классов соединений.

2.5. Элементы технологии изготовления насадочных колонок для ГЖХ

2.5.1. Твердые носители для жидких фаз

В насадочных колонках для ГЖХ твердый носитель в виде зерен должен только удерживать жидкую неподвижную фазу в виде однородной пленки, поверхность твердого носителя не должна взаимодействовать с молекулами анализируемых веществ. Для выполнения этой роли твердый носитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) твердый носитель не должен содержать микропор;
- 2) удельная поверхность должна быть небольшой (от 0,05 до 3 м²/г);
- 3) поверхность должна быть химически инертной;
- 4) носитель должен быть термостабилен до 400 °С и более;
- 5) его зерна должны быть механически прочны, желательна сферической формы.

До сих пор еще не создан такой идеальный носитель, который удовлетворял бы всем этим требованиям.

Диатомитовые твердые носители. Это преимущественно природные диатомитовые минералы с малой удельной поверхностью и макропористой структурой. Скелет всех диатомитов состоит в основном из гидратированного аморфного кремнезема. Размеры макропор диатомитов в большинстве случаев составляют около 1 мкм. Все твердые носители на основе диатомитов подразделяют на два типа.

К первому типу относятся твердые носители, приготовленные из природного диатомита, предварительно размолотого, отсеянного и



прокаленного при 900 °С. Носители этого типа имеют розовый цвет из-за присутствия в диатомите оксидов железа. Для них характерны:

- большая удельная поверхность,
- каталитическая активность,
- поры размером от 0,4 до 2 мкм.

Примеры носителей этого типа: хромосорб *P*, диатопорт *P* и др.

К второму типу относятся твердые носители, приготовленные путем спекания природного диатомита со специальными флюсами (например, карбонатом натрия) и прокаливания при температуре выше 900 °С. При спекании с щелочными флюсами оксиды железа переходят в бесцветные (или белые) соответствующие соли, поэтому все носители этого типа имеют белый цвет.

Характеристики твердых носителей второго типа:

– удельная поверхность, как правило, меньше, чем у носителей первого типа;

– не обладают каталитической активностью;

– более широкие поры – от 8 до 9 мкм.

Примеры носителей второго типа: хромосорб *W*, диатопорт *W* и др.

Наилучшими носителями являются хромосорбы *W* и *G* (фирмы «Джонс Мэнвилл»), отечественные Сферохромы.

Стеклянные шарики. На непористые стеклянные шарики можно нанести однородную пленку жидкой фазы, что позволяет повысить эффективность разделения на них. В отличие от диатомитовых носителей стеклянные шарики обладают малой адсорбционной и каталитической активностью. Из-за малой удельной поверхности стеклянных шариков (около 0,01 м²/г) на них можно нанести только небольшие количества жидкой фазы.

Максимальное количество жидкой фазы зависит от диаметра шариков, поверхностного натяжения и плотности жидкой фазы и изменяется в пределах 0,05...2 % от массы твердого носителя. На колонках с таким сорбентом легко достигается высота теоретической тарелки 0,5 мм. Такая высокая эффективность не уменьшается с повышением линейной скорости газа-носителя, так как массообмен в тонкой и однородной пленке жидкой фазы происходит быстро.

В качестве твердого носителя в газожидкостной хроматографии могут быть использованы макропористые силикагели и графитированные сажи, окись алюминия, полиэтилен и др.



2.5.2. Нанесение жидких фаз на твердые носители

Это одна из ответственных операций при изготовлении колонок, определяющая в целом их эффективность, которая сильно зависит от однородности распределения жидкой фазы на поверхности твердого носителя. Однородность зависит от способа нанесения жидкой фазы.

В настоящее время имеется широкий перечень промышленно выпускаемых колонок. Как правило, методика газохроматографического анализа конкретных смесей на самодельных колонках содержит способ приготовления колонок, в том числе способ нанесения жидкой фазы. Наиболее распространен подход, в котором раствор жидкой фазы определенной концентрации непрерывно медленно фильтруется через неподвижный слой зерен твердого носителя. В этом случае зерна твердого носителя не подвергаются механическому перемешиванию, концентрация жидкой фазы одинакова во всем объеме твердого носителя.

При медленном прохождении раствора происходит адсорбция молекул жидкой фазы на поверхности твердого носителя практически в равновесных условиях. Количество адсорбированной жидкой фазы на твердом носителе будет зависеть в основном от концентрации раствора. Изменением концентрации раствора можно изменять количество жидкой фазы, наносимой на твердый носитель. Сорбенты, приготовленные таким способом, обычно имеют высокую эффективность. Недостаток этого способа – большой расход жидкой фазы.

2.5.3. Химическая прививка (иммобилизация) жидких фаз

Иммобилизацию жидких фаз к внутренней поверхности выполняют с целью повышения стабильности эксплуатационных характеристик колонок.

Для прививки жидких фаз, в основном полисилоксанов, используют несколько способов [1]:

- термическую иммобилизацию силаносодержащих полисилоксанов,
- поперечную сшивку, инициируемую свободными радикалами либо гамма-облучением.



Для термической прививки деактивированная поверхность зерен колонки покрывается пленкой силаносодержащего полимера. Затем колонку нагревают до 300...370 °С в течение 5...15 ч в потоке газа-носителя. Термически индуцированные реакции связывают полимер с поверхностью зерен и способствуют поперечной сшивке полимерных цепей.

Второй способ иммобилизации жидких фаз – сшивка за счет радикалов, образующихся при термическом распаде органических перекисей или при использовании γ -облучения. В этом случае сшивка происходит через связи углерод–углерод.

Основные преимущества иммобилизованных сорбентов:

1) высокая термическая стабильность до максимально допустимой температуры (до разрыва химических связей); при этом фоновый ток детектора практически не растет. Это значительно расширяет диапазон рабочих температур;

2) повышенная устойчивость к растворителям: при загрязнении колонки высококипящими соединениями ее можно отмыть некоторыми растворителями;

3) возможность приготовления устойчивых толстых пленок НЖФ на поверхности твердых сорбентов: 5...8 мкм или более.

Глава 3

ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Летучесть и нестабильность жидких фаз для некоторых типов анализа газов, невозможность разделения легких углеводородов типа метана, этана обусловили развитие твердых неподвижных фаз для газохроматографических колонок [1, с. 128]. Хроматография в этом случае называется газoadсорбционной.

Роль твердой неподвижной фазы в газoadсорбционной хроматографии (ГАХ) выполняют частицы адсорбента. Процесс разделения в ГАХ определяется равновесием между адсорбцией и десорбцией.

ГАХ используется:

- для качественного и количественного анализа смесей газообразных и летучих веществ;
- физико-химических исследований поверхностных свойств твердых веществ;
- определения термодинамических и кинетических параметров изотерм адсорбции, энергии и энтропии адсорбции, а также коэффициентов диффузии.

3.1. Основные соотношения

Вследствие статистического и динамического характера адсорбционного равновесия для его описания можно применить закон Больцмана:

$$\frac{n_a}{n_g} = e^{E/(kT)}, \quad (3.1)$$



где n_a и n_g – число частиц в адсорбционном слое и в газовой фазе соответственно; E – энергия адсорбции; k – постоянная Больцмана.

Отношение концентраций компонента в неподвижной фазе (адсорбционном слое) и подвижной газовой фазе выражается адсорбционной константой Генри:

$$K_H = \frac{C_{\text{неподв}}}{C_{\text{подвиж}}}. \quad (3.2)$$

В соответствии с основными соотношениями, рассмотренными ранее, константа Генри пропорциональна удерживаемому объему. Исходя из этого можно сделать два вывода, важных для практического применения газoadсорбционной хроматографии:

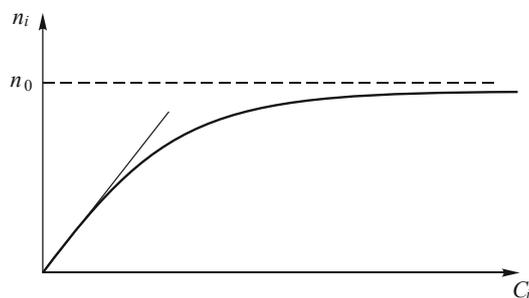
а) логарифм удерживаемого объема пропорционален энергии взаимодействия (адсорбции) и обратно пропорционален абсолютной температуре;

б) так как необходимым условием газохроматографического разделения является быстрое и обратимое установление фазового равновесия, то обычно газохроматографический процесс базируется только на физической адсорбции (а не хемосорбции), при которой адсорбированные молекулы сохраняют свои индивидуальные свойства. При хемосорбции вследствие значительной энергии взаимодействия с адсорбентом десорбция молекул сильно замедлена.

Для описания монослойной адсорбции на энергетически однородной поверхности применяется изотерма Ленгмюра (см. ниже рисунок), выведенная на основе кинетической модели адсорбции.

При очень малых равновесных давлениях, т. е. малом заполнении поверхности, уравнение (3.2) переходит в так называемое уравнение Генри, в соответствии с которым количество адсорбированного i -го компонента n_i линейно зависит от его концентрации в газовой фазе C_i :

$$n_i = KC_i. \quad (3.3)$$



Типичная форма изотермы Ленгмюра

Линейная область изотермы адсорбции очень мала и еще более сокращается с увеличением температуры кипения адсорбирующегося вещества.

Так как изгиб изотермы адсорбции вызывает асимметрию пиков, а также появление зависимости времени удерживания от количества пробы, то методом ГАХ можно анализировать лишь очень малые пробы (с малым содержанием вещества в пробе).

По этой причине очень важна большая площадь поверхности сорбента, которая определяет емкость колонки по количеству пробы.

3.2. Классификация разделяемых веществ и сорбентов

Упрощенно сорбенты можно разделить на два типа: неспецифические и специфические. Неспецифические, в основном с дисперсионным взаимодействием, универсальны. Это взаимодействие проявляется между любыми молекулами.

Специфические же, в основном с ориентационным взаимодействием, определяются особенностями локального распределения электронной плотности во взаимодействующих молекулах. Эти особенности связаны с локальным концентрированием отрицательного и положительного зарядов на отдельных связях или звеньях взаимодействующих молекул.

Водородная связь – частный случай таких специфических взаимодействий.

В соответствии с различным характером распределения электронной плотности на периферии связей и звеньев молекул анали-



зируемых веществ все молекулы веществ подразделяют на следующие четыре группы: *A*, *B*, *C* и *D*.

Молекулы группы *A*. Это молекулы со сферически симметричной электронной оболочкой, как у благородных (инертных) газов. Такие молекулы инертны и взаимодействуют с другими молекулами только неспецифично в результате проявления универсальных дисперсионных сил, связанных с согласованным движением электронов во взаимодействующих молекулах. К этой группе молекул следует отнести также и молекулы насыщенных углеводородов, где между атомами углерода имеются только σ -связи.

Молекулы группы *B*. Это молекулы с сосредоточенным на периферии отдельных их звеньев отрицательным зарядом; молекулы с π -электронными связями **ненасыщенных и ароматических углеводородов**, содержащие гетероатомы кислорода, азота, серы со свободными электронными парами.

В отличие от молекул группы *A* эти молекулы способны к специфическому взаимодействию с сосредоточенным на периферии других молекул или поверхностей положительным зарядом: например, они способны к образованию водородной связи с гидроксильными группами и аминогруппами.

Молекулы группы *C*. Это молекулы, обладающие локально сконцентрированным положительным зарядом в звеньях малых размеров в том случае, если соответствующий избыток электронной плотности рассредоточен на соседних звеньях молекулы.

К таким молекулам относятся молекулы многих металлоорганических соединений. С молекулами группы *A* такие молекулы взаимодействуют неспецифично.

Молекулы группы *D*. Это молекулы, обладающие соседними звеньями малого размера, в одном из которых сконцентрирован положительный заряд, а на периферии другого – электронная плотность, например молекулы с функциональными группами OH, NH₂ и NH. Сюда относятся молекулы воды, спиртов, первичных и вторичных аминов. Молекулы этой группы взаимодействуют с молекулами группы *A* неспецифично и могут взаимодействовать специфически как с молекулами групп *B* и *C*, так и друг с другом.

Неспецифическое взаимодействие проявляется во всех случаях. Специфическое молекулярное взаимодействие проявляется как дополнительное к неспецифичному и только в тех случаях, когда



молекулы взаимодействующих партнеров относятся к группам *B*, *C* и *D*.

Поверхности адсорбентов удобно рассмотреть с этой же точки зрения как соответствующих партнеров межмолекулярного взаимодействия. По этому признаку адсорбенты можно подразделить на несколько основных типов.

I тип – неспецифические адсорбенты. Поверхность таких адсорбентов не несет ни функциональных групп, ни обменных ионов. Они взаимодействуют в основном неспецифически с молекулами всех четырех выделенных выше групп. К ним относятся: графитированная сажа, насыщенные углеводороды (например полиэтилен).

II тип – специфические адсорбенты. На поверхности адсорбентов этого типа сосредоточены положительные заряды. Эти адсорбенты взаимодействуют специфически с молекулами групп *B* и *D*. Примером таких адсорбентов являются цеолиты, в которых положительный заряд сосредоточен в обменных катионах, а отрицательный распределен по внутренним связям больших комплексных анионов цеолитного каркаса.

3.3. Основные адсорбенты

Силикагели. Силикагели получают, в частности, при реакции растворимых силикатов (жидкого стекла) с минеральными кислотами [1, с. 150].

Для применения в хроматографии поверхность силикагелей в целях получения макропористой поверхности модифицируют одновременным действием высоких температур и водяного пара. Макропористые силикагели применяют для разделения низкокипящих и высококипящих соединений. Применяют силикагели с диаметром пор порядка 20...250 нм и площадью поверхности 25...250 м²/г. Пример промышленного образца – силохром С-80.

Оксид алюминия [1, с. 186]. Получают его прокаливанием соответствующего гидроксида алюминия. Оксид алюминия существует в нескольких кристаллических формах. В хроматографии используется кубическая форма γ -Al₂O₃. Удельная поверхность товарных образцов оксидов алюминия составляет 170...300 м²/г.



Для высокотемпературных разделений используют оксиды алюминия, на поверхность которых отложены различные неорганические соли и щелочи. На таких адсорбентах **прекрасно разделяются углеводороды** с числом атомов углерода до 36 при сравнительно невысоких температурах, однако широкому практическому распространению данного метода мешает сильная зависимость результатов от влаги в пробе и газе-носителе. Безводные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень селективно удерживают непредельные и ароматические углеводороды.

Цеолиты (молекулярные сита) [1, с. 188]. Цеолиты из-за своей уникальной геометрической структуры обладают ярко выраженной избирательной адсорбцией. Они широко используются для очистки и осушки в промышленности и лабораторной практике, а также для разделения газовых и жидких сред, в частности и в газовой хроматографии.

Цеолиты встречаются в виде минералов в природе. В настоящее время освоено производство различных типов синтетических цеолитов, называемых иногда молекулярными ситами, с различной структурой кристаллов и химического состава.

Благодаря однородным размерам пор они адсорбируют **только те молекулы**, которые могут проникнуть в эти поры.

В связи с тем, что в узких порах происходит наложение силовых полей, цеолиты обладают высокой адсорбционной способностью даже при повышенных температурах.

Так как остов пористых кристаллов цеолитов несет обменные катионы, они обладают большим сродством* к молекулам с периферическим сосредоточением электронной плотности в отдельных связях (т. е. молекулами, имеющими π -связи, свободные электронные пары у атомов кислорода и азота). На этом основано применение цеолитов для очистки и осушки различных газов во

* **Сродство** – способность объектов, например молекул, связываться с элементарными частицами, например с электроном, – сродство к электрону, и с другими молекулами – сродство к другим молекулам.

Сродство характеризуется энергией сродства, которая выделяется (положительное сродство) или поглощается (отрицательное сродство) при возникновении связи объектов, измеряется в килоджоулях (кДж) или электронвольтах (эВ).



многих областях промышленности и техники, а также в газовой хроматографии.

В газовой хроматографии цеолиты в основном используют для разделения и анализа низкокипящих газов. Присутствие воды и двуокиси углерода сильно влияет на удерживаемые объемы на цеолитах. Поэтому для стабильной работы колонки с цеолитами необходимо тщательно удалять влагу и CO_2 из анализируемого газа и газа-носителя.

Углеродные адсорбенты [1, с. 201]. Углеродные адсорбенты широко применяются в газовой хроматографии для разделения самых разнообразных смесей от благородных (инертных) и постоянных газов (азот, кислород, водород, окись углерода, а также углекислый газ) до высокомолекулярных соединений. Углеродные адсорбенты используют как в насадочных, так и капиллярных колонках. Кроме того, углеродные адсорбенты достаточно часто применяют для концентрирования микропримесей из газовых и жидких проб.

Существуют, по крайней мере, четыре аллотропные модификации углерода: карбин, графит, алмаз и фуллерены.

Графит и алмаз бывают как природными, так и синтетически. Фуллерены и карбин получены только синтетически.

Следует отметить нанотрубки, которые в качестве углеродных адсорбентов впервые были получены в 1991 г. Они представляют собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость.

Пористые полимеры

Эти адсорбенты различных типов прочно вошли в практику газовой хроматографии, особенно для анализа газов, водных смесей, смесей спиртов, кислот, аминов и других высокополярных соединений. Один из распространенных пористых полимеров – тенакс.

Тенакс – синтезированный сорбент, химическое название поли-(2,6-дифенил-п-фениленоксид). Удельная поверхность около $20 \text{ м}^2/\text{г}$, устойчив до температуры $375 \text{ }^\circ\text{C}$. Является сорбентом со слабым специфическим взаимодействием с разделяемыми компонентами, считается неполярным.



Хроматографические свойства тенакса:

- малое время удерживания благодаря низкой удельной поверхности;
- отсутствие необратимого адсорбционного взаимодействия с полярными соединениями;
- устойчивость по отношению к кислороду и воде.

Тенакс-ГС пригоден для разделения полярных соединений, например, спиртов, амидов, фенолов и др. В основном он применяется в качестве концентраторов для обогащения проб.

Глава 4

КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод капиллярной хроматографии, разработанный Голеем в 1956–1957 гг., является одним из наиболее выдающихся открытий в газовой хроматографии. Капиллярная хроматография явилась результатом теоретических исследований работы насадочных колонок. Голей, исследовавший размывания в насадочных колонках, рассматривал их как пучок капиллярных трубок с внутренним диаметром капилляра, близким к размеру частиц носителя. После экспериментальной проверки обнаружилось значительное расхождение теоретических и экспериментальных результатов. Голей проверил размывание пробы в длинном пустом капилляре и обнаружил полное соответствие теоретических расчетов с экспериментальными результатами. После этих экспериментов, естественно, напрашивалась следующая мысль: почему бы в качестве хроматографической колонки не использовать капилляр, на внутреннюю поверхность которого нанесена жидкая фаза? Таким образом была открыта капиллярная хроматография [Голей М.В. Успехи и достижения газовой хроматографии / пер. с англ.; под ред. Н.М. Туркельтауба, М.И. Яновского и Е.П. Фесенко. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – С. 33–40].

В настоящее время капиллярная хроматография – наиболее широко распространенный метод в газовой хроматографии, с применением которого связано более 70 % ГХ анализов. Самая высокая разделительная способность колонок достигнута в капиллярном режиме в основном за счет высокой эффективности. Потребителям доступны колонки с эффективностью несколько сот тысяч и даже миллионов теоретических тарелок. На подобных капиллярных колонках разделяется до 400...500 и более компонентов при одном вводе пробы.



Капиллярная хроматография реализуется в двух вариантах: газожидкостном и газоадсорбционном. В газожидкостном варианте применяют колонки с нанесенной на внутреннюю поверхность пленкой неподвижной жидкой фазы, а в газоадсорбционном – слой адсорбента. На практике используется главным образом газожидкостный вариант капиллярной хроматографии. Однако сейчас созданы и газоадсорбционные капиллярные колонки со слоями пористых полимеров, оксида алюминия, силикагеля, углерода и цеолитов. Такие колонки высокоселективны, а поэтому обладают более высокой разделительной способностью по сравнению с газожидкостными колонками.

Сначала в качестве хроматографической колонки использовали металлические капилляры, а с 1960 г., когда Дести описал простое устройство для вытягивания стеклянных капилляров в лабораторных условиях, стали применять стеклянные капиллярные колонки [1, с. 281]. Позднее для этих целей стали использовать кварцевые капиллярные колонки (КК), которые в основном и применяются в настоящее время в аналитической практике. Причина этого – инертность поверхности кварца и отсутствие ионов металлов на ней (в отличие от металла или стекла).

В настоящее время в зависимости от диаметра капилляра капиллярные колонки условно можно разделить на пять типов, которые приведены в табл. 4.1, где указаны некоторые их характеристики.

Таблица 4.1

Теоретическая эффективность капиллярных колонок различного диаметра

Внутренний диаметр колонки, мм	Число теоретических тарелок (т.т.) на 1 м длины колонки	Длина колонки, эквивалентная 100 000 т.т., м
0,53	1800	56
0,32	3400	29
0,25	4500	22
0,10	11 000	9
0,05	21 000	5



Применяемые на практике в газовой хроматографии КК обычно имеют внутренний диаметр 0,2...0,32 мм. Все большее распространение получают капиллярные колонки большего диаметра, а именно 0,32...0,53 мм, дозирование в которые существенно упрощается, что способствует повышению точности количественных измерений. Эти колонки весьма эффективны (в т.т.) и могут заменить насадочные. Важным достоинством обладают КК с толстыми пленками жидкой фазы. Они позволяют проводить анализ в 5...6 раз быстрее, чем при работе с насадочными колонками в сопоставимых условиях.

С целью высокоэффективных и более скоростных разделений применяют капилляры меньших диаметров (0,05...0,1 мм), однако массовое применение таких капиллярных колонок затруднено ввиду сложности количественного дозирования и детектирования малых проб.

В зависимости от типа сорбционного слоя капиллярные колонки разделяют на четыре большие группы (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Классификация капиллярных колонок

Тип колонок	Толщина пленки сорбента, мкм	Особенности колонок
WCOT (Wall-coated open tubular)	0,01...1	Внутренняя поверхность капиллярных колонок покрыта пленкой жидкой фазы
SCOT (Support-coated open tubular)	0,5...5	Внутренняя поверхность колонок покрыта твердым носителем и на него нанесена жидкая фаза
PLOT (Porous-layer open tubular)	5...20	На внутреннюю поверхность колонок нанесен слой адсорбента
CLOT (Carbon layer open tubular)	10...20	На внутреннюю поверхность капиллярных колонок нанесен слой углеродного адсорбента



подавляющее большинство разделений проводят на капиллярных колонках, покрытых жидкой пленкой неподвижной фазы (WCOT). Существовавшие ранее проблемы с ограничением срока службы таких колонок из-за уноса жидкой фазы и сложности регенерации в случае загрязнения в настоящее время преодолены путем использования полимерных силиконовых неподвижных фаз, которые после нанесения подвергаются дополнительной межмолекулярной сшивке. Полученные полимерные пленки очень термостойки (до 400 °С), практически не подвержены уносу и допускают промывку колонок в случае загрязнения органическими растворителями.

Адсорбционные капиллярные колонки, как правило, обладают большей селективностью, чем капиллярные колонки с жидкой фазой. Их используют для анализа различных газовых смесей (в том числе перманентных (постоянных) газов), разделения структурных изомеров и смесей веществ с широким диапазоном температур кипения и т. д.

4.1. Теория эффективности капиллярных колонок

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), полый капиллярной колонки (H), описывается уравнением Голея–Гиддингса:

$$H = \frac{2D}{u} jf + \frac{1+6k+11k^2}{96(1+k)^2} \frac{d^2 u}{D} \frac{f}{j} + \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_{\text{ж}}^2 u}{D_{\text{ж}}}, \quad (4.1)$$

где u – средняя линейная скорость газа-носителя; k – фактор удерживания компонента; D и $D_{\text{ж}}$ – коэффициенты диффузии компонента в подвижной и неподвижной фазах соответственно; d – внутренний диаметр капилляра; $d_{\text{ж}}$ – толщина пленки неподвижной жидкой фазы; f – коэффициент, равный

$$f = \frac{9(P^4 - 1)(P^2 - 1)}{8(P^3 - 1)^2}, \quad (4.2)$$



где P – отношение выходного давления к входному; j – коэффициент Мартина–Джеймса (1.5).

Первый член уравнения (4.1) описывает вклад в величину ВЭТТ диффузии в газовой фазе, второй – вклад сопротивления массопереносу в газовой фазе, а третий – добавку за счет сопротивления массопереносу в неподвижной фазе. Уравнением (4.1) описывается *гиперболическая зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы с локальным минимумом при оптимальной скорости*.

При допущении, что пленка НЖФ тонкая, из уравнения Голя–Гиддингса (4.1) можно получить следующие выражения для минимальной ВЭТТ H_{\min} и оптимальной линейной скорости газа-носителя u_{opt} :

$$H_{\min} = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{3(1+k)^2}} \quad (4.3)$$

и

$$u_{\text{opt}} = \frac{2jD}{d} \sqrt{\frac{48(1+k)^2}{1+6k+11k^2}}. \quad (4.4)$$

Следует отметить, оптимальная ВЭТТ $\approx d$, что позволяет легко оценить предельную эффективность капиллярной колонки, зная ее внутренний диаметр.

Из уравнений (4.3) и (4.4) следует, что увеличение эффективности колонки (уменьшение величины H_{\min}) происходит по мере уменьшения диаметра капилляра, а для ускорения ГХ-разделения желательно увеличение коэффициента диффузии аналита в газе-носителе (D). Кроме того, оптимальная скорость газа-носителя пропорциональна параметру j , который уменьшается с ростом перепада давлений на колонке (рис. 4.1).

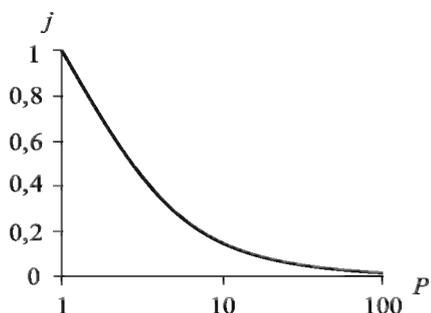


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента Мартина–Джеймса j от P

На рис. 4.2 представлены сравнительные зависимости ВЭТТ по бензолу ($k = 2$) для колонки $10 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$ от скорости газа-носителя: воздуха, гелия и водорода. Вязкости воздуха и гелия сравнимы, и различие в зависимостях H от u обусловлено разными коэффициентами диффузии бензола D в газах (D для гелия выше). Коэффициенты диффузии

для бензола в гелии и водороде также сравнимы, и разница зависимостей вызвана различием в вязкости газов, что приводит к различиям значений j для данной линейной скорости. Согласно уравнению (4.3) минимум ВЭТТ не зависит от природы газа-носителя, что также видно из рис. 4.2. Отметим, что характер кривых (зависимости H от u) совпадает с аналогичными кривыми, полученными для насадочных колонок (см. рис. 1.11).

Комбинация малого D и большой вязкости (малого j) приводит к малой величине u_{opt} для воздуха относительно других газов. Для водорода u_{opt} больше, чем для гелия, однако разница небольшая.

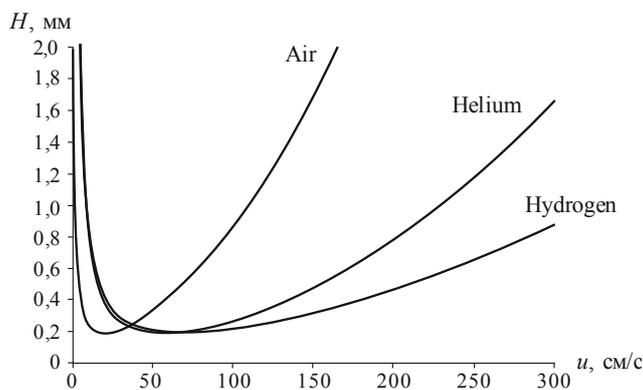


Рис. 4.2. Расчетные зависимости ВЭТТ по бензолу при 50 °C от скорости газа-носителя (воздуха, гелия, водорода) при использовании колонки $10 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$



На рис. 4.3 изображено семейство кривых, отражающих зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя, для колонок, отличающихся внутренним диаметром. Видно, что минимальное значение ВЭТТ уменьшается, а $u_{\text{опт}}$ увеличивается с уменьшением диаметра капилляра, поэтому для быстрого разделения предпочтительны колонки с малым диаметром капилляров.

H_{min} не зависит от сжимаемости газа, и уменьшение H_{min} пропорционально диаметру колонки. Смещение $u_{\text{опт}}$ к большим значениям с уменьшением диаметра колонки изменяется в соответствии с j ; это смещение уменьшается для более длинных колонок, которым требуется более высокое входное давление (меньшее j). Увеличение ВЭТТ с ростом u происходит быстрее для колонок с меньшим диаметром по той же причине. Поэтому для быстрого разделения предпочтительны относительно короткие колонки (большее значение j) небольшого диаметра (большее значение $u_{\text{опт}}$) с использованием водорода в качестве газа-носителя.

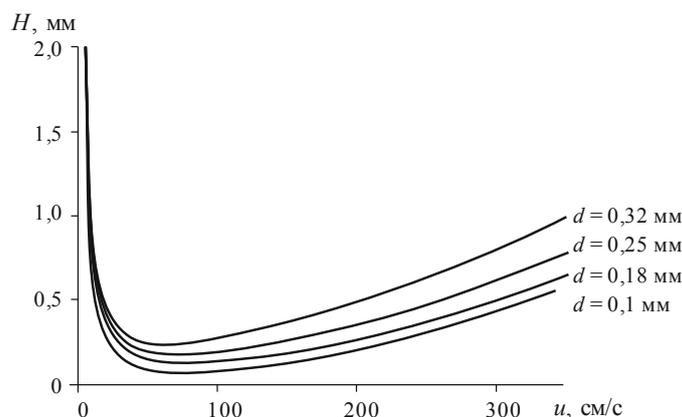


Рис. 4.3. Расчетные зависимости ВЭТТ для вещества с $k = 2$, $D = 0,4 \text{ см}^2/\text{с}$ от скорости газа-носителя водорода при использовании колонки длиной 10 м и диаметрами 0,32; 0,25; 0,18 и 0,1 мм

При высоких линейных скоростях газа-носителя более короткие колонки могут иметь эффективность, не сильно отличающуюся от эффективности более длинных колонок. Это объясняется эффектом сжимаемости газа.

Уменьшение j , вызванное увеличением входного давления для длинных колонок, также приводит к смещению u_{opt} к более низким значениям (рис. 4.4).

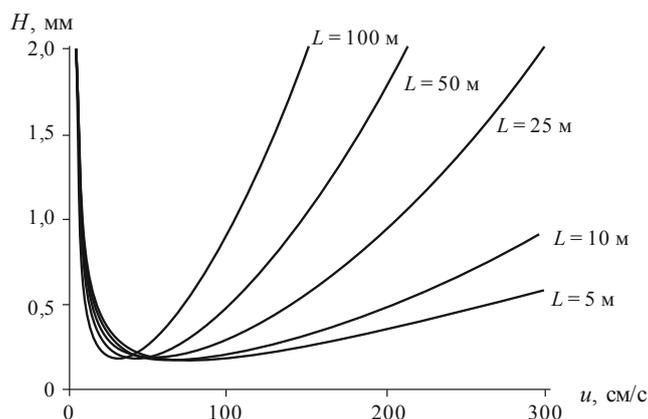


Рис. 4.4. Расчетные зависимости ВЭТГ для вещества с $k = 2$, $D = 0,4 \text{ см}^2/\text{с}$ от скорости газаносителя (водород) при использовании колонок диаметром 0,2 мм и длиной 5, 10, 25, 50, 100 м

Преимущество при работе с пониженным выходным давлением уменьшается с уменьшением диаметра колонки, и для колонки диаметром 0,1 мм оно незначительное, как видно из рис. 4.5. Таким образом, использование пониженного выходного давления наиболее целесообразно при быстрых разделениях на относительно коротких капиллярных колонках увеличенного диаметра. Однако следует отметить, что достигаемая разделительная способность при этом невелика.

Кратко коснемся еще одного вопроса, а именно влияния толщины пленки неподвижной фазы на селективность, эффективность и степень разделения капиллярной колонки. Оптимальная толщина пленки жидкой фазы по этим критериям определяется конкретной аналитической задачей, но применение толстых пленок, как правило, позволяет значительно увеличить разделительную способность капиллярных колонок. Это связано с повышением коэффициентов распределения анализируемых веществ между неподвижной и подвижной фазами в условиях равновесия в зависимости от роста толщины пленки, что приводит к небольшому увеличению степени разделения соседних хроматографических пиков.

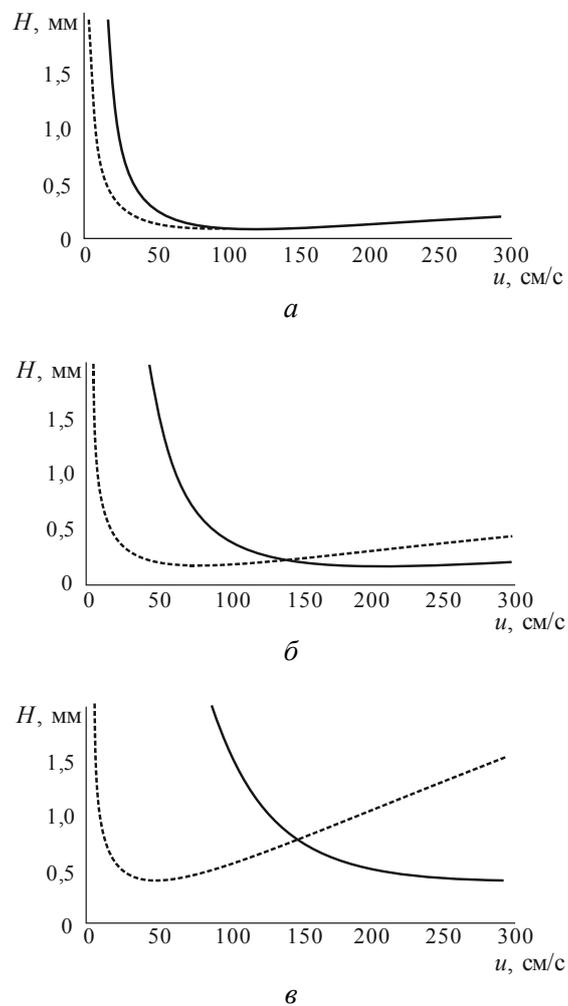


Рис. 4.5. Расчетные зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя (водород) по веществу с $k = 2$, $D = 0,4 \text{ см}^2/\text{с}$ при использовании колонок длиной 5 м и диаметрами 0,1 мм (а); 0,25 мм (б) и 0,53 мм (в) при значении выходного давления 1 атм (точечная линия) и 0,01 атм (сплошная линия)

4.2. Технология изготовления капиллярных колонок

Включает три основные стадии:

- дезактивацию поверхности;
- нанесение неподвижной жидкой фазы (НЖФ);
- иммобилизацию неподвижной жидкой фазы – закрепление на поверхности капилляра.

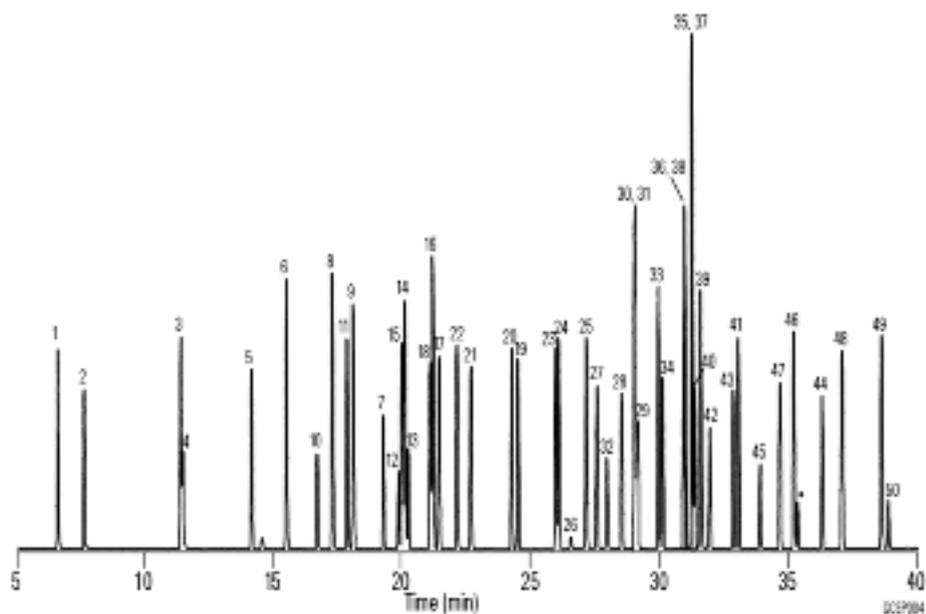
Дезактивация поверхности кварца важна для обеспечения хорошей адгезии наносимой неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Дезактивацию проводят обработкой поверхности капилляров различными реагентами в зависимости от химической природы наносимой НЖФ, обычно это высокотемпературный процесс, заключающийся в связывании силанольных групп Si-OH в Si-O-SiR₃.

Нанесение слоя НЖФ или сорбента на поверхность капилляров осуществляется в основном статическим методом: дезактивированный капилляр заполняют раствором НЖФ в подходящем низкокипящем растворителе, герметизируют один из концов, а второй присоединяют к вакуумному насосу и удаляют растворитель. Колонка при этом находится в жидкостном термостате. В этих условиях растворитель испаряется, и на поверхности капилляра остается пленка неподвижной фазы, толщину которой определяет концентрация неподвижной фазы в растворе. Процесс протекает от нескольких часов (для колонки длиной 30 м – примерно 10 ч) до нескольких суток.

Полученная пленка НЖФ имеет склонность к каплеобразованию. Поэтому сразу после нанесения НЖФ колонки кондиционируют (продувают газом-носителем) в режиме медленного подъема температуры (1...2 °С/мин) до максимально допустимой.

Иммобилизация путем дополнительной межмолекулярной сшивки молекул неподвижной фазы и «пришивки» их к поверхности капилляра осуществляется химической обработкой радикальными реагентами, радиационным воздействием (гамма-облучением) или методом «самосшивки» в процессе кондиционирования.

На рис. 4.5а показан пример, демонстрирующий возможности ГХ разделения нескольких десятков веществ на капиллярной колонке с НЖФ.



- | | | |
|--|-------------------------|----------------------------|
| 1. 1,2-Dibromo-3-chloropropane | 18. β -BHC | 35. Chlorobenzilate |
| 2. 4-Chloro-3-nitrobenzotrifluoride (SS) | 19. Heptachlor | 36. Perthane |
| 3. Hexachloropentadiene | 20. Alachlor | 37. Chloropropylate |
| 4. 1-Bromo-2-nitrobenzene (IS) | 21. δ -BHC | 38. Endrin |
| 5. Terrazole | 22. Chlorothalonil | 39. p,p'-DDD |
| 6. Chloroneb | 23. Aldrin | 40. Endosulfan II |
| 7. Trifluralin | 24. Dacthal | 41. p,p'-DDT |
| 8. 2-Bromobiphenyl (SS) | 25. Isodrin | 42. Endrin aldehyde |
| 9. Tetrachloro m-xylene (SS) | 26. Kelthane | 43. Endosulfan sulfate |
| 10. α, α -Dibromo-m-xylene | 27. Heptachlor epoxide | 44. Dibutylchloredate (SS) |
| 11. Propachlor | 28. γ -Chlordane | 45. Captafol |
| 12. Di-allate A | 29. trans-Nonachlor | 46. Methoxychlor |
| 13. Di-allate B | 30. α -Chlordane | 47. Endrin ketone |
| 14. Hexachlorobenzene | 31. Endosulfan I | 48. Mirex |
| 15. α -BHC | 32. Captan | 49. cis-Permethrin |
| 16. Pentachloronitrobenzene (IS) | 33. p,p'-DDE | 50. trans-Permethrin |
| 17. γ -BHC | 34. Dieldrin | |

Рис. 4.5а. Хроматограмма хлорорганических пестицидов (EPA Метод 8081А) на капиллярной колонке DB-5ms (0,25 мкм) 30 м × 0,25 мм

Газоадсорбционные капиллярные колонки (PorapLOT). По сравнению с насадочными адсорбционными колонками они обеспечивают большую разрешающую способность за более короткое время. В настоящее время эти колонки получили широкое применение для разделения постоянных газов, легких углеводородов и летучих растворителей.

Существуют колонки длиной 10, 15, 25, 30, 50, 60 м с внутренним диаметром 0,25, 0,32 и 0,53 мм. Толщина адсорбционного слоя – 3...20 мкм в зависимости от типа адсорбента.

Для примера на рис. 4.6 представлена хроматограмма разделения природного газа на капиллярной колонке с адсорбентом Rt®-QS-BOND (Restek)

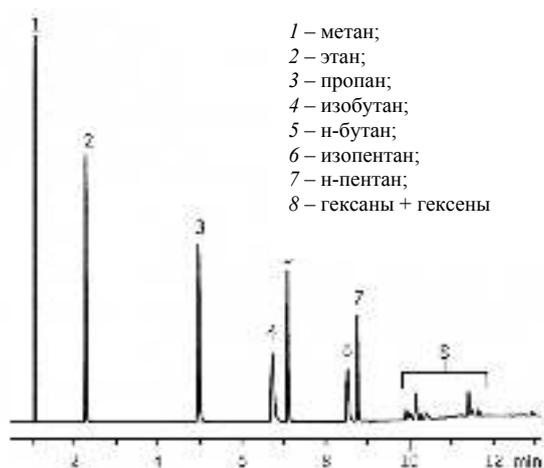


Рис. 4.6. Разделение природного газа на капиллярной колонке Rt®-QS-BOND (20 мкм) 30 м × 0,53 мм при программировании температуры от 40 °С (2 мин) до 225 °С со скоростью 20 °С/мин

Монолитные капиллярные колонки – **насадочные колонки на основе тонких капилляров, наполненных сорбентом, силикагелем или органическими пористыми полимерами.**

Их особенностью в сравнении с обычными капиллярными колонками является пониженная проницаемость (примерно в 1000 раз), повышенная нагрузочная емкость (по величине пробы) и эффективность. За счет низкого значения ВЭТТ и сравнительно большой нагрузочной емкости на монолитных капиллярных колонках **небольшой длины** можно получить высокоскоростные разделения при достаточно высокой эффективности.



4.3. Поликапиллярные колонки

Сравнение кривых зависимости ВЭТТ для капиллярной колонки от линейной скорости газа-носителя (см. рис. 4.3) показывает, что с уменьшением диаметра капилляра колонки становятся все более эффективными, при этом для тонких капилляров (менее 100 мкм) ВЭТТ меняется незначительно в широком диапазоне скоростей газа-носителя, что позволяет использовать их в более скоростном режиме. Однако тонкие КК не получили широкого распространения ввиду технических и принципиальных сложностей дозирования и детектирования малых проб на уровне долей фемтограмм. Очевидное решение указанных трудностей – объединить много тонких капиллярных колонок в синхронно работающий параллельный пучок.

Идея создания скоростной и эффективной колонки, состоящей из большого числа параллельно работающих идентичных капиллярных колонок, была сформулирована основателем капиллярной хроматографии Голеем. Позже такие колонки названы поликапиллярными колонками (ПКК). Изготовить работоспособную ПКК долго не удавалось, так как даже небольшие различия в диаметрах капилляров ПКК приводили к низкой эффективности. ВЭТТ (H_{mcc}) поликапиллярных колонок определяется как размыванием хроматографической зоны в отдельном капилляре, так и несинхронностью выхода хроматографических зон из капилляров, зависящей от относительной дисперсии площадей поперечных сечений, и выражается формулой следующего вида:

$$H_{mcc} = H_1 + H_{mc} = H_1 + \Delta_S^2 L, \quad (4.5)$$

где H_1 – ВЭТТ единичного капилляра; H_{mc} – вклад в ВЭТТ неоднородности сечений капилляров в ПКК; $\Delta_S^2 = \frac{\sigma_S^2}{S^2}$ – относительная дис-

персия площадей поперечных сечений капилляров в ПКК; σ_S^2 – дисперсия площадей поперечных сечений капилляров; S – средняя площадь поперечного сечения капилляров в ПКК; L – длина колонки.

Из уравнения (4.5) следует, что при $\Delta_S = 1\%$ эффективность ПКК не может превышать 10^4 т.т. при любой длине и диаметре

капилляров, а при $\Delta_S = 2\%$ и $\Delta_S = 3\%$ соответственно $2,5 \times 10^3$ и 9×10^2 т.т. В настоящее время многоканальные трубки, из которых в России изготавливают ПКК, обычно имеют $\Delta_S = 2 \dots 2,5\%$.

Первые поликапиллярные колонки были разработаны под руководством В.П. Солдатова в 80-е годы прошлого века. Для преодоления ограничения на эффективность ПКК, налагаемого различием поперечных сечений капилляров колонки, была предложена колонка, в которой неподвижная жидкая фаза нанесена в капилляры колонки с соблюдением следующего условия:

$$n = \frac{V_S}{S} \frac{\partial V_S}{\partial S} > 1, \quad (4.6)$$

где V_S – объем неподвижной фазы в капилляре; S – площадь поперечного сечения капилляра; n – степень загрузки в капилляры неподвижной фазы.

Выполнение этого условия приводит к тому, что в более **широкие каналы, где скорость движения подвижной фазы выше, вносится большее количество неподвижной фазы**, что приводит к более сильному удерживанию пробы в широких каналах (рис. 4.7). Благодаря такому распределению неподвижной фазы в каналах происходит уравнивание скоростей движения хроматографических зон (полос) в разных капиллярах, в результате на выходе колонки получается более узкий пик. Такие ПКК названы колонками с коррелированно нанесенной пленкой НЖФ. Существует несколько методов приготовления ПКК таким способом.

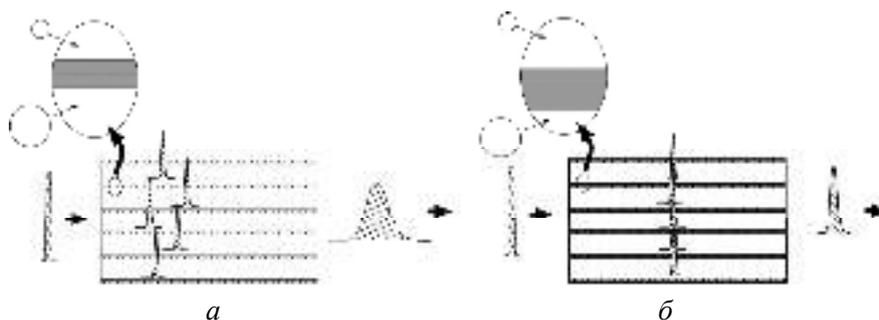


Рис. 4.7. Схематическое изображение хроматографирования на ПКК с неподвижной фазой, нанесенной «обычным» (а) и коррелированным способом (б)



Все выпускаемые ПКК имеют российское происхождение в отличие от капиллярных колонок. В настоящее время широкий ассортимент **прямых и спиральных** ПКК с разнообразными НЖФ предлагает ООО «Мультихром» (г. Новосибирск). Колонки изготовлены из стеклянных многоканальных трубок (МКТ) шестигранного сечения, размер между гранями составляет 2...5 мм («диаметр» МКТ); количество капилляров – от 917 до 4447, их диаметр от 25 до 80 мкм. Прямые ПКК выпускают длиной 4...25 см.

Спиральные колонки изготовлены из МКТ диаметром 2 мм, диаметр капилляров – 40 мкм; длина ПКК 1 м, диаметр спирали 118 мм. Эффективность колонок равна 9...14 тыс. т.т. в зависимости от типа неподвижной фазы и толщины пленки.

Исследование свойств ПКК подтверждает сохранение их разделительной способности при высоких скоростях газа-носителя. В работе [16] Кук изучал скоростные характеристики ПКК. По его данным, эффективность ПКК длиной 1 м с капиллярами диаметром 40 мкм практически не уменьшается в диапазоне линейной скорости газа-носителя (гелий) (от 0,5 до 3,7 м/с), в то время как эффективность капиллярной колонки диаметром 0,32 мм уменьшается, начиная со скорости 0,24 м/с.

При типичном расходе газа-носителя (30...60 мл/мин) время ГХ разделений на коротких прямых ПКК длиной 22 см обычно составляет 20...40 с. Анализ с таким временем относят к быстрой хроматографии.

По разделительной способности такие ПКК близки к насадочным колонкам длиной 1...2 м, их эффективность составляет 2500...4000 т.т. при длине 22...25 см.

Ввиду ограниченной селективности прямые ПКК длиной 4...25 см предназначены главным образом для решения задач мониторинга и могут быть использованы в качестве скоростного селективирующего элемента или предколонки в составе портативных ГХ-анализаторов. Их применение позволило значительно сократить время анализа. Примеры разделений с использованием таких колонок длиной 22 см показаны на рис. 4.8 (см. цветную вклейку).

На рис. 4.9 изображена хроматограмма разделения ароматических углеводородов, демонстрирующая возможность высокоскоростного анализа на ПКК, полученная на колонке длиной 25 см при высокой скорости газа-носителя (гелия) 2,1 м/с.

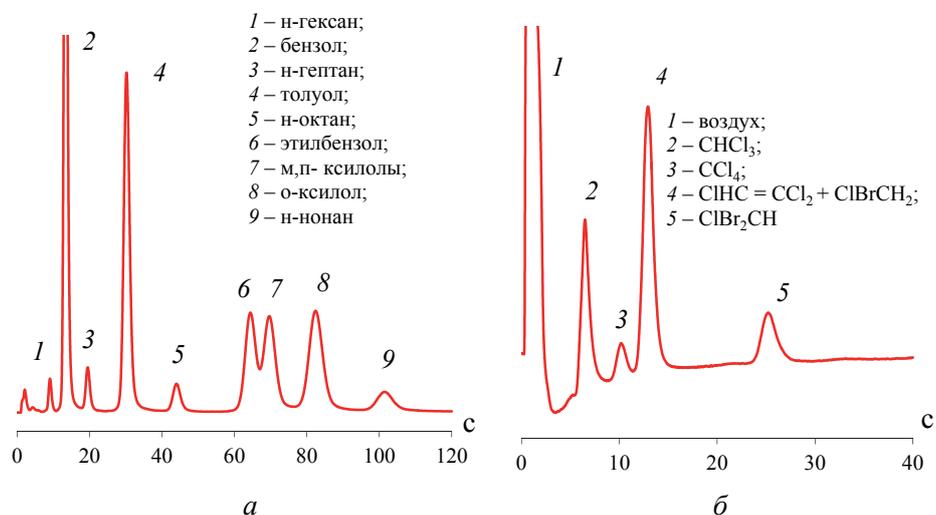


Рис. 4.8. Хроматограммы, полученные на прямых ПКК с 40 мкм капиллярами (количество около 1200), длина ПКК 22 см, НЖФ – OV-1:

а – анализ воздуха промышленной зоны (детектор ФИД); б – анализ равновесной паровой фазы водопроводной воды (ДЭЗ)

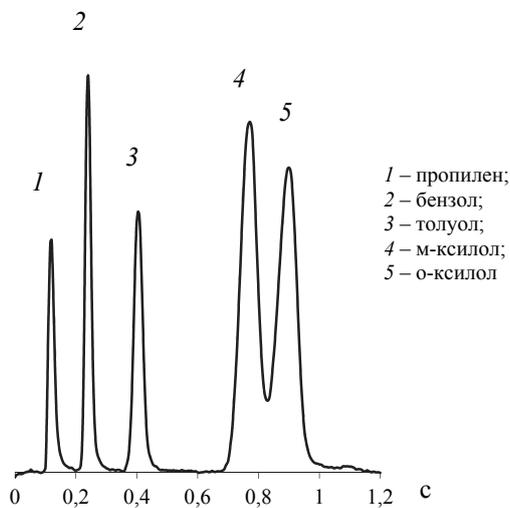


Рис. 4.9. Высокоскоростная хроматограмма на ПКК

Время полного разделения смеси составляет не более одной секунды.



Спиральные ПКК длиной 1 м, свернутые в спираль диаметром 118 мм, являются достойной заменой насадочным колонкам для задач разделения, когда достаточна эффективность $(12...16) \cdot 10^3$ теоретических тарелок. Время разделения на спиральных ПКК примерно на порядок меньше, чем на насадочных. Оно определяется составом анализируемых смесей и составляет обычно 30...300 с, при этом быстрое разделение сравнительно больших объемов пробы 0,5...2 мкг обеспечивает высокую чувствительность анализа. Для примера на рис. 4.10 представлена хроматограмма разделения смеси растворителей на спиральной ПКК длиной 1 м.

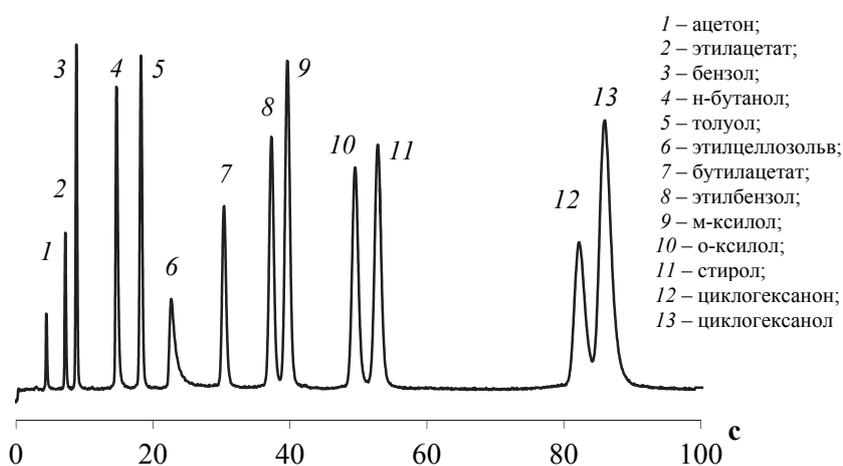


Рис. 4.10. Хроматограмма смеси растворителей на ПКК с НЖФ OV-1701 (0,2 мкм), поток газа-носителя (аргон) 80 мл/мин, температура колонки 50 °С, температура испарителя 250 °С, детектора (ПВД) 150 °С

Разработаны методы приготовления поликапиллярных колонок со слоем адсорбента для газоадсорбционной хроматографии. На таких колонках проведено экспрессное разделение легких углеводородов C_1-C_4 в течение 5...20 с с эффективностью около 10 000 теоретических тарелок на метр.

Основные преимущества поликапиллярных колонок по сравнению с капиллярными:

– сокращение времени анализа в 5...100 раз по сравнению с насадочными;



– относительно высокая удельная эффективность (порядка 10 000...20 000 т.т/м);

– сохранение высокой эффективности в очень широком диапазоне расхода газа-носителя, что позволяет реализовать на них высокоскоростные разделения;

– увеличение дозируемых проб до 2000 мг – это в 10...15 раз больше по сравнению с классическими капиллярными колонками;

– снижение температуры разделения примерно на 50...70° в зависимости от разделяемых веществ за счет быстрого массообмена в капиллярах малого диаметра. Это обеспечивает возможность анализа термически нестабильных соединений и снижение энергопотребления портативного газоанализатора.

ПКК находят широкое применение в портативных газоанализаторах для определения следовых количеств взрывчатых веществ и их маркеров, отравляющих, наркотических, а также других опасных веществ.

Глава 5

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

5.1. Типы и характеристики детекторов

На газохроматографической колонке осуществляется разделение компонентов смеси, а детектор, установленный после хроматографической колонки, предназначен для регистрации выходящих из колонки компонентов (см. рис. 1.2б).

Хроматографический детектор – это устройство для количественного и качественного определения компонентов в потоке подвижной фазы (регистрирует изменение различных физико-химических свойств бинарной смеси: компонент + подвижная фаза).

Детекторы подразделяются на дифференциальные и интегральные по форме зарегистрированного сигнала [1, с. 358; 11].

Дифференциальные детекторы измеряют мгновенное различие в концентрации вещества в потоке газа-носителя. Хроматограмма, зарегистрированная таким детектором, представляет собой ряд пиков, площадь которых пропорциональна количеству разделенных соединений (рис. 5.1, а).

В газовой хроматографии практически используют только детекторы дифференциального типа.

Интегральные детекторы измеряют суммарные количества соединений, выходящих из колонки. Хроматограмма в этом случае ступенчатая, высота ступеней пропорциональна количеству соответствующих соединений (рис. 5.1, б).

В зависимости от реакции детектора на концентрацию вещества в подвижной фазе или на массовую скорость потока анализируемого вещества через детектор выделяют концентрационные и потоковые детекторы.

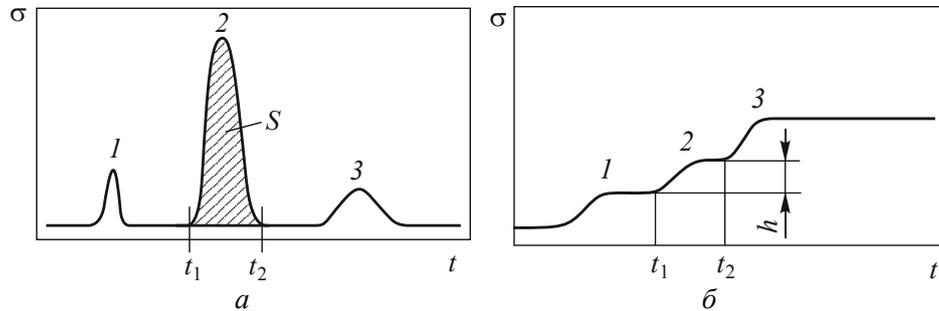


Рис. 5.1. Хроматограмма:

a – дифференциальная; *б* – интегральная хроматограмма

В концентрационных детекторах сигнал пропорционален концентрации соединения в подвижной фазе (элюенте). В этом случае имеет место прямая пропорциональность между выходным сигналом σ_c и концентрацией C анализируемого вещества в объеме детектора:

$$\sigma_c = A_c \cdot C,$$

где A_c – коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность детектора;

$$C = dG / dV,$$

где G – количество анализируемого компонента; V – объем, занимаемый анализируемым компонентом.

Сигнал $\sigma_c = A_c \cdot dG / dV$, и при постоянной скорости газаносителя $F_r = dV / dt = \text{const}$;

площадь хроматографического пика S :

$$S = \int \sigma_c(t) dt = A_c \int C(t) dt = A_c \int \frac{dG}{dV} dt = \frac{A_c}{F_r} \int dG = \frac{A_c G}{F_r},$$

$S = A_c \cdot G / F_r$ – площадь пика обратно пропорциональна расходу подвижной фазы.



Для **поточкового детектора** сигнал определяется количеством вещества J , попадающего в детектор в единицу времени:

$$J = dG / dt,$$

и сигнал $\sigma_j = A_j J$, где A_j – коэффициент пропорциональности, постоянный в линейной области детектора, площадь пика S в этом случае

$$S = A_j \int J(t) dt = A_j G.$$

Площадь пика не зависит от расхода подвижной фазы.

На рис. 5.2 представлены формы показаний концентрационного и потокового детектора от расхода подвижной фазы, где h и S – высота и площадь пиков соответственно.

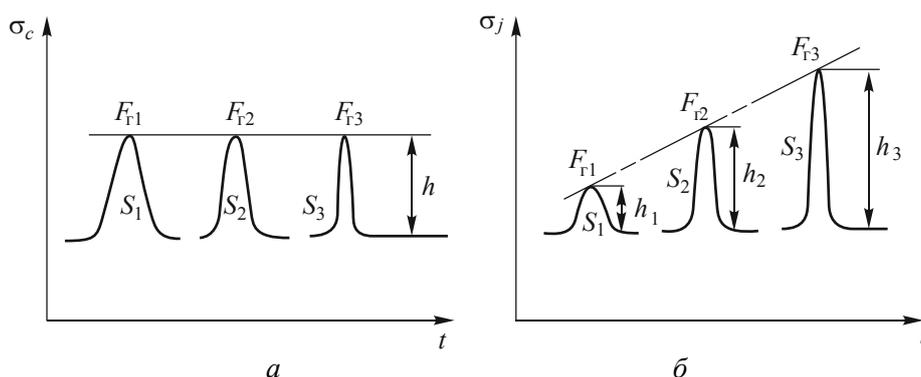


Рис. 5.2. Зависимость показаний детектора от расхода подвижной фазы: a – концентрационного: $h_1 = h_2 = h_3 = h$, $S_1 > S_2 > S_3$; b – потокового: $h_1 < h_2 < h_3$, $S_1 = S_2 = S_3$; при $F_{r1} < F_{r2} < F_{r3}$ – расходы подвижной фазы [11]

Концентрационные хроматографические детекторы, как правило, неdestructивные (не разрушающие анализируемые вещества), а потоковые – destructивные.

По селективности детекторы классифицируются на универсальные, селективные и специфические.

Универсальные детекторы – регистрируют все компоненты смеси, выходящие из колонки, за исключением подвижной фазы.

Селективные детекторы – регистрируют определенные группы соединений на выходе из колонки.

Специфические детекторы – регистрируют только один компонент или ограниченное число компонентов с подобными физико-химическими характеристиками.

Основные технические характеристики детекторов

1. Чувствительность – отношение изменения выходного сигнала к изменению концентрации (или массовой скорости) анализируемого вещества, поступающего в детектор.

2. Предел определения (обнаружения, детектирования) – минимальная концентрация или минимальная массовая скорость анализируемого вещества, которые еще можно определить. Сигнал детектора, соответствующий пределу определения, должен в два раза превышать уровень флуктуационных шумов детектора (рис. 5.3).

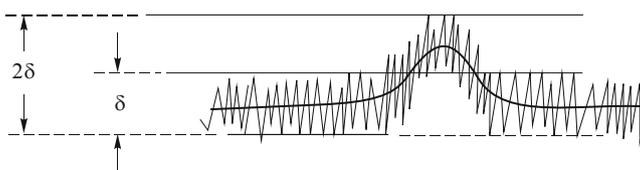


Рис. 5.3. Предел определения (детектирования)

3. Линейность – диапазон концентраций, в пределах которых наблюдается линейная зависимость сигнал–концентрация.

Для определения величины линейности строят соответствующий график. Обычно диапазон линейности определяется от порога детектирования до максимальной концентрации, при которой уже наблюдается отклонение от линейности на 5...10 %, и равен отношению максимальной концентрации к минимальной определяемой концентрации.

В линейном динамическом диапазоне чувствительность детектора – величина постоянная.

4. Инерционность (постоянная времени, быстродействие) – скорость реагирования детектора на быстрое изменение концентрации на выходе из колонки. Детектор не должен искажать формы полосы соединения, выходящего из колонки.

В современных детекторах постоянная времени менее 0,1...0,01 с (сильно зависит от величины эффективного объема ячейки детектора).



5. Стабильность, определяется:
- уровнем шума или кратковременных флуктуаций;
 - дрейфом – монотонным смещением нулевой линии, как правило, за один час.

5.2. Детектор по теплопроводности (ДТП)

Один из первых детекторов в газовой хроматографии [1, с. 370] был изобретен Шейкспиром в 1921 г. [12]. Особенно часто ДТП применяется для анализа постоянных (азота, кислорода, водорода), инертных (гелия, аргона, криптона) и углеводородных газов.

ДТП сравнительно прост в исполнении, надежен, линеен в широком диапазоне, сравнительно недорог, не деструктивен к анализируемым пробам.

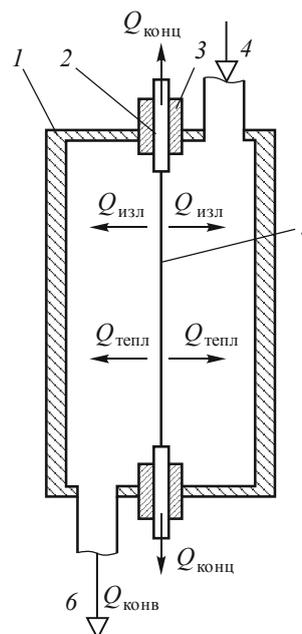


Рис. 5.4. Схема измерительной камеры ДТП:

1 – корпус камеры; 2 – держатель чувствительного элемента; 3 – изоляторы; 4, 6 – вход и выход газа-носителя; 5 – чувствительный элемент. $Q_{\text{тепл}}$ – потери тепла за счет теплопроводности; $Q_{\text{конв}}$ – потери за счет конвекции газового потока; $Q_{\text{изл}}$ – потери за счет излучения; $Q_{\text{конв}}$ – концевые потери через соединения нагретого элемента

Принцип действия детектора основан на изменении теплопроводности подвижной фазы (газа-носителя), вызванном изменением ее состава. Следствием изменения теплопроводности является изменение температуры и сопротивления чувствительного элемента ДТП.

Чувствительными элементами в ДТП являются нити, нагретые проходящим через них электрическим током до высоких температур. Нити диаметром 10 мкм изготавливаются из металлов (платины, иридия, вольфрама, рения, никеля, золоченого вольфрама и др.) и помещаются в специальные микрокамеры, продуваемые газом-носителем.

ДТП, как правило, содержит две или четыре измерительные камеры, чувствительные элементы которых включены в плечи моста Уинстона (рис. 5.5).

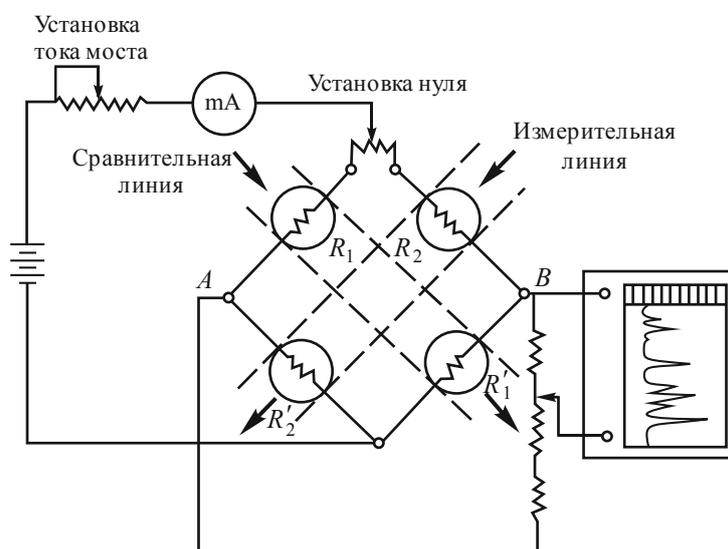


Рис. 5.5. Подключение чувствительных элементов ДТП по схеме моста Уинстона [1, с. 371]

Чувствительные элементы – резисторы – соединены в мост Уинстона так, что каждая одна или две ячейки составляют диагональ этого моста. Ячейка (ячейки) в одной диагонали продувается чистым газом-носителем (рис. 5.5). Другая ячейка (ячейки) продувается элюентом из колонки. В начале анализа мост уравновешен. Элюирование веществ из колонки вызывает изменение теплопроводности газовой смеси, изменение соответствующего сопротивления и разбаланс моста.

Мерой концентрации вещества в элюенте служит регистрируемый ток.



Метод измерения с помощью моста Уинстона обеспечивает автоматическую коррекцию дрейфа, возникающего в результате изменений объемной скорости потока газа-носителя, изменения температуры блока детектора.

Чувствительные элементы, находящиеся в рабочей и сравнительной камерах, должны быть одинаковы по сопротивлениям и по расположению в микрокамерах, причем подбирают чувствительные элементы-плечи моста Уинстона не только при комнатной температуре, но и при высоких температурах.

Микрокамеры, микроячейки должны быть небольшого объема (порядка 20...140 мкл), чтобы уменьшить размывание пробы. Микрокамеры находятся в массивных блоках из нержавеющей стали, чтобы сглаживать колебания температуры.

Ячейки ДТП бывают разного типа: диффузионные, полудиффузионные и проточные. Зависимость сигнала от скорости потока в этих ячейках разная.

При высоких скоростях газа-носителя может сильно снижаться чувствительность детектора за счет того, что газ-носитель не успевает передать тепло стенкам, в некоторых случаях наблюдается явление инверсии пиков.

Чувствительность ДТП зависит:

- от разности теплопроводностей газа-носителя и анализируемого соединения, как следствие, наилучшими газами-носителями являются гелий и водород (наиболее высокие коэффициенты теплопроводности);

- температуры чувствительного элемента;

- величины сопротивления чувствительного элемента;

- температуры корпуса детектора и расхода газа-носителя. Чувствительность ДТП увеличивается с ростом тока в третьей степени и разности температур в степени $3/2$.

ДТП является универсальным, концентрационным детектором, чувствительным к вибрациям и колебаниям атмосферного давления.

Показание детектора в первом приближении пропорционально разности между удельной теплопроводностью газа-носителя и удельной теплопроводностью пара чистого анализируемого вещества.

Линейный динамический диапазон составляет четыре десятичных порядка.

Предел определения – до $4 \cdot 10^{-10}$ г/см³.

Для анализа горючих газов применяют термокatalитические чувствительные элементы, на которых происходит кatalитическое сгорание, и температура чувствительного элемента возрастает. Чувствительность такого детектора к углеводородным газам на порядок выше традиционного ДТП.

5.3. Пламенно-ионизационный детектор

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) – самый распространенный детектор в ГХ, которым оснащен практически каждый газовый хроматограф. ПИД идеален по своим техническим характеристикам для определения **органических углеродсодержащих соединений**. Причины этого предпочтения заключаются в высокой чувствительности, линейности и надежности.

В настоящее время признано, что ПИД изобрел Мак-Уильям в 1958 г. [13] исходя из некоторых основополагающих работ Харли и Преториуса [14] и Райса и Брайса [15].

Принцип действия ПИД основан на способности большинства органических соединений ионизироваться в пламени с образованием в основном катионов типа CNO^+ . Образовавшиеся ионы собираются приложенным электрическим полем и образуют ток детектора.

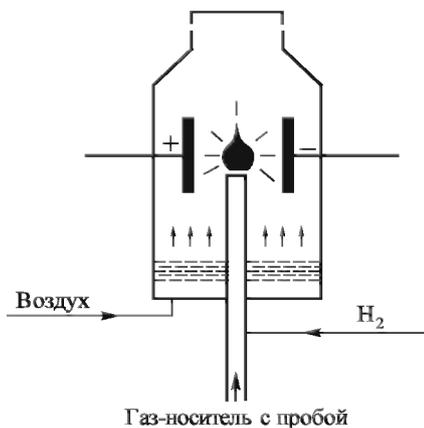


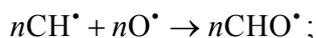
Рис. 5.6. Схема пламенно-ионизационного детектора [12а]

ПИД содержит горелку (называемую соплом), которая питается смесью водорода, воздуха, газ-носителя и окружена электродами. На рис. 5.6 представлена схема ПИД с параллельными электродами. Выходящий из колонки поток смешивается с водородом прямо перед соплом. Сопло помещено в закрытый корпус для защиты пламени от задувания. Воздух поступает в горелку коаксиально через набор сеток, обеспечивающих ламинарный поток вокруг пламени (турбулентность потока вызывает шумы).



Электрическое поле прилагается между двумя параллельными электродами, размещенными по обеим сторонам пламени.

Образование ионов в ПИД происходит в основном за счет хемионизации радикала CHO^\bullet , возникающего из реакций радикалов CH^\bullet и O^\bullet [1, с. 363]:



Отклик ПИД на различные анализируемые вещества зависит от их способности давать свободные радикалы $\text{CH}(X)$ во время их сжигания. Составлены таблицы вкладов в коэффициент чувствительности детектора различных атомов углерода в молекуле в зависимости от природы их заместителей.

На показания ПИД влияют **объемные скорости водорода, газа-носителя** и воздуха и напряжение на коллекторных электродах.

Характеристики ПИД:

– *типичный потоковый детектор (массочувствительный)*.

Сигнал получается в результате окисления анализируемого вещества, которое разрушается. Сила тока пропорциональна массовому потоку анализируемого вещества через детектор. Показание детектора **слабо зависит от объемной скорости** газа-носителя;

– *неселективный* детектор органических молекул. Нет отклика для неорганических веществ, таких как H_2S , SO_2 , SO_3 , H_2O , NH_3 , окислы азота;

– *имеет самый широкий линейный динамический диапазон* ($1 \dots 10^7$) среди хроматографических детекторов.

Линейный динамический диапазон зависит от шумов детектора (шумы обычно составляют около 0,5 пА). Шумы можно понизить путем соблюдения следующих условий:

1) поток воздуха в детекторе должен быть ламинарным. Всякая турбулентность должна быть исключена;

2) используемые газы, в том числе воздух, должны быть очень чистыми. Заметно понизить шумы может пропускание газов через слой активного угля или молекулярных сит при низкой температуре;

3) детектор и особенно его сопло следует периодически очищать с помощью ультразвука;

4) избегать высоколетучих неподвижных фаз. Сгорание пара неподвижной фазы вызывает шумы и дрейф.

При соблюдении перечисленных мер можно понизить шумы до уровня 0,05...0,1 пА.

5.4. Термоионный детектор

На основе ПИД сконструирован термоионный детектор (ТИД), рис. 5.7 [1, с. 375], отличающийся от ПИД насадкой на горелке из солей щелочного металла (цезия, рубидия, калия). В водородном пламени в присутствии паров солей щелочных металлов ионизируются не только углеводороды, но и соединения, содержащие атомы фосфора и азота. Поэтому ТИД еще называют «фосфорным» или «азотно-фосфорным» детектором. Этот детектор впервые предложен для ГХ в 1967 г. [Guiffrida L. J. Ass. off Agric. Chem. 1967, v. 47, p. 293].

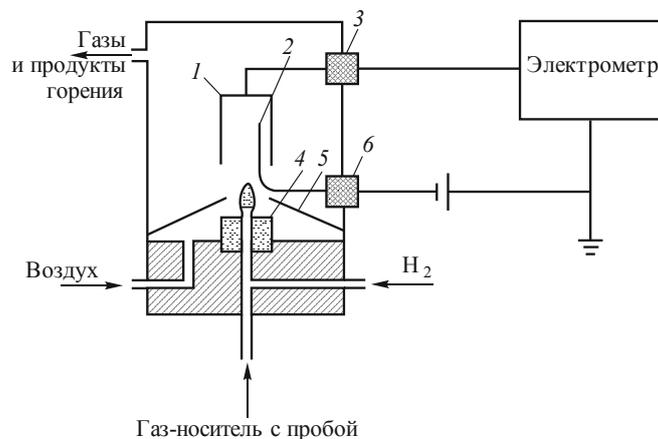


Рис. 5.7. Схема термоионного детектора:

1 – электрод-коллектор; 2 – поляризующий электрод;
3 – изолятор электрода-коллектора; 4 – таблетка соли щелочного металла; 5 – диффузор; 6 – изолятор питания

ТИД – массочувствительный детектор (поточный). Пороговая чувствительность по фосфор- и азотсодержащим соединениям высокая и составляет 10^{-12} г/см³.



Селективность ТИД к азот- и фосфорсодержащим соединениям относительно ПИД выше в 100...1000 раз, он обладает высокой чувствительностью также к галоген- и мышьяксодержащим соединениям.

Чувствительность ТИД увеличивается с ростом атомного номера щелочного металла. Соотношение чувствительности ТИД к соединениям, содержащим Cl, As, N и P, примерно следующее: Cl : As : N : P – 1 : 20 : 100 : 1000.

Для стабильной работы ТИД необходимо постоянное и равномерное поступление щелочных металлов в пламя водорода. Таблетка с солями нагревается либо пламенем, либо отдельным нагревателем.

ТИД весьма чувствителен к колебаниям расхода водорода. Так как температура зоны горения влияет на содержание паров солей щелочного металла, то расходы водорода и воздуха должны быть стабильны (особенно водорода). Показания детектора зависят от расхода и природы газа-носителя.

Линейный динамический диапазон находится в пределах $10^3 \dots 10^4$. Уровень шума для ТИД на два порядка выше, чем для ПИД, и составляет $10^{-10} \dots 10^{-11}$ А.

5.5. Пламенно-фотометрический детектор

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) чрезвычайно селективен по отношению к фосфор- и серосодержащим соединениям. В газовой хроматографии этот детектор стал применяться в 1966 г.

Механизм работы ПФД основан на **селективном излучении** серо- и фосфорорганических соединений, сгорающих в богатом водородом пламени. Чувствительность ПФД к этим соединениям примерно в 2000 раз выше, чем к углеводородам.

На рис. 5.8 показана схема ПФД. Излучаемый свет собирается в фотоумножителе 5. Для разделения сигналов серы и фосфора с центрами полос соответственно при 394 и 526 нм используется интерференционный фильтр. В другом варианте имеются два фотоумножителя – по одному на каждой стороне горелки – с фильтрами, обеспечивающими одновременный сбор сигналов от серо- и фосфорсодержащих соединений.

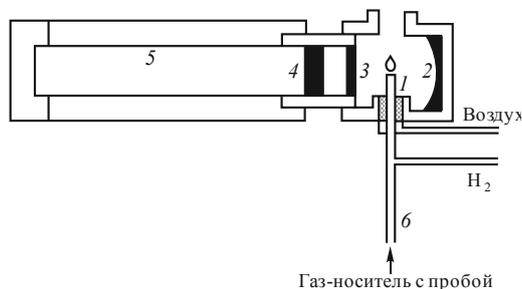


Рис. 5.8. Схема пламенно-фотометрического детектора:

1 – горелка; 2 – зеркало; 3 – стеклянное окно;
4 – оптический фильтр; 5 – фотоумножитель; 6 – колонка

Основное применение ПФД: определение серосодержащих соединений в бензинах, фосфор- и серосодержащих пестицидов, отравляющих веществ, серосодержащих лекарств.

ПФД – массочувствительный детектор (поточный). Предел детектирования для фосфорсодержащих соединений ниже, чем для серосодержащих соединений. Достигнутые пределы $2 \cdot 10^{-11}$ гS/с; $9 \cdot 10^{-13}$ гP/с (здесь гS и гP означают содержание в граммах соединений серы и фосфора соответственно).

В режиме детектирования соединений фосфора детектор является линейным в диапазоне трех порядков. Показание детектора для серы является квадратичным. В обоих случаях требуется надлежащая повторяющаяся калибровка.

5.6. Фотоионизационный детектор

Фотоионизационный детектор (ФИД) впервые описан Лавлоком в начале 1960-х гг. [Lovelock J.E. Nature, 188, 401 (1960)].

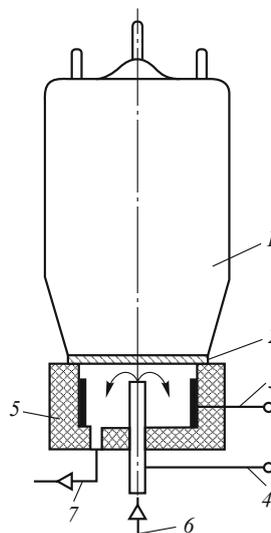
ФИД относится к неdestructивным и концентрационным детекторам ионизационного типа. Широко применяется для газохроматографического анализа воздуха и постоянных газов на наличие примеси органических веществ.

На рис. 5.9 показана схема ФИД.

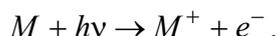


Рис. 5.9. Схема фотоионизационного детектора:

1 – герметичная УФ-лампа; 2 – окно из MgF_2 ; 3 – коллекторный электрод для сбора ионов (к усилителю); 4 – ускоряющий электрод (к источнику питания); 5 – камера ионизации; 6 – канал для ввода газа-носителя с пробой; 7 – канал для выпуска газа-носителя



Процесс фотоионизации содержит поглощение фотона молекулой анализируемого вещества и ее диссоциацию на электрон и ион:



Образующие ионы собираются электродами. Потенциал ионизации анализируемого вещества должен быть ниже, чем энергия фотона. В зависимости от лампы энергия фотонов может быть 9,5; 10,6 и 11,7 эВ.

Например, постоянные газы (азот, кислород, водород), вода имеют потенциалы ионизации 12,98 эВ и 12,59 эВ соответственно. ФИД с лампой с энергией фотонов 10,6 эВ не будет реагировать на них. (Потенциалы ионизации веществ можно найти в Интернете.)

Характеристики ФИД:

– является *концентрационным* детектором, следовательно, на площадь пика будет влиять скорость газа-носителя;

– формально является *селективным* детектором, так как реагирует только на вещества, которые имеют потенциал ионизации ниже энергии УФ-фотонов, генерируемых лампой. Поэтому некоторые вещества не детектируются вообще, другие дают очень большое показание детектора;

– имеет *высокую чувствительность* к органическим соединениям. Значения их пределов детектирования обычно в 10...50 раз

ниже, чем значения пределов детектирования этих же соединений на ПИД;

– детектор может быть в 2...10 раз более чувствительным к Р- и S-содержащим соединениям, чем ПФД, в отличие от ПИД;

– может регистрировать, например, H_2S , PH_3 , NH_3 , AsH_3 .

ФИД – один из самых линейных детекторов. Его линейный диапазон превышает 10^7 , что соответствует диапазону от 2 пг до 30 мкг. По этой причине детектор исключительно подходит для количественного анализа.

Никаким известным методом *коэффициенты чувствительности ФИД* рассчитать пока не удастся. Поэтому обязательна градуировка.

Следует отметить, что при длительной эксплуатации ФИД оптическое окно из MgF_2 под действием УФ излучения покрывается пленкой, плохо пропускающей УФ-излучение. Необходимо периодически чистить окно и не забывать проводить градуировку детектора.

5.7. Электрозахватный детектор

Лавлок и Липски первыми в 1960 г. описали электрозахватный детектор (ЭЗД) (встречается аббревиатура ДЭЗ) [Lovelock J.E., Lipsky S.R. 3 Amer Chem Soc, 82, 431 (1960)]. В семидесятые годы прошлого столетия ЭЗД стал классическим детектором для молекул, имеющих высокое сродство к электрону, таких как:

- ароматические углеводороды, взрывчатые вещества,
- соединения, имеющие несколько атомов галогенов, среди которых вредные вещества и пестициды.

Полезный сигнал этого детектора – уменьшение начального фонового тока, однозначно связанного с количеством анализируемого соединения.

Различные реализации ЭЗД можно разбить на два разных типа:

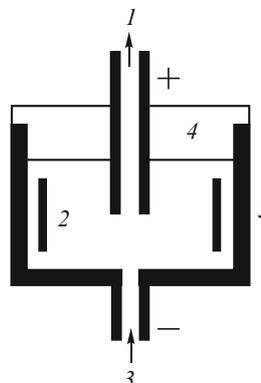
- а) конструкции, где электроды являются цилиндрическими и концентрическими;
- б) конструкции с плоскими и параллельными противоположными электродами.

Схема цилиндрической конструкции представлена на рис. 5.10.



Рис. 5.10. Схема ЭЗД с цилиндрическими электродами:

1 – выход газа (положительный электрод к электрометру); 2 – радиоактивная металлическая фольга; 3 – вход газа-носителя с пробой (из колонки); 4 – электроизоляционный материал, например, тефлон; 5 – корпус



Принцип действия детектора основан на большом различии между скоростями рекомбинации положительных и отрицательных ионов, с одной стороны, и положительных ионов и электронов – с другой.

Под действием β частиц из радиоактивного источника ^{63}Ni молекулы газа-носителя (азот, аргон) ионизируются с освобождением электрона: $\text{N}_2 + \beta \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$.

В камере между электродами приложено напряжение, фоновый ток создается в основном электронами, так как их подвижность на три порядка выше, чем подвижность ионов. Кроме того, большая часть ионов рекомбинирует, не доходя до электродов.

При попадании в ячейку детектора молекул M , обладающих сродством к электрону, происходит захват ими свободных электронов: $M + e^- \rightarrow M^-$.

По сравнению с электронами отрицательные ионы в электрическом поле перемещаются намного медленнее и реагируют с положительными ионами много быстрее. Поэтому наблюдаемый ток уменьшается на величину, соответствующую числу захваченных электронов.

Для измерения сигнала ЭЗД используются три различных метода: 1) постоянное напряжение поляризации; 2) импульсное напряжение поляризации; 3) метод постоянного тока.

1. *Постоянное напряжение поляризации.* К ячейке детектора (электродам 1, 5, рис. 5.10) прикладывается постоянное, относительно низкое (обычно 10...20 В) напряжение и регистрируются изменения тока во время элюирования веществ из колонки. Такой способ измерения имеет самый низкий *линейный диапазон порядка 100*.



2. *Импульсное напряжение поляризации.* К электродам ячейки детектора прикладываются узкие (0,5...1 мкс) прямоугольные импульсы амплитудой около 50 В и постоянной частотой (от 5000 до 20 000 Гц) и измеряется сила тока.

В течение большей части времени электроны не ускоряются электрическим полем, и их средняя энергия близка к тепловой. Они легче захватываются молекулами анализируемых веществ. При этом отрицательные ионы легче реагируют и соединяются с положительными ионами. Чувствительность повышается и линейный динамический диапазон увеличивается до нескольких сотен – вплоть до 1000.

3. *Метод постоянного тока.* Более современный метод измерения сигнала ЭЗД, в котором с помощью механизма обратной связи постоянно регулируется частота импульсов поляризующего напряжения для поддержания тока ЭЗД постоянным, и измеряется частота [Patterson P.L. Chromatogr J., 134, 25 (1977)]. Когда вещество, захватывающее электроны, поступает в ячейку ЭЗД, уменьшается концентрация тепловых электронов, а также число носителей заряда, собираемых в течение каждого импульса напряжения. Механизм обратной связи повышает частоту импульсов, которая остается обратно пропорциональной плотности электронов в ячейке детектора, т. е. концентрация анализируемого вещества в газе-носителе пропорциональна частоте импульсного напряжения.

Характеристики ЭЗД

ЭЗД с переменной частотой имеет более широкий линейный динамический диапазон, чем ЭЗД с постоянной частотой, – порядка 10 000.

ЭЗД – концентрационный детектор, но плотность электронов и, следовательно, коэффициент чувствительности детектора являются функцией объемной скорости газа-носителя. Это делает трудным точное предсказание зависимости площади пика от объемной скорости газа-носителя и требует тщательного регулирования объемной скорости потока газа-носителя через ячейку детектора.

ЭЗД – чрезвычайно селективный детектор.

ЭЗД проявляет чрезвычайную чувствительность к полихлорированным молекулам. Это лучший детектор для анализа остаточных пестицидов, полихлоробифенилов или полихлородиоксинов в пище.

ЭЗД чувствителен к парам воды и к кислороду, что накладывает жесткие требования к чистоте газа-носителя.

В настоящее время не установлено никакой обоснованной зависимости между строением вещества и коэффициентом чувствительности детектора.

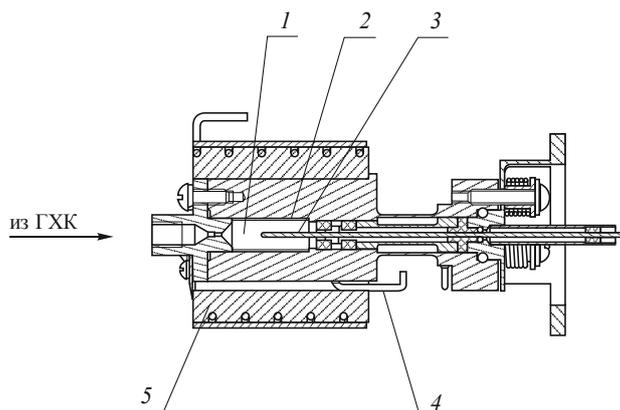


Рис. 5.11. ЭЗД газового хроматографа ЭХО-М:
1 – камера ионизации (КИ); 2 – радиоактивный источник β частиц ^{63}Ni ; 3 – собирающий электрод;
4 – трубка сброса газа; 5 – термостат детектора

На рис. 5.11 показана конструкция ЭЗД газового хроматографа ЭХО-М.

5.8. Ионизационный детектор перестраиваемой селективности

Ионизационный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС) был изобретен в связи с необходимостью регистрировать электрозахватные соединения в полевых условиях без инертных газов, используемых в качестве газов-носителей, в хроматографах с ДЭЗ. Нужно было использовать в качестве газа-носителя очищенный атмосферный воздух. Конструкция ЭЗД не могла быть использована, так как кислород эффективно взаимодействует с электронами и делает невозможным работу детектора. Схема и конструкция ИДПС с очищенным атмосферным воздухом в качестве газа-носителя изображены на рис. 5.12.

ИДПС состоит из цилиндрической камеры ионизации (КИ) 1 с радиоактивным источником ^{63}Ni 2 и камеры разделения (КР) 3.

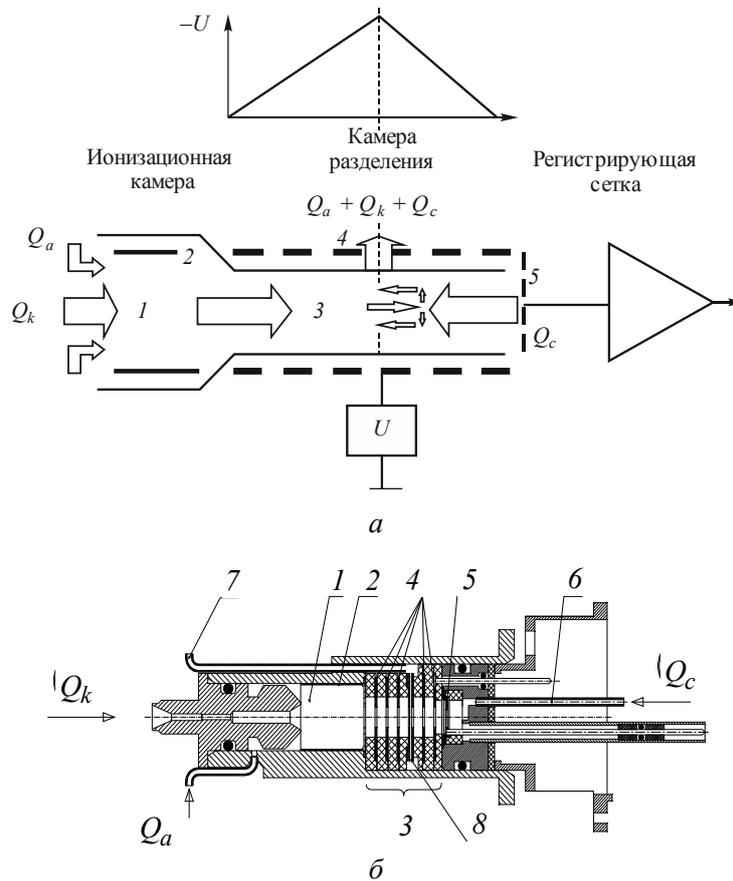


Рис. 5.12. Схема (а) и конструкция (б) ИДПС:

1 – камера ионизации (КИ); 2 – радиоактивный источник электронов; 3 – камера разделения (КР); 4 – кольцевые электроды; 5 – измерительный электрод (регистрирующая сетка); 6 – трубка встречного потока; 7 – трубка сброса газа; 8 – центральный кольцевой электрод с каналами сброса газа

Камера разделения 3 выполнена в виде цилиндрического объема, образованного серией кольцевых электродов, расположенных по длине камеры и разделенных фторопластовыми изоляторами между собой и с КИ 1. Камера ионизации заземлена, а поляризующее напряжение U детектора прикладывается к центральному электро-

ду δ (рис. 5.12, *a*), находящемуся в срединном сечении камеры разделения. Потенциалы промежуточных электродов с помощью делителей напряжения задаются такими, чтобы электрическое поле в каждом сечении КР было однородным и линейно изменялось в промежутках между КИ и центральным электродом δ и между электродами δ и 5.

Центральный поток Q_k газа-носителя воздуха с анализируемой пробой из газохроматографической колонки движется вдоль оси ионизационной камеры 1, одновременно по периферии КИ коаксиально течет поток чистого воздуха Q_a (обдувочный поток).

В КИ под действием электронов радиоактивного источника 2 ионизируются вещества газа-носителя и анализируемые. Далее ионы с потоком газа-носителя поступают в КР. Одновременно с противоположной стороны в КР подается через трубку 6 небольшой встречный поток Q_c чистого неионизированного воздуха. Выброс суммы потоков воздуха Q_k , Q_a и Q_c из КР в атмосферу осуществляется в срединном сечении КР через отверстия, выполненные равномерно по окружности в центральном кольцевом электроде δ .

В ионизационной камере в газе-носителе происходит образование в основном ионов кислорода и гибели ионов в процессе рекомбинации [К.А. Боярчук, А.В. Карелин, А.М. Ломоносов. Особенности ионизации атмосферного воздуха при радиоактивном загрязнении // ЖТФ. – 2000. Т. 70. Вып. 1. – С. 139–142]. Потоки Q_k , Q_a выбираются такими, чтобы в КИ устанавливалась стационарная концентрация ионов. В результате, в передний торец цилиндрической камеры разделения поступает почти нейтральная разреженная плазма с потоком воздуха из ионизационной камеры с расходом $Q = (Q_k + Q_a)$.

Как было отмечено, вдоль камеры разделения системой электродов формируется электрическое поле, напряженность которого показана на рис. 5.12, *a*. При отрицательных значениях потенциала на центральном электроде δ камеру разделения проходят отрицательные ионы, при положительных значениях потенциала – положительные ионы.

Рассмотрим случай с отрицательным потенциалом на центральном электроде δ . При равенстве подвижностей ионов обоих



знаков одного и того же вещества все результаты симметричны относительно нулевого значения потенциала. Из рис. 5.12 видно, что сброс воздушного потока происходит в точке минимума поляризующего напряжения, равного $-U$.

Ионы, попадающие в КР, начинают двигаться не только с потоком Q , но и дополнительно дрейфовать под действием электрического поля.

Параметрами, влияющими на процесс разделения ионов, служат длина камеры L , площадь ее поперечного сечения S , скорость движения воздуха в данном сечении камеры Q/S , напряженность поля $E = 2U / L$ и температура T в камере.

В первой половине камеры скорость движения отрицательных ионов v_- по направлению к измерительному электроду равна разности скорости потока и скорости дрейфа ионов в поле:

$$v_- = (Q_k + Q_a) / S - 2k \cdot U / L,$$

где k – подвижность ионов, $[k] = [\text{см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})]$.

Далее центральная часть воздушного потока проходит срединное сечение, и, быстро сбрасывая скорость продвижения к измерительному электроду, начинает продвигаться на периферию к стенке камеры и затем вдоль стенки назад к отверстиям сброса потока.

Положительные ионы во второй части камеры разделения движутся по подобным траекториям, что и поток, однако дрейф в поле приводит к более быстрому торможению, уходу к стенке и возвращению к электроду δ .

Отрицательные ионы в противовес этому за счет дрейфа движутся к измерительному электроду. Отклик детектора вызывают те ионы, которые благополучно достигают измерительного электрода, преодолев сопротивление встречного потока. Для этого их скорость

$$v_- = 2k \cdot U / L - Q_c / S$$

должна быть больше нуля: $v_- > 0$.

Следовательно, условием прохождения отрицательного иона на измерительный электрод является попадание его подвижности в по-

лосу $(Q_k + Q_a)L / (2US) > k > LQ_c / (2SU)$, т. е. $k < (Q_k + Q_a)L / (2US)$ в первой половине камеры разделения, и $k > LQ_c / (2SU)$ – во второй.

Таким образом, камера разделения обладает свойствами ионного фильтра по подвижности, полоса пропускания которого задается скоростями потоков и приложенным напряжением поляризации.

Положительные ионы совместным действием потоков и электрического поля полностью удаляются из разделительной камеры; полоса пропускания по подвижности для отрицательных ионов тем уже, чем меньше разность расходов во встречных потоках. **Фильтр имеет нулевое пропускание, если объемная скорость потока из ионизационной камеры меньше или равна расходу встречного потока чистого воздуха.**

Как показывают численные расчеты и эксперимент, полоса пропускания ИДПС при заданных расходах зависит от величины поляризующего напряжения детектора.

На рис. 5.13 приведена зависимость тока детектора от подвижности ионов для различных значений поляризующего напряжения на центральном электроде δ детектора: $-10, -15, -20, -25$ и -30 В.

Характеристики ИДПС:

– это ионный фильтр, пропускание которого задается расходами и поляризующим напряжением;

– детектор – концентрационный и селективный, так как регистрируются ионы с определенной подвижностью;

– линейность низкая, в лучшем случае два порядка;

– чувствительность к электронозахватным веществам высокая и не уступает чувствительности ЭЗД.

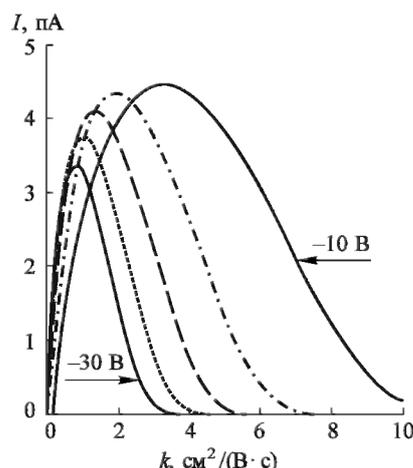


Рис. 5.13. Зависимость тока детектора от подвижности ионов для различных значений поляризующего напряжения на центральном электроде детектора: $-10, -15, -20, -25$ и -30 В



Газовый хроматограф ЭХО-В с ИДПС и воздухом в качестве газа-носителя успешно применяется для поиска взрывчатых веществ в полевых условиях.

Ниже в таблице приведены характеристики распространенных газохроматографических детекторов. Предел детектирования определен в виде массы определяемого вещества в анализируемой пробе.

Аналитические характеристики детекторов, применяемых в современных газовых хроматографах

№ п/п	Название	Предел детектирования, г	Линейный динамический диапазон	Тип	Анализируемые соединения
1	Детектор по теплопроводности (ДТП)	10^{-7}	10^4	Универсальный	Соединения, отличающиеся по теплопроводности от газа-носителя
2	Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	10^{-11}	$10^7 \dots 10^8$	Селективный	Органические соединения, ионизируемые в пламени водорода
3	Детектор электронного захвата (ДЭЗ, ЭЗД)	10^{-13}	$10^3 \dots 10^4$	Селективный	Галогенсодержащие органические соединения и соединения с высоким сродством к электрону
4	Фотоионизационный детектор (ФИД)	10^{-12}	10^7	Селективный	Соединения, ионизируемые УФ излучением, с потенциалом ионизации менее 10,7 эВ или 11,7 эВ
5	Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)	10^{-11}	$10^3 \dots 10^4$	Специфический	S- и P-содержащие соединения
6	Ионизационный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС)	10^{-13}	$10 \dots 10^2$	Селективный	Соединения, ионизируемые в воздухе β -источником

Глава 6

ЭКСПРЕССНОЕ СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАРОВ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА

Часто в аналитической практике концентрации определяемых веществ в анализируемой пробе очень низкие. Так, уровень концентрации паров углеводородов, мигрирующих из глубин Земли, равен 10^{-9} г/см³, паров взрывчатых веществ в воздухе около объектов, содержащих взрывчатые вещества, чрезвычайно низкий – от 10^{-10} до 10^{-16} г/см³ и менее. Прямой анализ таких проб неэффективен ввиду недостаточной чувствительности детекторов. Поэтому концентрирование является важнейшим средством повышения обнаружительной способности соответствующей аппаратуры, которая становится тем выше, чем большее количество воздуха будет пропущено через концентратор и чем большая часть вещества, содержащегося в воздухе (или иной среде), будет захвачена ловушкой концентратора.

При заданном и коротком времени отбора пробы, например при обнаружении взрывчатых веществ, увеличение объема прокачанного воздуха через ловушку концентратора возможно только за счет увеличения расхода. Это влечет за собой увеличение проскока – отношения количества молекул, не задержанных ловушкой, к количеству молекул, поступивших на ее вход. В количественном анализе проскок стремятся свести к нулю. Однако в этом нет необходимости в задачах обнаружения. Здесь главное – получить максимальное количество собранного вещества за короткое время. Как будет показано далее, несмотря на растущий проскок с увеличением расхода воздуха через концентратор, масса собранного в ловушке вещества при определенных условиях может значительно увеличиваться.

Рассмотрим особенности экспрессного концентрирования на концентраторах в виде сеток из проволоки диаметром 0,05 мм из нержавеющей стали со стороной квадратной ячейки на просвет 0,08 мм. При диаметре сетки 7,5 мм число ячеек равно 2600. Для таких концентраторов характерна высокая эффективность улавливания паров хлорорганических и взрывчатых веществ [5].

Для расчета величины проскока β , т. е. отношения количества молекул, не задержанных ловушкой, к количеству молекул, поступивших на ее вход, концентраторы из сеток рассматривались, как показано на рис. 6.1, в виде пучка параллельных каналов, в которых есть режим ламинарного течения [5].

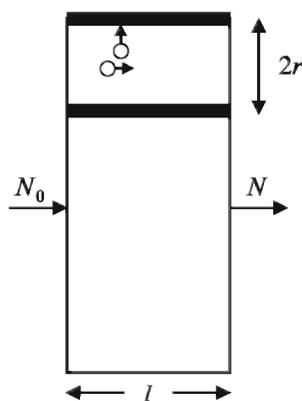


Рис. 6.1. Схема ловушки концентратора:

r – радиус канала; l – длина канала; N_0 – число молекул, поступающих в ловушку; N – число молекул, прошедших ловушку

Определим проскок, т. е. отношение

$$\frac{N}{N_0} = \beta.$$

Общее число молекул N_0 , поступающих в ловушку концентратора, равно

$$N_0 = N_t + N,$$

где N_t – число молекул, адсорбированных поверхностью ловушки, равное

$$N_t = F_a \theta, \quad (6.1)$$

здесь F_a – площадь поверхности ловушки; θ – число молекул, адсорбированных на единицу площади.

При $N_0 = \text{const}$

$$dN_t = -dN = d(F_a \theta).$$

Тогда

$$-\frac{dN}{dt} = F_a \frac{d\theta}{dt},$$

где $\frac{d\theta}{dt}$ – скорость адсорбции.

Скорость адсорбции молекул на поверхность ловушки (сорбента) можно определить как

$$\frac{d\theta}{dt} = sZ, \quad (6.2)$$

где Z – удельная частота соударения молекул с поверхностью канала ловушки; s – коэффициент, или вероятность осаждения (прилипания) молекул на поверхности сорбента. Величина s характеризует взаимодействие молекул с поверхностью, в частности энергию адсорбции.

Тогда с учетом формул (6.1) и (6.2) можно записать:

$$\frac{dN_t}{dt} = -\frac{dN}{dt} = sZF_a,$$

где ZF_a – частота соударения, которую определим следующим образом:

$$ZF_a \approx \frac{N}{t_d},$$

здесь t_d – время диффузии молекул из центра канала к поверхности, назовем это постоянной времени ловушки.

В результате имеем $\frac{dN}{dt} = -\frac{sN}{t_d}$. Решение этого уравнения дает

$$N = N_0 \exp(-st / t_d),$$

и, следовательно, для проскока β получим

$$\beta = N / N_0 = \exp(-st / t_d),$$

где t – время прохождения потока через ловушку.

Для ловушки с параметрами: r – радиус канала; l – длина; q – расход газа в ловушке через один канал определится величина t :

$t = \frac{l\pi r^2}{q}$; t_d определяем из уравнения Эйнштейна ($r^2 = 6Dt_d$):

$$t_d = \frac{r^2}{6D}, \text{ где } D - \text{ коэффициент диффузии, тогда } t/t_d = \frac{l\pi r^2 6D}{qr_2} = \frac{6\pi D l}{q}, \text{ и проскок будет равен}$$

$$\beta = \exp(6\pi D l s / q). \quad (6.3)$$

В расчетах эквивалентная величина длины канала принималась равной $2\pi d_i$, т. е. $l = 2\pi d_i$, где d_i – диаметр проволоки сетки.

Для ловушки из n каналов общий расход составит $Q = nq$, тогда

$$\beta = \exp(-Q_d / Q), \quad (6.4)$$

где величина $Q_d = 6\pi D n l s$ по физическому смыслу является диффузионным потоком вещества к поверхности сорбента.

Расчет β по приведенной методике удовлетворительно отражает ход экспериментальных зависимостей проскока от величины потока через концентратор, как иллюстрирует рис. 6.2.

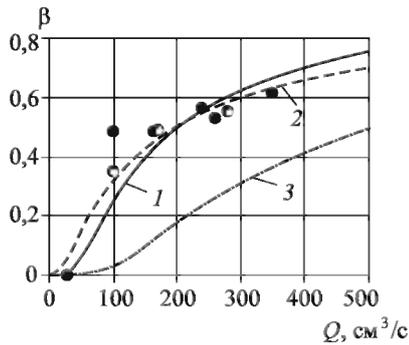


Рис. 6.2. Зависимость проскока молекул ТНТ через концентратор от расхода воздуха:

- – измерения по наклону прямых $A = f(t_n)$, где t_n – время накопления,
- о – измерения прямые

как иллюстрирует рис. 6.2.

Расчетные кривые (в расчетах принималось число каналов 2600 при диаметре ловушки концентратора 7,5 мм):

$$1 - \beta = \exp(-140 / Q);$$

$$2 - \beta = \exp[(-140 / Q)^{0,72}];$$

$$3 - \beta = \exp(-350 / Q).$$

Из приведенного расчета проскока следует ряд важных характеристик экспрессного концентрирования.

1. С учетом проскока относительный отклик A' газоанализатора можно представить в безразмерном виде:

$$A' = Q / Q_d [1 - \exp(-Q_d / Q)].$$

Зависимость A' показана на рис. 6.3.

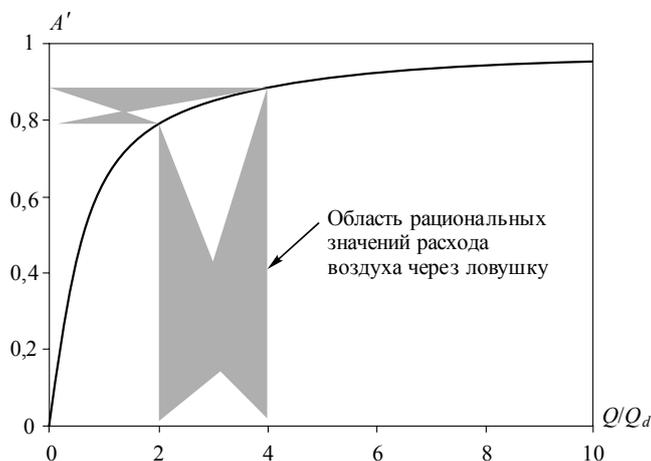


Рис. 6.3. Зависимость относительного отклика хроматографа от относительного расхода воздуха через концентратор

График, изображенный на рис. 6.3, показывает практически линейный прирост сигнала для значений Q , меньших Q_d . Отсюда следует:

- условие оптимизации высокого расхода воздуха при концентрировании;
- величину отношения Q/Q_d целесообразно задавать в пределах от 2 до 4.

2. Из условия обнаружения вещества

$$V_s(1-\beta) \geq V_0,$$

где V_s , V_0 – объем воздуха, пропущенного через ловушку за время t_n , и объем, содержащий необходимое для обнаружения количество вещества. Из этого условия определяется зависимость безразмерного времени прокачки воздуха t_n/t_{s0} от проскока β :

$$-t_n/t_{s0} \geq \ln \beta / (1-\beta),$$

где \ln – натуральный логарифм; $t_{s0} = V_0/Q_d$.

3. Зависимость относительно времени концентрирования от проскока: $-t_n / t_{s0} = \ln \beta / (1 - \beta)$ представлена на рис. 6.4.

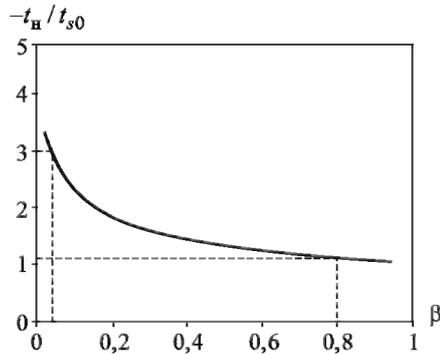


Рис. 6.4. Зависимость относительно времени концентрирования от проскока

Из графика (рис. 6.4) следует, что с уменьшением проскока в интервале $0,8 \geq \beta \geq 0,05$ время отбора пробы t_n / t_{s0} увеличивается не более, чем в три раза. Отсюда получаем следующее правило:

для сокращения времени отбора пробы выгодней работать при значительных проскоках, т. е. выбирать большие расходы при весьма прозрачных ловушках. В частности, оптимальный расход: $Q = (2 \dots 4) Q_d$

соответствует высокому проскоку $\beta = 0,6 \dots 0,8$.

Глава 7

ЭКСПРЕССНЫЙ ВВОД ПРОБЫ С КОНЦЕНТРАТОРА

Быстрый съем пробы паров с ловушки концентратора осуществляется путем термодесорбции.

Наиболее общим случаем нагрева концентратора является контактный нагрев, примененный в газовых хроматографах серии ЭХО. Рассмотрим эффективность термодесорбционного ввода пробы в газохроматографическую колонку при таком способе нагрева. Схема ввода изображена на рис. 7.1.

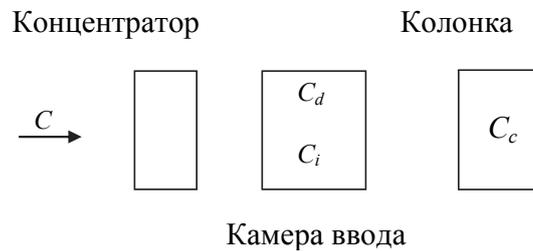


Рис. 7.1. Схема ввода пробы с концентратора

В результате термосорбции в камере ввода пробы концентрация термодесорбированного вещества с учетом различных потерь будет составлять C_d , а могла бы составить $C_i = C\varepsilon_s$, где C_i – концентрация в камере ввода после полной десорбции; ε_s – эффективность концентрирования; C – концентрация вещества в воздухе. Поэтому эффективность десорбции ε_d будет равна $\varepsilon_d = C_d / C_i$.

Определим ε_d исходя из того, что число молекул, десорбирующихся за единицу времени в некоторый момент, пропорциональ-



но общему количеству молекул N , присутствующих на поверхности в этот момент, и обратно пропорционально времени пребывания t_s молекул на поверхности, т. е.

$$dN / dt = -N / t_s,$$

где $t_s = \tau_0 \exp[W_d / (RT_s)]$, τ_0 – период колебаний молекул на поверхности твердого сорбента (ловушки) в направлении, перпендикулярном к поверхности; $R = 8,314$ Дж/(моль · К) – газовая постоянная; W_d , Дж/моль – энергия десорбции, зависящая от свойств сорбента и от характера поверхности; T_s , К – температура десорбции. Если в процессе десорбции $T_s = \text{const}$, то из решения этого уравнения следует, что число молекул, остающихся на поверхности ловушки после времени выдержки t_d , составит

$$N = N_i \exp(-t_d / t_s),$$

где N_i – начальное число молекул на поверхности. Тогда эффективность десорбции ε_d определится выражением

$$\varepsilon_d = 1 - \exp(-t_d / t_s). \quad (7.1)$$

Десорбированная проба далее вводится в колонку с потоком газа-носителя. Длительность ввода обозначим t_i . Размывание пробы во времени при вводе определится ее экспоненциальным разбавлением. Если начальная концентрация после десорбции равна C_d , то концентрацию C_c в начале колонки можно определить как

$$C_c = C_d [1 - \exp(-q_i t_i / V)], \quad (7.2)$$

где q_i – объемный расход газа-носителя при вводе пробы; V – объем камеры ввода. Так как эффективность ввода (дозирования) с учетом разбавления можно охарактеризовать как $\varepsilon_c = C_c / C_d$, то с

учетом (7.1) и (7.2) приходим к следующему выражению для эффективности ввода пробы с учетом термодесорбции и разбавления:

$$\varepsilon_i = [1 - \exp(-t_d / t_s)][1 - \exp(-q_i t_i / V)], \quad (7.3)$$

где $V / q_i = t_V$ – время заполнения камеры ввода; t_i – время дозирования; t_d – время нагрева концентратора; t_s – время пребывания молекул на поверхности; q_i – объемный расход газа-носителя при вводе.

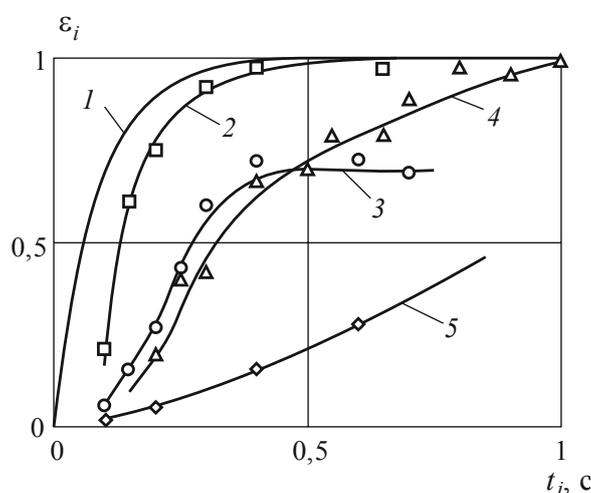


Рис. 7.2. Зависимость эффективности ввода пробы от времени дозирования:

1 – полная мгновенная десорбция (расчетная кривая); 2 – ввод моонитротолуола с нагревом концентратора – ловушки из немодифицированной сетки из нержавеющей стали; 3 – ввод 2,4,6-ТНТ с нагревом концентратора, ловушка – немодифицированная многоканальная стеклянная пластинка толщиной 1 мм с диаметром каналов 40 мкм; 4 – ввод 2,4,6-ТНТ с нагревом концентратора, ловушка – немодифицированная сетка из нержавеющей стали; 5 – ввод 2,4,6-ТНТ без нагрева концентратора, ловушка – немодифицированная сетка из нержавеющей стали

Анализ выражения (7.3) показывает, что высокая эффективность ввода пробы может быть получена при времени дозирования t_i менее 0,5 с.



В подтверждение возможности эффективного ввода проб за короткое время не более 0,5 с на рис. 7.2 показаны экспериментальные зависимости степени полноты ввода ε_i от времени дозирования для различных концентраторов и условий ввода (кривые 2–5). Концентраторы нагревались до температуры 350 К и выдерживались нагретыми примерно 3 с. Расчетная кривая 1 соответствует эффективности ввода при условии полной мгновенной десорбции.

Глава 8

ВИХРЕВОЙ ДИСТАНЦИОННЫЙ ПРОБООТБОР

Рассмотрим один из эффективных методов отбора проб воздуха с поверхности объектов.

Пробоотбор воздуха с поверхности объектов осуществляется, как правило, путем прямого всасывания воздуха. При прямом всасывании, как показывает опыт, необходим практически непосредственный контакт входного патрубка с обследуемой поверхностью. При этом площадь контакта близка к площади входного отверстия, диаметр которого обычно невелик и равен около 10 мм. Поэтому при резко неравномерном распределении обнаруживаемых веществ в воздухе около объекта можно вообще ничего не обнаружить, даже если отбирать пробу вблизи источника паров. Это влечет за собой низкую скорость обследования, высокую вероятность пропусков.

Вихревой способ отбора проб, решающий задачу расширения зоны захвата пробы и повышения эффективности извлечения пробы из обследуемых объектов, был предложен в 1981 г. [Солдатов В.П., Кузнецов В.В., Морозов А.А. и др. А.С. № 969089, СССР, 1981]. Схема вихревого способа показана на рис. 8.1.

Способ состоит в обдуве обследуемого объекта закрученной струей воздуха, создающей восходящее к входу в пробоотборник течение, захватывающее примеси с обдуваемой поверхностью [5]. Вследствие этого в промежутке между обдуваемой поверхностью и входом в пробоотборное устройство образуется область разрежения и обратных течений, из которой проба отбирается для последующего анализа с использованием предварительного концентрирования или без него.

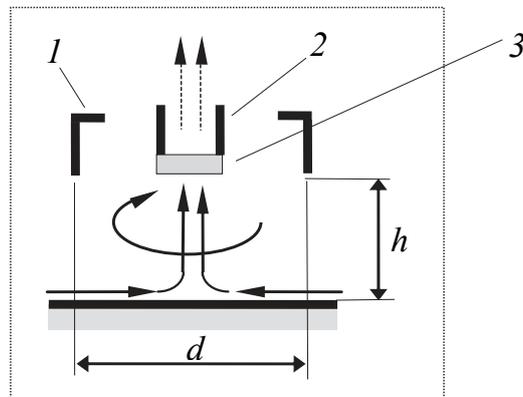


Рис. 8.1. Схема вихревого способа отбора проб:

1 – камера закрутки воздуха; 2 – линия прокачки воздуха через концентратор; 3 – концентратор

Другими словами, при вихревом способе формируется протяженный бесстеночный канал переноса пробы между обследуемой поверхностью и входом в пробоотборное устройство с расширением канала у поверхности, что создает разрежение на большой площади. Отпадает необходимость прямого контакта устройства с объектом.

В технических устройствах вихрь может быть сформирован путем тангенциальной подачи воздуха от внешнего источника в камеру закрутки или с помощью вращающегося колеса с лопатками (крыльчатки). В пробоотборном устройстве на закрутку воздуха накладывается отсос воздуха из осевой зоны вихря. Степень закрутки вихря можно оценивать по расходу воздуха, подаваемого в камеру, или по скорости вращения закручивающей крыльчатки. Производительность отсоса также может оцениваться по расходу воздуха через всасывающий патрубок.

Для выяснения преимуществ вихревого способа отбора проб целесообразно сначала рассмотреть обычное всасывание воздуха через трубку определенного диаметра. Характерные особенности прямого всасывания можно получить при рассмотрении картины течения при точечном всасывании несжимаемого газа из сферического пространства. Для разрежения $\Delta p'_d$ на плоскости при прямом

всасывании в работе [5, с. 134] получена следующая зависимость от расстояния h от вихреобразующего аппарата до плоскости:

$$\Delta p'_d = 1 / (1 + k_d h / d)^4, \quad (8.1)$$

где k_d – постоянная величина, не зависящая от h .

Чтобы оценить характер зависимости разрежения от расстояния h при вихревом отборе, рассмотрим простейшую модель течений, в которой суммарный восходящий поток ядра вихря Q_g , создаваемый побудителями отсоса и закрутки, состоит из потока Q_c , идущего от преграды, и потока бокового натекания Q_h , так что

$$Q_g = Q_c + Q_h.$$

Полезным здесь является поток Q_c . Именно он несет пробу на вход в канал отсоса, но какая часть потока Q_c попадет в этот канал, зависит от соотношения производительностей откачки побудителя (насоса) отсоса Q_s и побудителя закрутки Q_r .

Расходы Q_c и Q_h представим как произведения средних скоростей натекания воздуха в цилиндрическую область восходящего потока и соответствующих площадей потоков: $Q_c = v_c S_c$ и $Q_h = v_h S_h$, где S_c – площадь поперечного сечения восходящего потока; S_h – площадь его боковой поверхности; v_c и v_h – соответствующие средние скорости натекания через указанные поверхности. Путем использования такого подхода в работе [5, с. 137] получена следующая зависимость для относительного разрежения $\Delta p'_w$ на плоскости, создаваемого вихрем:

$$\Delta p'_w = 1 / [1 + k_p h / (3d)]^2, \quad (8.2)$$

где k_p – постоянная величина, не зависящая от h ; d – диаметр вихреобразующего аппарата.

Анализ формул (8.1) и (8.2) показывает, что спад разрежения с увеличением расстояния между объектом и входом в пробоотбор-



ник при вихревом способе отбора идет, по крайней мере, на два порядка медленнее, чем при простом всасывании. Например на расстоянии $h = d$ отношение $\Delta p'_w / \Delta p'_d$ будет равно около 10^3 , т. е. разница в спаде составит три порядка в пользу вихревого способа взятия проб!

На рис. 8.2 показаны экспериментальные зависимости изменения разрежения на обследуемой поверхности от расстояния h в единицах d для прямого всасывания (кривая 1) и при вихревом обдуве (кривая 2). Из сравнения графиков 1 и 2 видно, что с увеличением расстояния h между обследуемой поверхностью и пробоотборником разрежение на преграде уменьшается примерно в сто раз медленнее, чем при прямом всасывании. Это позволяет менять дистанцию пробоотбора в весьма широких пределах без существенной потери эффективности процесса.

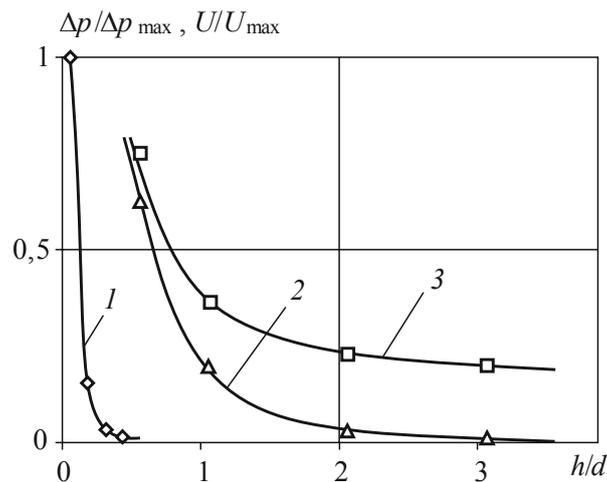


Рис. 8.2. Зависимости разрежения $\Delta p / \Delta p_{\max}$ (кривые 1 и 2) и сигнала отклика U / U_{\max} (кривая 3) от расстояния между обследуемой поверхностью и пробоотборным устройством: 1 – $1 - \Delta p / \Delta p_{\max}$ при прямом всасывании; 2 – $\Delta p / \Delta p_{\max}$ при вихревом обдуве; 3 – U / U_{\max} при вихревом обдуве

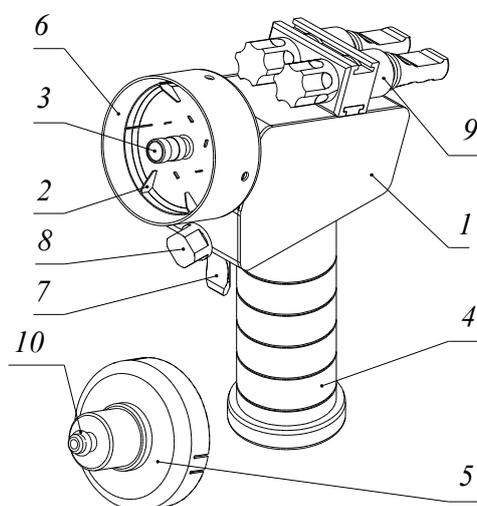


Рис. 8.3. Вихревое пробоотборное устройство:

1 – корпус; 2 – завихритель; 3 – концентратор;
4 – рукоятка; 5 – насадок; 6 – кожух; 7 – рычаг включения и выключения устройства;
8 – предохранитель; 9 – кассета концентраторов; 10 – кольцо резиновое



Рис. 8.4. Применение вихревого пробоотборного устройства для обследования объекта



На рис. 8.3 показано автономное вихревое пробоотборное устройство. Насадок 5 предназначен для использования устройства в режиме обычного всасывания воздуха, например, как в пылесосе. На рис. 8.4 показан пример применения вихревого пробоотборного устройства для обследования объекта (см. цветную вклейку).

Глава 9

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия является физико-химическим методом анализа, заключающимся в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией ионов [6, 19]. Принципиальная схема масс-спектрометра изображена на рис. 9.1.

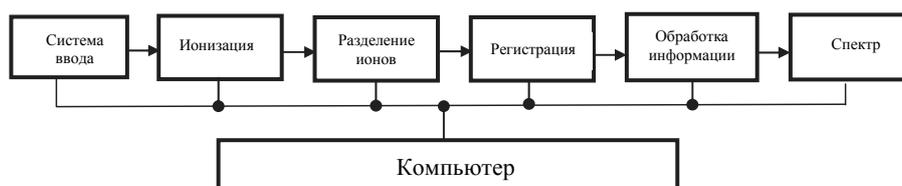


Рис. 9.1. Принципиальная схема масс-спектрометра

Если масс-спектрометр используется в качестве ГХ-детектора, то эта технология анализа называется хромато-масс-спектрометрией.

После того как проведена ионизация образца, необходимо разделить ионы. Для этой цели используется несколько типов анализаторов ионов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

9.1. Магнитный анализатор с однократной фокусировкой

Хронологически первым анализатором масс был предложен в 1918 г. Демпстером именно магнитный [Dempster A.J. Phys. Rev., 11, 316 (1918)]. Принципиальная схема его магнитного анализатора представлена на рис. 9.2.

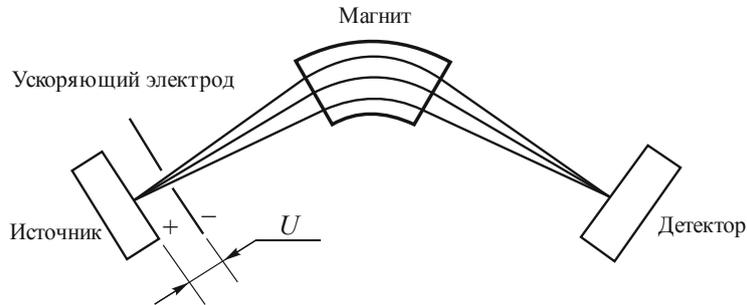


Рис. 9.2. Принципиальная схема масс-спектрометра с магнитным анализатором [6]

Ион, образовавшийся в источнике, выводится из него благодаря системе электродов и ускоряется потенциалом U (2...8 кВ) по направлению к анализатору. Если m – масса иона, e – единичный заряд, z – число единичных зарядов у иона, v – скорость иона, тогда кинетическая энергия иона на входе в магнитный анализатор выражается следующим уравнением [6, 19]:

$$zeU = mv^2 / 2. \quad (9.1)$$

Попадая в магнитное поле с магнитной индукцией B перпендикулярно магнитным силовым линиям, этот ион будет двигаться по окружности r , причем сила Лоренца уравновешивается центробежной силой:

$$Bzev = mv^2 / r. \quad (9.2)$$

Примечание: в масс-спектрометрической литературе иногда употребляют термин «напряженность магнитного поля H » при определении силы Лоренца, это допустимо только для вакуума, так как в вакууме $B = H$.

Уравнение (9.2) может быть представлено в форме $Bzer = mv$, которая демонстрирует, что магнит является анализатором импульсов, а не масс. Комбинация уравнений (9.1) и (9.2) приводит к основному уравнению разделения ионов в магнитном анализаторе:

$$m / ze = B^2 r^2 / (2U). \quad (9.3)$$



Для получения масс-спектра можно сканировать индукцию магнитного поля либо ускоряющее напряжение. Однако изменение величины ускоряющего напряжения всего в два раза вызывает некоторую дефокусировку ионного пучка и потерю чувствительности. При этом изменяется и разрешающая способность. Поэтому масс-спектры принято получать сканированием индукции магнитного поля.

9.2. Электростатический анализатор. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой

Поскольку секторный магнит является анализатором импульсов, а не масс, ионы с одной массой, но различной кинетической энергией не собираются в точечном фокусе однофокусного магнитного прибора. Разброс кинетической энергии ионов лимитирует достижимое разрешение. Для преодоления этого недостатка на пути следования ионов ставят дополнительный электростатический сектор (рис. 9.3). Такой масс-спектрометр называется **масс-спектрометром с двойной фокусировкой** [6, 19].

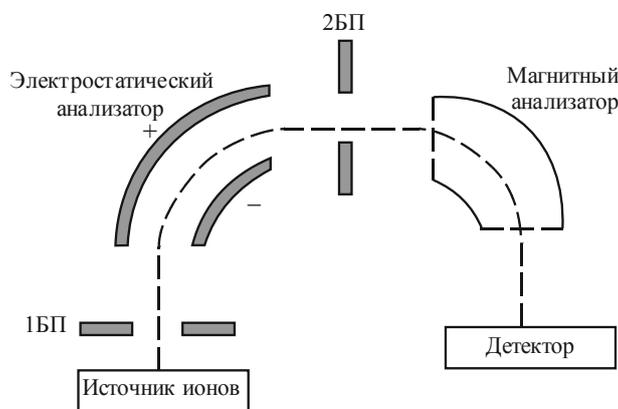


Рис. 9.3. Принципиальная схема магнитного секторного прибора двойной фокусировки прямой геометрии (БП – бесполевого пространство)

Электростатический анализатор может располагаться до или после магнитного. В первом случае принято говорить о прямой геометрии прибора, во втором – об обратной.

Попадая в электростатический сектор с напряженностью электрического поля E , ион движется по круговой орбите с радиусом r таким образом, что сила электрического поля уравнивается центробежной силой:

$$mv^2 / r = zeE. \quad (9.4)$$

Учитывая кинетическую энергию ионов ($zeU = mv^2 / 2$), можно получить следующее выражение:

$$r = 2U / E. \quad (9.5)$$

Следовательно, на выходе электростатического анализатора ионы будут иметь одинаковую энергию вне зависимости от их массы.

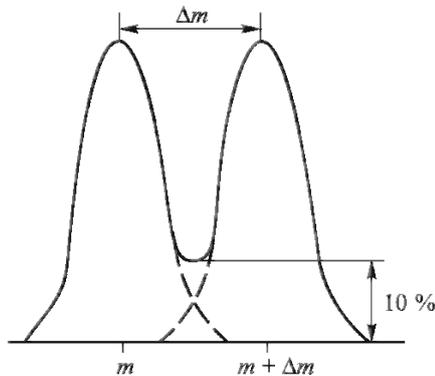


Рис. 9.4. Определение разрешающей способности прибора

Приборы с двойной фокусировкой характеризуются большей разрешающей способностью. Под разрешением R понимается способность получать на данном приборе отдельную регистрацию двух ионов (рис. 9.4) с массами m и $m + \Delta m$. Величина R формально соответствует отношению m к Δm . Здесь и ниже масса ионов выражается целым числом в а.е.м. Отношение $m/(ze)$ в практической масс-спектрометрии также принято представлять це-

лым числом в а.е.м. или дальтонах (Да), что по размерности соответствует отношению m/z , где z – число единичных зарядов у иона ($1 \text{ а.е.м.} = 1 \text{ Да} \approx 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$).

Идеальная форма пиков ионов – прямоугольная, реальная – гауссова. В зависимости от глубины ложбины между двумя соседними пиками принято говорить о разрешении на уровне 10 % от высоты пиков для магнитных приборов и 50 % – для квадрупольных. Если $\Delta m = 1$, то R теоретически соответствует максимальной массе, регистрируемой прибором, когда пики остаются разделенными.

Например, разрешение в 80 000 Да не означает, что на приборе можно получить разрешенный пик однозарядных ионов с такой массой. Регистрируемая масса пропорциональна B^2/U (см. (9.3)), но



безграничное увеличение B сопряжено с техническими сложностями и нецелесообразно, а уменьшение U понижает и разрешающую способность. Для расчета разрешающей способности можно использовать один пик. В этом случае в качестве Δm используется полуширина пика с массой m .

Масс-спектрометры с двойной фокусировкой (секторные приборы) характеризуются диапазоном величин $m/(ze)$ до 10 000, высокой точностью измерения масс и высоким динамическим диапазоном 10^7 . Давление в анализаторе секторного прибора не должно превышать 10^{-6} мм рт. ст.

Существует несколько схем масс-спектрометров с двойной фокусировкой, в том числе схемы Маттауха и Герцога, а также Демстера.

9.3. Квадрупольный масс-спектрометр

Квадрупольный масс-спектрометр представляет собой систему из четырех стержней-электродов, к которым приложены постоянное U и высокочастотное переменное напряжение, изменяющееся во времени как $U_0 \cos(\omega t)$.

Противоположные стержни заряжены одинаково (рис. 9.5) [19].

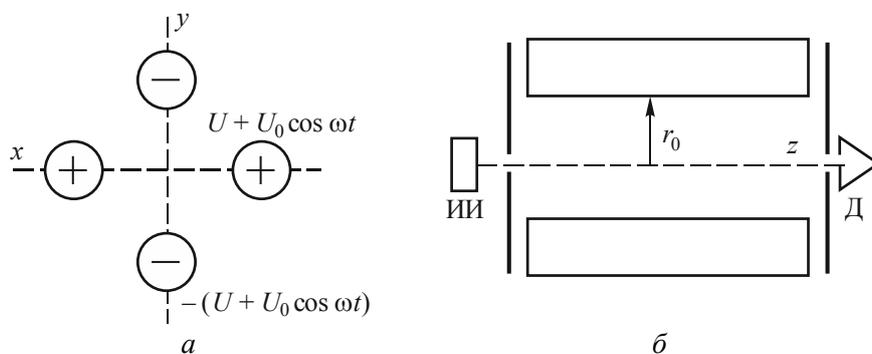


Рис. 9.5. Квадрупольный масс-спектрометр: поперечный (а) и продольный (б) разрезы; ионный пучок движется от источника ионов (ИИ) по направлению к детектору (Д)

Принцип работы анализатора состоит в том, что под действием постоянного и переменного электрических полей заряженные ча-

стицы с массой m испытывают стабильные колебания и могут пройти через квадрупольный фильтр (т. е. между электродами вдоль осевой линии) только при определенных значениях постоянного и переменного напряжения на электродах. Частицы с другими массами при этом движутся слишком далеко от главной оси системы и, сталкиваясь со стержнями, выбывают из потока. Меняя напряжения на стержнях U и U_0 , возможно производить развертку масс-спектра, сохраняя при этом постоянной величину $\frac{U}{U_0}$. Регистрируемая масса m пропорциональна U_0 , т. е. линейное изменение U_0 представляет калибруемую линейную шкалу масс.

Квадруполь легко управляется компьютером, имеет хороший динамический диапазон (10^5), стыкуется со всеми системами ввода, способен без модифицирования разделять и положительные, и отрицательные ионы. Его достоинствами являются также быстрота сканирования, небольшие размеры, дешевизна и возможность работы при повышенном (до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) давлении. Эти факторы обусловили широкое распространение квадрупольных приборов начиная с 70-х годов XX века.

Современные квадрупольные приборы работают в диапазоне величин $m/(ze)$ до 3000...4000, что делает их чрезвычайно удобными для анализа биомолекул с применением электрораспыления, когда образование многозарядных ионов происходит в условиях атмосферного давления.

К недостаткам анализаторов этого типа можно отнести низкую разрешающую способность.

9.4. Ионная ловушка (Ion Trap)

Основой этого анализатора является ячейка с тремя электродами (рис. 9.6). Два концевых (полюсных) гиперболических по форме электрода заземлены, между ними располагается электрод кольцевой формы, на который подается радиочастотное напряжение мегагерцового диапазона.

Эта система электродов создает поле, позволяющее удерживать ионы достаточно долгое время в поле центрального электрода



(ловушке). Для ионизации образца в ловушке используется электронная или химическая ионизация в импульсном режиме (0,1...10 мс). Образовавшиеся ионы удерживаются полем центрального электрода.

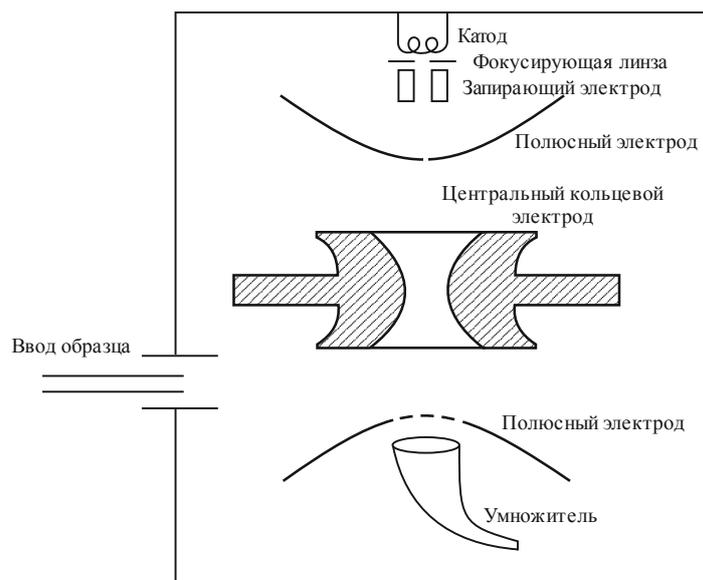


Рис. 9.6. Принципиальная схема ионной ловушки

Импульсное изменение амплитуды радиочастотного напряжения на центральном электроде заставляет ионы с определенным отношением $m/(ze)$ переходить на нестабильные траектории и покидать ловушку (образованную полем центрального электрода), попадая в систему регистрации – на электронный умножитель.

Достоинства данного анализатора: разрешающая способность по отношению массы иона к его заряду до 25 000, высокая чувствительность, небольшие размеры и самая низкая среди масс-спектрометров стоимость прибора. *К недостаткам* можно отнести протекание в ловушке ионно-молекулярных реакций, что приводит к искажениям стандартного масс-спектра. В результате использование стандартных компьютерных библиотек NIST и Wiley для идентификации соединений по масс-спектрам оказывается менее эффективным, чем в случае магнитных или квадрупольных анализаторов.

9.5. Времяпролетный масс-спектрометр (TOF, Time Of Flight)

Этот тип анализатора масс основан на простейшем принципе: скорость разогнанных в электрическом поле ионов обратно пропорциональна корню квадратному из их масс:

$$zeU = mv^2 / 2, \quad (9.6)$$

где U – ускоряющее напряжение.

На рис. 9.7 представлена схема линейного варианта времяпролетного масс-спектрометра, предложенная в пионерской работе Мак-Ларена и Уайли [M.C. Wiley, I.H. McLaren. Rev. Sci. Instrum., 1955, 26, 1150]. Ионы, образовавшиеся в источнике (ИИ), ускоряются разностью потенциалов между стенкой источника и сеткой по направлению к детектору. В бесполовой области дрейфа происходит разделение ионов по скоростям (следовательно, по массам).

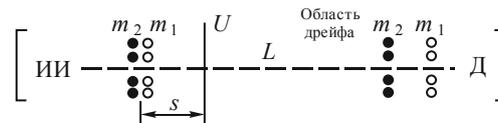


Рис. 9.7. Схема принципа действия линейного времяпролетного масс-спектрометра

Разделение ионов с массой m_1 и m_2 на пути от ионного источника (ИИ) до детектора (Д) показано на рис. 9.7.

Если ионы движутся в полой трубе, то они достигают детектора в порядке увеличения своей массы. Анализатор такого типа крайне прост и дешев. Диапазон масс в таком анализаторе практически не лимитирован. Недостатки анализатора: низкая разрешающая способность и невозможность применения с непрерывными методами ионизации.

При длине области дрейфа, равной L , время достижения ионом детектора определяется по формуле

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zeU}}. \quad (9.7)$$



Для разности потенциалов 3 кВ и длины трубы дрейфа 0,5 м ион с $m/(ze)$ 500 достигает детектора за 15 мкс, а ион с $m/(ze)$ 50 – за 4,6 мкс, т. е. масс-спектр в диапазоне от 50 до 500 Да можно зарегистрировать за время около 15 мкс. Время можно увеличивать за счет уменьшения разности потенциалов или увеличения длины дрейфа.

Основные достоинства времяпролетных приборов:

- повышенная чувствительность, так как детектора достигают все ионы, а в сканирующих анализаторах их достигает меньше 1 %;
- высокий верхний порог селектируемой массы иона.

9.6. Аналитические характеристики масс-спектрометров

Основными техническими характеристиками масс-спектрометров являются: скорость сканирования, чувствительность, динамический диапазон, разрешение.

Скорость сканирования

- Для того чтобы проанализировать все ионы по отношению $m/(ze)$, в масс-анализаторе должны сканироваться все значения поля, нужные для пропускания к детектору всех интересующих ионов. Скорость развертывания поля называется скоростью сканирования, которая должна быть максимальна (соответственно время сканирования должно быть минимальным), поскольку масс-спектрометр должен зарегистрировать сигнал за время импульса ввода пробы, например, за время хроматографического пика, которое может составлять несколько секунд.

- Самым медленным масс-анализатором является магнитный, минимальное время сканирования которого, без особой потери чувствительности, составляет доли секунды, в то время как квадрупольный масс-анализатор может регистрировать спектр за десятые доли секунды, ионная ловушка – еще быстрее.

- Любое сканирование во всех перечисленных типах масс-анализаторов является компромиссным – с увеличением скорости сканирования понижается чувствительность, так как меньше времени тратится на запись сигнала каждого массового числа. Для типичных методов анализа скорости сканирования квадрупольного



анализатора или ионной ловушки оказывается достаточно для получения удовлетворительных результатов. Вместе с тем для высокопроизводительного анализа сложных молекулярных систем желательно использовать времяпролетный масс-спектрометр, который способен записывать масс-спектры со скоростью 40 000 спектров в секунду.

Разрешение

- Разрешение, или разрешающая способность, масс-спектрометра определяется как возможность масс-анализатора разделять ионы с близкими массами. Очень важно определить массы ионов максимально точно, что позволяет вычислить атомный состав иона или идентифицировать молекулу путем сравнения с базой данных, сократив число возможных кандидатов с тысяч и сотен до единиц или одного единственного. Для магнитных масс-анализаторов, в которых расстояние между пиками масс-спектра не меняется в рабочем диапазоне масс ионов, разрешение представляет собой величину, равную $m/\Delta m$. Эта величина, как правило, определяется по 10 %-й высоте пика. Таким образом, разрешение 1000 означает, что пики с массами 100,0 а.е.м. и 100,1 а.е.м. отделяются друг от друга, т. е. не накладываются вплоть до 10 % высоты.

- Для анализаторов, в которых расстояние между пиками меняется в рабочем диапазоне масс (чем больше масса, тем меньше расстояние), таких как квадрупольные анализаторы, ионные ловушки, времяпролетные анализаторы, разрешение $m/\Delta m$ имеет другой смысл: оно характеризует конкретную массу. Поэтому эти масс-анализаторы характеризуются по ширине пиков – величине, остающейся постоянной во всем диапазоне масс. Ширина пиков измеряется на уровне 50 % их высоты. Для таких приборов ширина пика на полувысоте, равная единице, означает, что такой масс-анализатор способен различить номинальные массы, отличающиеся на атомную единицу массы практически во всем его рабочем диапазоне.

Динамический диапазон

Динамический диапазон – отношение максимального и минимального значений детектируемых сигналов. Масс-спектрометры для анализа органических соединений характеризуются динамиче-



ским диапазоном в 5...6 порядков, а масс-спектрометры для элементного анализа в 9...12 порядков.

Чувствительность

Обычно рассматривают связанный с чувствительностью параметр – минимальное определяемое количество вещества, или порог определения (обнаружения). Типичная величина порога определения масс-спектрометра для анализа органических соединений составляет $1 \cdot 10^{-12}$ г при вводе одного микролитра раствора.

9.7. Методы ионизации пробы

Поскольку в масс-спектрометрии исследуются ионы, то после ввода веществ в прибор необходимо провести ионизацию их молекул. На сегодняшний день существует несколько десятков методов ионизации.

9.7.1. Электронный удар или электронная ионизация (ЭУ, Electron Impact, Electron Ionization, EI)

Исторически это первый метод ионизации органических соединений. Он же остается и наиболее распространенным на сегодняшний день. Основными достоинствами метода являются надежность и универсальность. Кроме того, в существующих компьютерных библиотеках масс-спектров (Wiley и NIST) используются именно спектры электронного удара.

Название метода – электронный удар – несколько не соответствует действительности. Реального удара электронов по молекуле не происходит. Электрон, пролетающий вблизи молекулы, возбуждает ее электронную оболочку. Собственные электроны молекулы перемещаются на более высокие орбитали и могут покинуть молекулу. В связи с этим в последнее время термин «электронный удар» (особенно в англоязычной литературе) заменяется на «электронную ионизацию».

Пучок электронов, эмиттируемых катодом (проволока или пластина из рения или вольфрама) и ускоряется потенциалом 12...70 В по направлению к аноду. Вещество в газовой фазе (давление в камере ионизации 10^{-5} ... 10^{-6} мм рт. ст.) взаимодействует с электро-

нами и ионизируется. Формально можно представить процесс ионизации уравнением



В результате образуется молекулярный ион ($M^{+\bullet}$) – катион-радикал. Эффективность ионизации очень низка. Фактически ионизируется примерно одна из десяти тысяч молекул образца. Более 99,99 % неионизированных молекул вещества откачивается из источника вакуумными насосами. Вероятность ионизации меняется от вещества к веществу. Эта характеристика вещества имеет количественный показатель, называемый **сечением ионизации**.

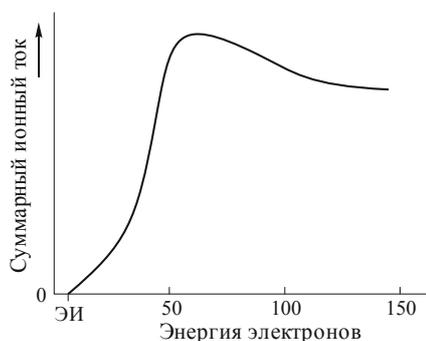


Рис. 9.8. Зависимость величины ионного тока от энергии ионизирующих электронов в эВ

Важным параметром является энергия ионизирующих электронов. График зависимости ионного тока от энергии ионизирующих электронов представлен на рис. 9.8. Ионный ток достигает максимума при энергиях электронов около 50 эВ. Стандартные масс-спектры ЭУ принято снимать ионизирующими электронами с энергией около 70 эВ.

Использование электронов с энергией около 70 эВ помимо высокой эффективности ионизации объясняется и большей стабильностью спектра.

Чем меньше угол наклона кривой эффективности ионизации в какой-либо точке, тем выше стабильность масс-спектра, поэтому высокоэнергетическая часть кривой предпочтительна.

В масс-спектрометрии под энергией ионизации (ЭИ) подразумевается первый потенциал ионизации, т. е. энергия высшей занятой молекулярной орбитали. Величина ЭИ для большинства органических соединений лежит в диапазоне 6...12 эВ. Если энергия электронов, эмиттируемых катодом, ниже ЭИ, ионизация образца невозможна, и масс-спектр не будет получен.



При бомбардировке химических соединений электронами с энергией, достаточной для ионизации этих соединений, т. е. с энергией, лишь немного превышающей ЭИ, в спектрах наблюдаются только молекулярные ионы. С увеличением энергии электронов возрастает вероятность ионизации, и молекулярные ионы могут обладать избыточной энергией на электронных колебательных степенях свободы. Молекулярный ион, приобретающий избыточную энергию, переходит из своего основного состояния в состояние, соответствующее энергии диссоциации по одной из степеней свободы; при этом может образоваться осколочный ион. При дальнейшем увеличении энергии электронов возможности для протекания процессов диссоциации все более возрастают, что находит свое отражение в усложнении масс-спектра.

В процессе ионизации молекулярный ион получает избыточную внутреннюю энергию в диапазоне 0...20 эВ. Эта избыточная энергия равномерно распределяется по всем связям, причем превышение энергии какой-либо связи ведет к ее разрыву с отщеплением нейтрального фрагмента и образованием осколочного иона. Минимальная энергия ионизирующих электронов, при которой в масс-спектре помимо молекулярного будет регистрироваться осколочный ион, называется **энергией появления** (ЭП) данного иона. Чем выше энергия ионизирующих электронов, тем большее число направлений распада $M^{+•}$ (направлений фрагментации) реализуется. При этом, если избыточная энергия осколочного иона остается высокой, могут идти вторичные процессы его распада. Принимая во внимание то, что различия в ЭП осколочных ионов очень незначительны, небольшие изменения энергии ионизирующих электронов могут приводить к весьма существенным изменениям в масс-спектре. Оптимальные условия получения спектра для идентификации веществ достигаются при энергиях электронов 50...70 эВ, когда максимален выход ионного тока, так как задействованы все возможные направления распада $M^{+•}$ (направления фрагментации).

В некоторых случаях, когда хотят увеличить интенсивность пика $M^{+•}$ (молекулярного иона), используют ионизирующие электроны с энергией 12...20 эВ. Следует подчеркнуть, что в этом случае возрастает только относительная интенсивность пика $M^{+•}$ и

пиков перегруппировочных ионов (см. ниже) по отношению к интенсивности пиков осколочных ионов, тогда как абсолютная интенсивность всех пиков в спектре падает. Это положение проиллюстрировано на рис. 9.9 [6].

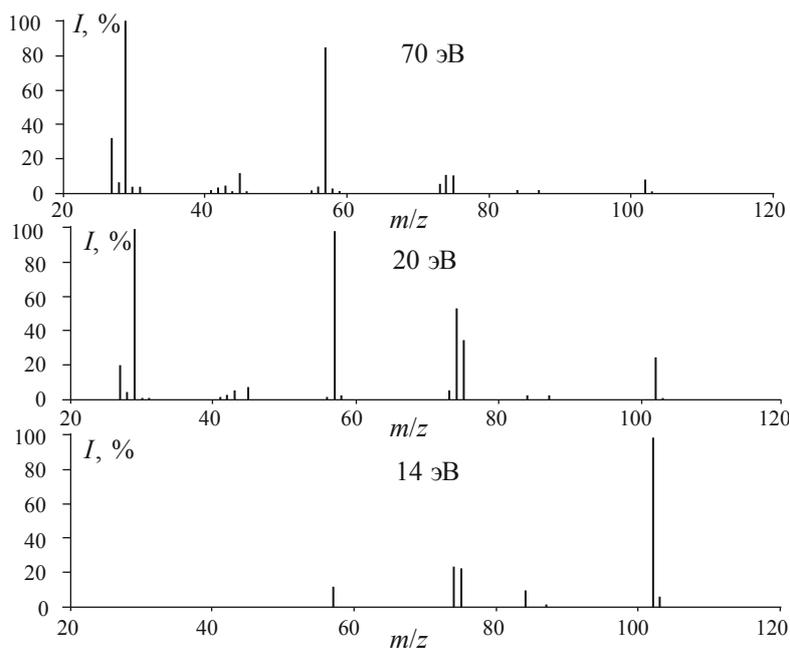


Рис. 9.9. Масс-спектр электронного удара этилпропионата (молекулярная масса 102 Да) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ

Видно, что при уменьшении энергии ионизирующих электронов уменьшается число и интенсивность пиков в спектре, хотя доля молекулярного иона возрастает. Важный вывод, который следует помнить: **если пик молекулярного иона отсутствует в масс-спектре, полученном при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, его не будет и при меньшей энергии электронов.** В этом случае можно говорить о нестабильности молекулярного иона данного соединения. Нужно отметить, что значительное число органических соединений характеризуется нестабильными молекулярными ионами в условиях электронного удара. Это один из существенных недостатков такого метода ионизации.



Наряду с положительными ионами в условиях электронного удара образуются и отрицательные ионы (молекулярные анион-радикалы). Однако качество спектров отрицательных ионов невысокое.

Энергия в 70 эВ для ионизирующих электронов в настоящее время принята за стандарт, приборы с электронной ионизацией образца, выпускаемые промышленностью, как правило, имеют именно эту величину энергии ионизации либо позволяют ее установить. Также базы данных масс-спектров содержат масс-спектры, записанные на приборах с электронной ионизацией образца и энергией ионизации в 70 эВ. Масс-спектры в научных изданиях приводятся, как правило, именно с энергией ионизации образца в 70 эВ.

Достоинства метода электронной ионизации

1. Метод ионизации наиболее распространен и прост в реализации.
2. Масс-спектр соединений богат фрагментами, что позволяет проводить структурные исследования.
3. Имеет большие базы данных масс-спектров, позволяющих быстро производить идентификацию соединений.

Недостатки метода электронной ионизации

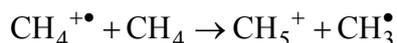
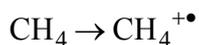
1. Не всегда можно получить молекулярный ион.
2. Большое число направлений фрагментации образца, иногда трудно по фрагментации проследить направление превращения иона.
3. Невозможность работы с образцами, которые нельзя перевести в газовую фазу – это термолабильные, высокомолекулярные, труднолетучие соединения.

9.7.2. Химическая ионизация (Chemical Ionization, CI)

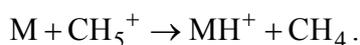
Химическая ионизация – второй по распространенности метод ионизации в настоящее время. Суть метода заключается в том, что ионизация образца происходит не пучком электронов, как в случае электронной ионизации, а пучком предварительно ионизированных молекул газа, например метана или аммиака. Ионизация мо-



лекул газа происходит с помощью электронной ионизации при 150...200 эВ и дальнейшего химического превращения газа-ионизатора. Покажем это на примере метана [19]:



Сталкиваясь с молекулами образца, ионизированные молекулы газа передают свой заряд в виде протона:



Далее протонированная молекула образца выталкивается электрическим полем в сторону масс-анализатора.

Достоинства метода химической ионизации

1. Мягкий метод ионизации, при котором молекуле образца передается около 5 эВ избыточной энергии, что препятствует процессам фрагментации и позволяет подвергать анализу нестойкие молекулы.
2. Интенсивный пик молекулярного иона.

Недостатки метода химической ионизации

1. Отсутствие фрагментации, что не позволяет судить о структуре вещества и сравнить спектр с базами масс-спектральных данных.
2. Возможность провести анализ только тех соединений, которые можно перевести в газовую фазу (испарить).

Глава 10

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКИ ПРИ ПОИСКЕ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Настоящая глава написана в соавторстве с доктором геолого-минералогических наук А.Н. Фоминым.

В основу геохимических поисков залежей углеводородов (УВ) положены представления академика В.И. Вернадского (1912 г.) о газовом обмене земной коры. Он полагал, что на общем фоне «газового дыхания» поверхности Земли нефтегазоносные структуры будут отражаться в поверхностных отложениях аномально высоким содержанием миграционных газов. В 1929 г. в СССР В.А. Соколов предложил использовать этот эффект для поисков залежей нефти и газа.

Одновременно в Германии и позже в США геохимические исследования стали применять с целью поисков месторождений нефти. В современной классификации методов поиска залежей УВ геохимические методы относятся к прямым методам.

Теоретической основой таких поисков была идея о субвертикальной миграции УВ от залежи к дневной поверхности.

Дешевизна и кажущаяся простота метода привели в СССР к его применению в промышленных масштабах (1940–1950 гг.). В отдельных случаях на газовых аномалиях открывались нефтяные и газовые месторождения. Подведение итогов работ по поискам нефти и газа геохимическими методами в 1955 г. показало, что газовая съемка в то время была еще недостаточно обоснована для того, чтобы ее можно было рекомендовать для широкого производственного применения. Основной причиной недостатков считали неразработанность научных основ методов и несовершенство используемой аналитической аппаратуры. Поэтому в середине XX столетия прямые геохими-



ческие методы поисков залежей УВ переживали глубокую депрессию как в нашей стране, так и за рубежом.

В последующие годы большое внимание уделялось разработке теоретических основ поисковых методов. Во второй половине XX века во ВНИИЯГГ были тщательно исследованы теоретические основы геохимического поля нефтегазовой залежи и активного массопереноса углеводородных и сопутствующих флюидов от залежи к дневной поверхности и методические рекомендации по всем видам поисково-геохимических исследований на нефть и газ.

Детальная классификация геохимических методов поиска нефтяных и газовых залежей была предложена учеными А.А. Карцевым, З.А. Табасаранским, М.Н. Субботой и Г.А. Могилевским. Они различали прямые и косвенные методы поисков. За рубежом также существует различие между «прямыми» и «непрямыми» геохимическими методами поисков.

В прямых методах определяют распределение по площади тех или иных веществ, мигрировавших из залежей вверх по разрезу до поверхности Земли и даже в атмосферу (различные варианты газовой съемки: по снегу, в грунтах и грунтовых водах).

В косвенных методах определяют распределение продуктов изменения веществ, мигрировавших из залежей, или результатов влияния их на какие-либо свойства приповерхностной зоны (фито-геохимическая, биохимическая и другие съемки).

10.1. Модель миграции углеводородов от залежи к поверхности

В основе модели (рис. 10.1) миграции лежит общепринятое представление о диффузионно-фильтрационном массопереносе углеводородов от залежей нефти и газа к поверхности [7, 21]. Процессы массопереноса определяются тектоническими, литологическими, геотермическими и гидрогеологическими факторами.

Состав мигрирующих углеводородных компонентов весьма разнообразен и напрямую зависит от состава залежи. Для газовых и газоконденсатных залежей характерны высокие концентрации алканов C1–C8; однако в газовых залежах преобладает метан (>95 %). Жидких углеводородов в газе содержится намного меньше, чем в газоконденсате.

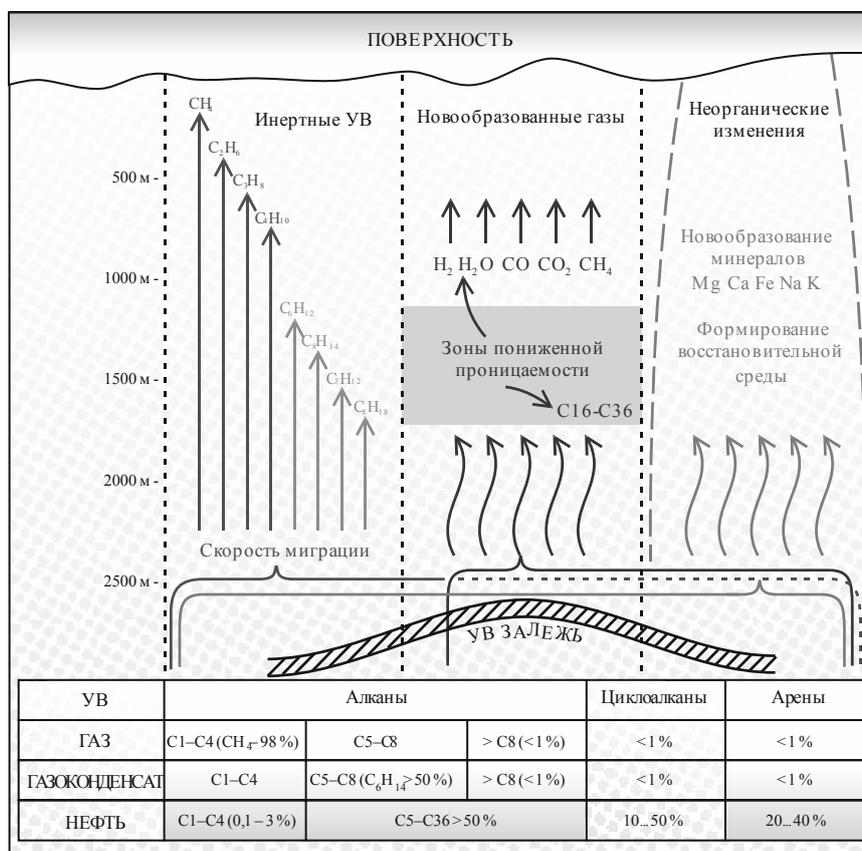


Рис. 10.1. Модель миграции углеводородов из залежи нефти и газа

Нефтяные залежи отличаются как по составу, так и по плотности. В среднем алканов в нефтях содержится свыше 50 %, нафтеновых (циклоалканов) углеводородов – 10...50 %, ароматических (аренов) – колеблется от 20 до 40 %. Часто нефть характеризуется значительным содержанием твердых углеводородов. Компонентами нефти являются также углеводородные газы, преимущественно алканы; их содержание – в пределах от 0,1 до 3 %. Таким образом, в процессе массопереноса участвуют газы различного состава, нефти с разными физическими свойствами и разным циклическим составом, газоконденсаты и продукты гипергенного преобразования нефтей (преобразования минеральных веществ в верхних частях земной коры и на ее поверхности при низких температурах под действием атмосферы, гидросферы и живых организмов).

Вертикальная фильтрационная (эффузионная) миграция углеводородов происходит под воздействием градиента давления по системе сообщающихся пор, трещин, каналов в вышележащих породах.

Миграционные каналы приурочены к периферийным областям ловушек залежей углеводородов. Если миграция углеводородов происходит равномерно по всем зонам проницаемости, то на поверхности формируются **кольцевые аномалии углеводородов, отражающие контуры залежи углеводородов.**

Помимо фильтрации движение углеводородов может происходить путем диффузии – самопроизвольного перемещения молекул в сторону меньшей концентрации вещества. Согласно теории диффузии ее скорость увеличивается при повышении давления. С ростом молекулярной массы углеводородов коэффициент диффузии снижается. Интенсивность диффузии углеводородов для одной и той же площади многократно ниже интенсивности ее фильтрации. Однако процессы диффузионной миграции происходят в течение длительного периода, за который флюид (газы и жидкости) может достичь поверхности земли и образовать аномалии углеводородов **непосредственно над залежью.**

На пути мигрирующих из залежи углеводородов могут существовать различные барьеры, из-за которых резко снижается интенсивность миграции, и соответственно резко уменьшается концентрация мигрирующих компонентов. Таким образом, геохимическое поле на поверхности Земли зависит не только от наличия углеводородов в разрезе, но и от проницаемости перекрывающих пород.

В рассматриваемой модели большое значение имеют характеристики скоростей потока миграции углеводородов и их скоростей реакции. При малой скорости миграции в зонах пониженной проницаемости пород происходит осаждение тяжелых компонентов углеводородных веществ и пропускание легких веществ (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4).

Скорость миграции углеводородов зависит от скорости диффузии, легкие углеводороды газовой фазы (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) наиболее подвижны. Тяжелые углеводороды из-за низкой диффузионной способности достигают поверхности Земли, если миграция идет в течение длительного срока. В этом случае они также могут образовывать поверхностные аномалии.



Характерной особенностью нефтегазоносных территорий является наличие аномальных литогеохимических полей, формирующихся непосредственно над залежами углеводородов. Поток флюидов (газов и жидкостей), поступающих от залежи к поверхности, смещает окислительно-восстановительный потенциал в сторону восстановительных условий, что способствует формированию вторичных минералов, содержащих Ca, Fe, Na, K, Mg.

Таким образом, повышенные концентрации алканов C1–C8, углеводородных веществ H₂, H₂O, CO, CO₂, а также химических элементов Ca, Fe, Na, K, Mg являются прямым признаком нахождения углеводородной залежи в разрезе (в глубине).

При этом необходимо отметить, что **процесс миграции до сих пор изучен недостаточно**, и поведение отдельных компонентов неоднозначно. Это очень важная и актуальная проблема, требующая специальных исследований.

10.2. Виды геохимической съемки

Геохимические съемки различаются по следующим видам.

1. По измеряемым параметрам:

- газогеохимическая;
- битуминологическая;
- литогеохимическая (литохимическая, геоэлектрохимическая, литофизическая, минералогическая);
- гидрогеохимическая;
- ядерно-геохимическая (изотопно-геохимическая и радиогеохимическая);
- биогеохимическая;
- углеводородная.

2. По объекту анализа:

- в приповерхностных отложениях (2...15 м, редко до 100 м);
- в подпочвенном и почвенном слоях (0,5...1,5 м);
- в снежном покрове;
- в пробах вод гидрогеологических скважин;
- в донных осадках рек, озер;
- в родниках.

10.3. Общая характеристика геохимических съемок, применяемых для поисков залежей УВ

А) Съемка по свободно мигрирующим углеводородам (УВ). Производится с использованием пассивных концентраторов: естественных в виде снежного покрова, поверхностного грунта; искусственных в виде концентраторов, закладываемых на небольшие глубины. Мигрирующие из залежей углеводородные газы сорбируются концентраторами. По их концентрации и соотношениям разных УВ газов судят о наличии в недрах нефтегазовых залежей. Метод очень эффективен, может применяться самостоятельно. Теоретические расчеты и практический опыт показали, что над всеми залежами нефти и газа формируются комплексные аномалии, **отсутствие** которых является основанием для **отрицательного прогноза**.

Нерешенные задачи: необходимо выявить нефтегазопоисковые критерии среди тяжелых УВ-газов.

Б) Биохимическая (микробиологическая) съемка. Метод основан на способности микроорганизмов окислять определенные углеводородные газы, мигрирующие из недр. Прямыми индикаторами нефтегазоносности служат бактерии, избирательно окисляющие метан, этан, пропан, бутан и парообразные УВ, косвенными – десульфурierende бактерии (анаэробные бактерии, жизнедеятельность которых сопровождается окислением органических веществ). Из-за широких вариаций масштабов окислительной деятельности бактерий метод эффективен только в комплексе с газовой съемкой.

Нерешенные задачи: необходимо изучать пропан-бутанокисляющие бактерии – наиболее информативные биоиндикаторы.

В) Фитогеохимическая съемка. Мигрирующие из залежей углеводородные газы влияют на микроэлементный состав флоры (листья деревьев, хвоя, трава, мох) и общую зольность. По соотношению разных микрокомпонентов судят о возможной нефтегазоносности недр. На микроэлементный состав флоры влияют физико-географические и климатические условия, что снижает его эффективность. Возможно использование съемки в комплексе с другими геохимическими методами.

Г) Литогеохимическая съемка. Основана на регистрации изменений физических свойств пород и перераспределения их веще-



ственного состава в верхней части разреза под воздействием мигрирующих флюидов из нефтегазовых залежей.

На параметры метода влияют тектоника и литология, что снижает его эффективность.

Нерешенные задачи: изучение сорбированных грунтами газов с помощью пассивных концентраторов.

Д) Геоэлектрoхимическая съемка. Основана на изучении мигрирующих из нефтегазовых залежей химических элементов, которые в верхних частях разреза находятся в подвижных формах или сорбируются на органических комплексах почв, железо-марганцевых соединениях, глинистых частицах. В каждом случае исследуется селективный анализ определенных форм нахождения химических элементов. Эффективность метода снижается приповерхностным перераспределением элементов в условиях гипергенеза. Гипергенез – совокупность процессов химического и физического преобразования минеральных веществ в верхних частях земной коры и на ее поверхности (при низких температурах) под действием атмосферы, гидросферы и живых организмов.

Возможно применение только в комплексе с другими геохимическими методами.

Е) Гелиевая съемка. Основана на изучении мигрирующего из нефтегазовых залежей гелия, который накапливается в приповерхностном воздухе. Эффективность съемки снижается из-за поступления в осадки гелия из фундамента. Возможно применение в комплексе с другими методами.

10.4. Характер распределения свободных углеводородов на поверхности Земли над залежью

Практика таких съемок показала, что в общем виде характер распределения регистрируемых углеводородов имеет вид, представленный на рис. 10.2, где виден подъем уровня углеводородов, зарегистрированных на краях проекции залежи на дневную поверхность (см. цветную вклейку).

Влияние плотности пробоотбора на геохимическое поле показано на рис. 10.3 (см. цветную вклейку).

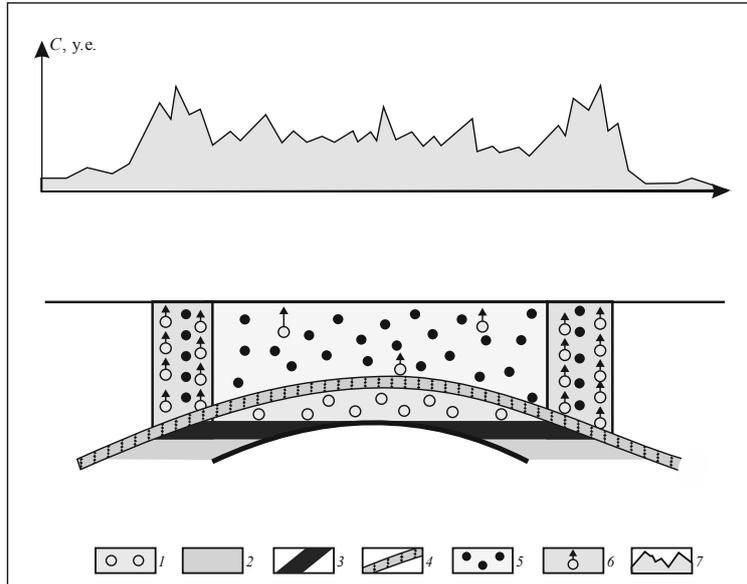


Рис. 10.2. Характер распределения углеводородов на поверхности Земли над залежью:

1 – залежь (газ); 2 – вода; 3 – зона нефтегазового контакта; 4 – покрывка; 5 – диффузионный тип массопереноса; 6 – фильтрационный тип массопереноса; 7 – график содержаний УВ (диффузионный, фильтрационный тип массопереноса)

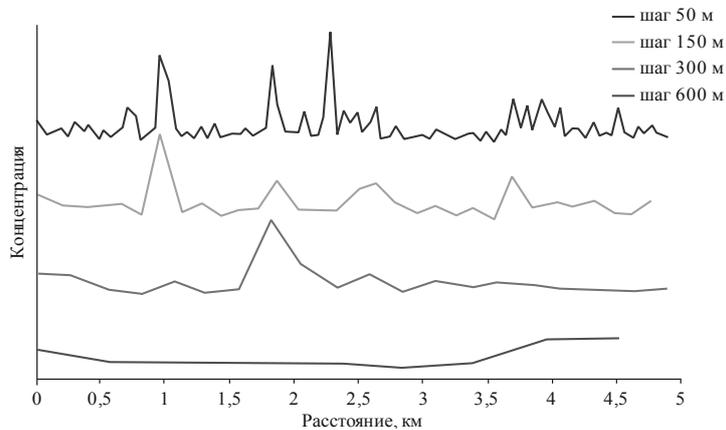


Рис. 10.3. Влияние плотности пробоотбора на характер геохимического поля на поверхности Земли над залежью. Шаг (интервал между точками) съемки: графики сверху вниз: 50, 150, 300, 600 м



Результаты, представленные на рис. 10.3, показывают, что диаметр «свищей» на дневной поверхности может быть меньше 50 м, а ряд экспериментов подтверждает, что диаметр может быть в пределах 5...7 м. Это говорит о том, что при интервалах пробоотбора в несколько сотен метров, как часто задается на практике, могут быть пропущены сильные «свищи». Это обстоятельство необходимо учитывать при организации полевых съемок, особенно на краях предполагаемой залежи.

10.5. Съемка с использованием пассивных концентраторов

Практика таких съемок показала, что в общем виде характер распределения регистрируемых углеводородов имеет вид, показанный на рис. 10.2.

В России исторически первыми использовались естественные пассивные концентраторы – грунт и снег.

10.5.1. Газогеохимическая съемка по снежному покрову и грунтам

Многолетний опыт применения геохимических методов поисков залежей УВ в различных ландшафтных зонах на территории России доказал его геологопоисковую эффективность при оценке нефтегазоносности локальных объектов, подтвержденных бурением и геофизическими методами.

В съемке по грунтам анализируются пробы грунта с глубины 0,5...2 м.

Газовая съемка по снегу – относительно новый геохимический метод оценки перспектив нефтегазоносности осадочных толщ. Впервые она была предложена сотрудником ВНИИЯГГ Г.А. Могилевским (1970 г.) и опробована на Шебелинском газоконденсатном месторождении, на ряде месторождений Западной Сибири, а также на Щелковском подземном газовом хранилище г. Москвы. Было установлено, что за короткое время существования снежного покрова в нем накапливаются значительные концентрации УВ газов. Но широкого применения данный метод тогда не получил. На территории Западной Сибири уже более 30 лет проводятся работы по исследованию углеводородных проявлений на поверхности.



В настоящее время из геохимических методов здесь широко применяется газогеохимическая съемка по снегу.

Газовая съемка по снегу является прямым методом прогноза нефтегазоносности территорий, адаптированным к условиям Сибири. Однородность снега (по сравнению с грунтами) и его относительная чистота обеспечивают высокую разрешающую способность этого метода. Ее применение дает возможность фиксировать положение границ геохимических аномалий с достаточно высокой точностью и успешно решать задачу первичной оценки территории, диагностики локальных ловушек, уточнения контуров продуктивности. Из всех геологоразведочных методов, дающих практический результат, газогеохимическая съемка по снегу является самым быстрым и недорогим.

Нерешенная задача: отсутствие полевой газоаналитической аппаратуры для анализа проб грунта, снега в полевых условиях. В результате пробы приходится везти за сотни или тысячи километров в лабораторию. Возникает проблема сохранности проб. В целом сохранность проб снега, грунтов, отобранных газов требует постоянного внимания при длительном хранении. Возможна деструкция углеводородов, оседание на упаковке, «поедание» их микробами.

10.5.2. Геохимическая съемка с искусственными пассивными концентраторами

Естественные концентраторы, с одной стороны, хороши, так как их не нужно изготавливать, но с аналитической точки зрения они могут быть источником погрешности из-за неодинаковых (неизвестных) коэффициентов концентрирования (обогащения) в разных точках отбора проб.

В 1993 г. компанией W.L. Gore Inc. (США) запатентовано устройство «GORE-SORBBER модуль» для пассивного отбора газов в почве с помощью искусственного пассивного концентратора. Отличительной особенностью его является устойчивость к влаге, загрязнениям и механическим воздействиям за счет специальной оболочки, проницаемой для газов, но задерживающей влагу. Концентраторы закладываются в грунт примерно на три недели.

Метод фирмы GORE дает возможность прямого обнаружения и количественного определения многих органических соединений в диапазоне от C_2 (этана) до C_{20} (фитана). Целью дешифровки геохимических данных по методу GORE является выявление районов



углеводородной эманации (истечения углеводородов из глубин Земли), указывающей на возможные глубинные залежи УВ. В последние годы фирмой GORE эта методика опробована на территории России (Карабашский район Тюменской области).

Функциональным недостатком технологии компании W.L. Gore Inc. является отсутствие в ее составе портативной аналитической аппаратуры. Концентраторы для анализа доставляются в лабораторию.

В ИНГГ СО РАН под руководством академика А.Э. Конторовича была изобретена (2009 г.) полевая технология, в соответствии с которой в точки профиля геохимической съемки помещаются пассивные концентраторы (ПК) на глубину 0,5...1,5 м на короткое время 1...2 суток, затем концентраторы вынимаются и доставляются в полевой лагерь. Здесь содержимое концентраторов анализируется на полевом хроматографе и составляется электронный журнал с результатами анализа углеводородов в каждой точке профиля. Ниже приведены характеристики элементов технологии.

Пассивные концентраторы (ПК) в виде металлических трубок с газохроматографическим сорбентом SE-30 на внутренней поверхности для концентрирования ароматических углеводородов. Длина трубок 30 мм, наружный диаметр 6 мм, толщина стенок 0,3 мм. Вид сорбента зависит от перечня концентрируемых веществ. На рис. 10.4 показаны ПК на основе металлических трубок (см. цветную вклейку).



Рис. 10.4. Металлические пассивные концентраторы

Каждый концентратор помещается (рис. 10.5) в чистый контейнер 1 емкостью 15 мл и в режиме хранения закрывается крышкой 2 с непроницаемыми вкладышами 3 (см. цветную вклейку).

При пробоотборе концентратор остается в контейнере 1, а крышка с непроницаемым вкладышем 3 заменяется на **крышку с пористым фильтром**. Фильтр защищает концентратор от воды и грязи и не препятствует прохождению паров углеводородов.

Термодесорбер. Для очистки ПК перед их установкой в контейнер используется специальное портативное десорбирующее устройство – десорбер (рис. 10.6), см. цветную вклейку.



Рис. 10.5. Контейнер для пассивного концентратора



Рис. 10.6. Десорбер для очистки концентраторов

Десорбер содержит термостатированную емкость со встроенным нагревателем, регулятор температуры (50...250 °С) и устройство продувки емкости чистым воздухом. В десорбер помещается кассета с концентраторами (до 52 концентраторов одновременно), устанавливается температура 200 °С и включается продувка чистым воздухом. Через один час нагрев автоматически отключается. Проверка очистки концентраторов осуществляется на газовом хроматографе (ГХ), для чего делается контрольный ввод с каждого концентратора.

Отбор проб на пассивные концентраторы (патент РФ № 81344). Для этого несколько контейнеров с ПК закрепляются в пробоотборной емкости (банке). Банка с контейнерами устанавливается в шурф (ямку) на глубину 50 см (рис. 10.7). Шурф диаметром 12 см сверлится ручным буром или электрическим.



Координаты точек установки определяются по GPS-навигатору. В каждой точке отбора пробы фиксируется: *время суток, координаты точки, номера концентраторов.*

Выемка ПК производится на следующий день после установки концентраторов. Выход на точки осуществляется с использованием GPS-навигатора. Измеряется температура дна шурфа (щуп термометра прижимается ко дну шурфа). Используется электронный термометр, например, на основе термопары с погрешностью $\pm 0,5$ °С. На контейнерах крышки с пористыми фильтрами заменяются на непроницаемые крышки.

Делается запись в блокнот: *времени суток, температуры грунта дна в шурфе.*

По окончании выемки концентраторы доставляются в лагерь для анализа проб на портативном газовом хроматографе ЭХО-В-ФИД.

Экспрессный портативный газовый хроматограф ЭХО-В-ФИД предназначен для анализа ароматических углеводородов С₆–С₈, уловленных ПК, снабжен устройством ввода проб с пассивных концентраторов и фотоионизационным детектором.

В качестве газа-носителя используется очищенный атмосферный воздух, что очень удобно в полевых условиях, когда не нужно везти баллон $E = E_0 - E'$ с инертным газом. На рис. 10.8 представлен общий вид прибора ЭХО-В-ФИД (см. цветную вклейку).

Хроматограф содержит фильтр для очистки атмосферного воздуха. Степень очистки воздуха контролируется в режиме реального времени. Для периодической очистки фильтра используется встроенный нагреватель, который работает от источника электропитания прибора. Время очистки фильтра – два часа. По опыту работы в полевых условиях очистка воздушного фильтра и ультрафиолетовой лампы детектора осуществляется через каждые четыре-пять дней.

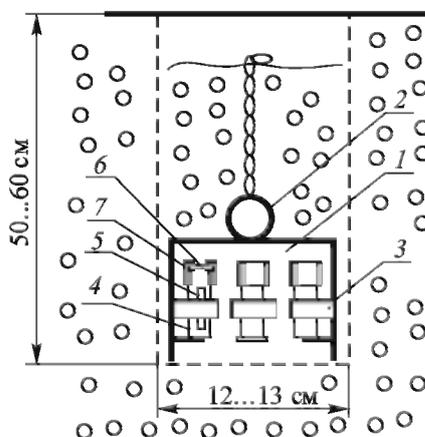


Рис. 10.7. Шурф:

- 1 – пробоотборная емкость (банка);
- 2 – кольцо для вытаскивания банки;
- 3 – держатель контейнера; 4 – контейнер;
- 5 – ПК; 6 – пористый фильтр;
- 7 – уплотнительное кольцо



Рис. 10.8. Портативный хроматограф ЭХО-В-ФИД с фотоионизационным детектором, поликапиллярной колонкой и устройством ввода проб с пассивного концентратора (на крышке прибора)

Прибор снабжен двумя сменными устройствами ввода пробы:

- устройством ввода с пассивных концентраторов;
- устройством ввода газоплотным шприцем газовой пробы объемом 0,5 мл.

Время разделения ароматических углеводородов – не более двух минут. Порог определения по толуолу – 1 ррб. Для периодической калибровки прибора используется парофазный источник газовых смесей (ПИГС) или водный раствор толуола.

Управление прибором, запись хроматограмм и обработка результатов анализа производятся на ноутбуке или ином персональном компьютере. Идентификация веществ осуществляется по введенной базе данных.

Все хроматограммы записываются в цифровом электронном виде. В название хроматограмм вносятся наименования точек профиля, времени обработки, температуры точек из полевого журнала.

По хроматограммам определяются амплитуды пиков разделенных ароматических углеводородов в ррб и в нг/мл в каждой точке геохимического профиля. Могут быть определены также площади пиков. Результаты оформляются в форме таблиц по площади геохимической съемки.



С поля в лабораторию доставляются в электронном виде результаты геохимической съемки по ароматическим углеводородам С₆–С₈.

В лаборатории производится картирование концентраций веществ по площади съемки.

Вспомогательные устройства и приспособления

На рис. 10.9 изображены приспособления для переноски, хранения концентраторов и проведения пробоотбора (см. цветную вклейку). В каждую точку отбора проб на профиле помещается несколько концентраторов (от одного до шести). Для этого контейнеры с концентраторами устанавливаются в пробоотборную емкость б (банку).



Рис. 10.9. Контейнер для переноски и хранения концентраторов и приспособления для пробоотбора:

- 1 – концентратор; 2 – контейнер (Vials 15мл) для переноски и хранения концентратора; 3 – крышка контейнера; 4 – тефлоновый пористый фильтр; 5 – кольца для уплотнения фильтра; 6 – пробоотборная емкость (банка); 7 – капроновая веревка; 8 – ручной бур

Этапы установки пассивных концентраторов в шурф показаны на рис. 10.9а (см. цветную вклейку).

Пример съемки. На рис. 10.10 показан пример хроматограмм проб с Атовского газоконденсатного месторождения (Иркутская область), см. цветную вклейку:

хроматограмма 1 соответствует пробе, взятой за пределами месторождения,

хроматограмма 2 (рис. 10.10, а) – пробе с края месторождения.

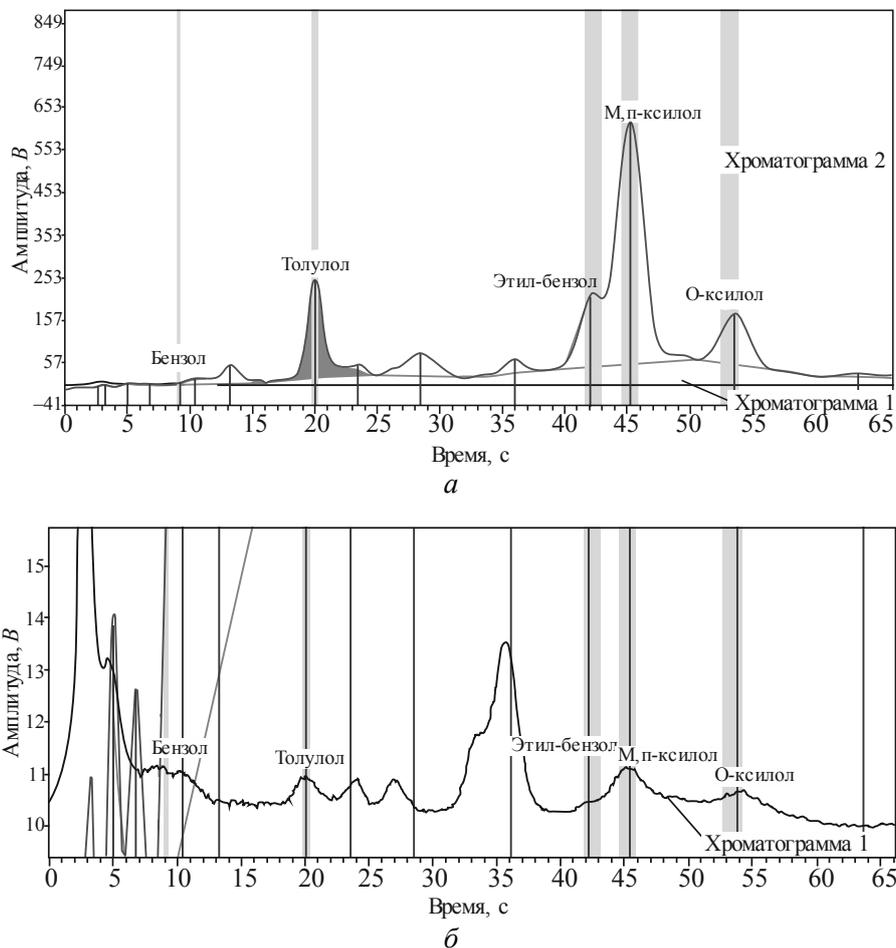


Рис. 10.10. Хроматограммы проб с Атовского газоконденсатного месторождения:

а – хроматограмма 1 – проба, взятая за пределами месторождения; хроматограмма 2 – с края месторождения; *б* – увеличенная хроматограмма 1

На рис. 10.11 изображен пример картирования толуола на площади Атовского газоконденсатного месторождения (см. цветную вклейку). Месторождение оконтурено синими точками. Измерения проводились вдоль трех прямых профилей, пересекающих месторождение (на рисунке профили обозначены точечным пунктиром). Красными линиями представлено распределение аномальных концентраций толуола. Видно, что высокие концентрации толуола распределены по краям месторождения.

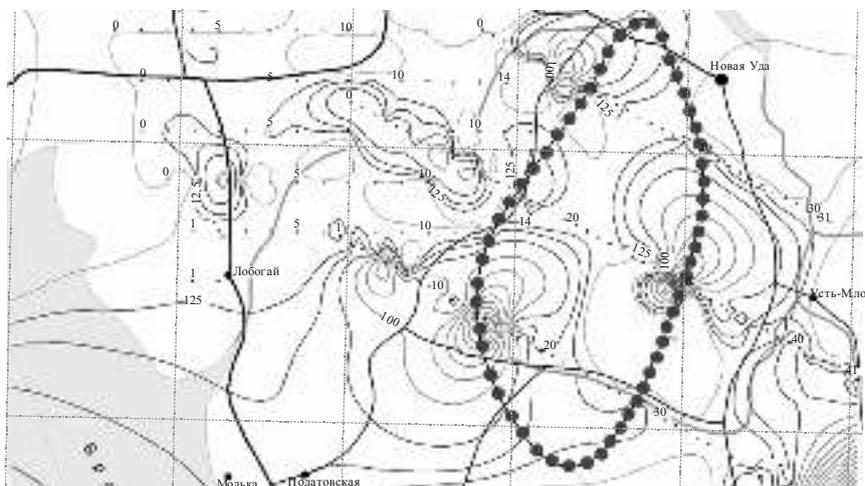


Рис. 10.11. Распределение толуола на площади Атовского газоконденсатного месторождения (оконтурено):
зеленые изолинии – фон; черные – превышение над фоном; красные – аномальные значения

На рис. 10.12 представлены результаты картирования распределения о-ксилола по территории Атовского месторождения (см. цветную вклейку).

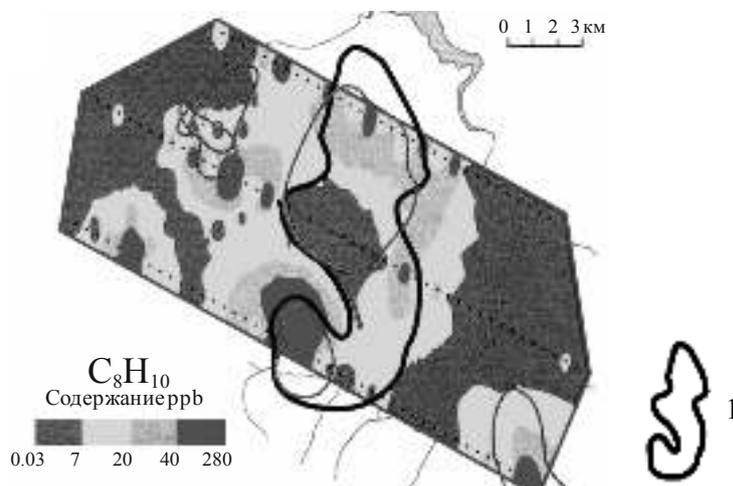


Рис. 10.12. Кольцевые аномалии о-ксилола по периферии газоводяного контакта Атовского месторождения; 1 – контур газоводяного контакта [7]



10.6. Место газогеохимической съемки в общем подходе поиска залежей углеводородов по данным наблюдений на дневной поверхности

Для поиска залежей УВ эффективным является комплексное применение следующих методов.

1. Сейсморазведка (2D-, 3D-съемка).
2. *Газогеохимическая съемка по снежному покрову, грунтам и с пассивными концентраторами.*
3. Магниторазведка (съемка масштаба 1 : 25 000 – 1 : 50 000, общая среднеквадратическая погрешность съемки – не более ± 2.3 нТл).
4. Радиометрия (шаг съемки 100 м) с определением в поверхностном слое грунта радиоактивных элементов: тория-232, калия-40, урана-238.

10.7. Этапы комплексной интерпретации геологических, геофизических и геохимических данных при поиске залежей нефти и газа

Этап I – геологический

Сбор и обобщение всех имеющихся геолого-геофизических материалов по геологическому строению исследуемой территории. Выделение наиболее перспективных участков предполагаемой нефтегазоносности для постановки комплекса геохимических и геофизических методов исследования.

Этап II – региональный (геофизический и геохимический)

Определяются эффективные направления поиска месторождений и выявление возможных зон нефтегазонакопления (НГН). Объектом изучения могут быть осадочные бассейны или отдельные слабоизученные, возможно нефтегазоносные, комплексы бассейнов. Основными задачами на этом этапе являются изучение геологического строения осадочных бассейнов, выделение перспективных комплексов, структурных этажей и возможных зон НГН, оценка прогнозных запасов.



Этап III – поисковый

Комплексная обработка результатов геофизических и геохимических методов на слабоизученных участках с целью создания комплекта карт с выделением всех типов аномалий; подготовка структур (ловушек) к поисковому бурению для выявления объектов и оптимальных геолого-экономических условий для заложения скважин. Объектами изучения являются локальные площади с выявленными структурами (ловушками) или аномалии типа «залежь». Необходимо провести детальные (площадные) геофизические и геохимические исследования по густой сетке профилей. В ходе этих работ необходимо провести уточнение типов, размеров и параметров ловушек по возможно продуктивным комплексам слагающих пород; определить глубины залегания возможно продуктивных комплексов слагающих пород; дать прогноз типов и размеров залежей, рекомендации по заложению поисковых скважин.

Этап IV – разведочный

Производится предварительное оконтуривание выявленной залежи. По сейсмическим данным предлагаются ее модели и возможные глубины залегания. Даются рекомендации по размещению разведочных скважин.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Глава 1

1. Параметры удерживания. Параметры пика, нулевая или базовая линия.
2. Основные процессы в газохроматографической колонке. Изотерма сорбции, закон Генри.
3. Теория теоретических тарелок.
4. Виды размывания газохроматографических полос (пиков). Эффективный коэффициент диффузии и его связь с высотой, эквивалентной теоретической тарелке.
5. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя.
6. Критерий разделения двух соседних пиков.
7. Зависимость от температуры удерживаемых объемов, селективности разделения.

Глава 2

8. Виды межмолекулярных взаимодействий сорбат–сорбент.
9. Виды межмолекулярных взаимодействий, характерные для неполярных, слабополярных и полярных неподвижных жидких фаз.

Глава 3

10. Изотерма Ленгмюра для монослойной адсорбции. Уравнение Генри.
11. Классификация разделяемых веществ по группам *A*, *B*, *C*, *D*.



Глава 4

12. Теория эффективности капиллярных колонок.

13. Принцип работы поликапиллярных колонок (ПКК). Определение высоты, эквивалентной теоретической тарелке. Основные преимущества ПКК по сравнению с капиллярными.

Глава 5

14. Типы газохроматографических детекторов: по форме зарегистрированного сигнала, по реакции детектора на концентрацию или поток вещества, по селективности.

Основные технические характеристики детекторов.

15. Принцип действия и характеристики детекторов: по теплопроводности (ДТП), пламенно-ионизационного (ПИД), термоионного (ТИД), пламенно-фотометрического (ПФД), фотоионизационного (ФИД), электрозахватного (ЭЗД).

Глава 6

16. Теоретическая модель проскока, область рациональных значений расхода воздуха через концентратор.

Глава 7

17. Эффективность термодесорбционного ввода пробы с концентратора.

Глава 8

18. Принцип работы и характеристики вихревого дистанционного пробоотбора.

Глава 9

19. Принципиальная схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой, аналитические характеристики.

20. Схемы и принцип действия масс-спектрометров: квадрупольного, ионной ловушки.

21. Общие аналитические характеристики масс-спектрометров.

22. Принципы и характеристики ионизации молекул: электронной, химической [6].



Глава 10

23. Характеристики субвертикальной миграции углеводородов от залежи к дневной поверхности. Виды и приборное обеспечение геохимических съемок на нефть и газ.

24. Технология и аппаратура поверхностной геохимической съемки по ароматическим углеводородам С₆–С₈ с пассивными концентраторами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. *Яшин Я. И.* Газовая хроматография / Я. И. Яшин, Е. Я. Яшин, А. Я. Яшин. – Москва : Транслит, 2009. – 528 с.
2. *Жуховицкий А. А.* Газовая хроматография / А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. – Москва : Гостоптехиздат, 1962. – 442 с.
3. *Ефименко А. П.* Спринтеры в газовой хроматографии – поликапиллярные хроматографические колонки / А. П. Ефименко, И. И. Науменко, В. К. Соболева // Хроматография во благо России. – Москва, 2007. – С. 634–648.
4. *Сидельников В. Н.* Поликапиллярная хроматография / В. Н. Сидельников, Ю. В. Патрушев // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47, № 1. – С. 23–34.
5. *Грузнов В. М.* Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ / В. М. Грузнов, В. Г. Филоненко ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука. – Новосибирск : ИНГГ СО РАН, 2011. – 174 с.
6. *Лебедев А. Т.* Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
7. Геохимические методы прогноза и поисков нефтегазовых месторождений / А. А. Кременецкий, А. Г. Пилицын, А. П. Игноватов, В. М. Грузнов // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 5. – С. 63–69.

Дополнительный

По газовой хроматографии

8. *Голей М.* Теория хроматографии для открытых и для покрытых слоев жидкости колонок с круглыми и прямоугольными поперечными сечениями / М. Голей // Газовая хроматография : сборник докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме : пер. с англ. / под ред.



А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1961. – С. 39–60.

9. Курс физической химии. В 3 т. Т. 1. / под ред. Я. И. Герасимова. – Москва : Химия, 1969. – 614 с.

10. *Байер Э.* Хроматография газов : пер. с нем. / Э. Байер. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1961. – 279 с.

11. *Бражников В. В.* Детекторы для хроматографии / В. В. Бражников. – Москва : Машиностроение, 1992.

12. *Shakespeare G. A.* The Katharometer / G. A. Shakespeare // Proceedings of the Physical Society of London. – 1921. – Vol. 33. – P. 163.

12а. *Гиошон Ж.* Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. В 2 ч. Ч. 1 / Ж. Гиошон, К. Гийемен. – Москва : Мир, 1991. – 375 с.

13. Patent 3039856 US. Method and apparatus for detecting the presence of organic gases and vapours / I. G. McWilliam. – N US74546258A; filing date 30.06.1958; publ. date 19.06.1962.

14. *Harley J.* A new detector for vapour phase chromatography / J. Harley, V. Pretorius // Nature. – 1956. – Vol. 178. – P. 1244.

15. *Ryce S. A.* Ionization gauge detector for gas chromatography / S. A. Ryce, W. A. Bryce // Nature. – 1957. – Vol. 179. – P. 541.

16. *Coke W. S.* Bringing speed to gas chromatography / W. S. Coke // Pittcon '96, Chicago, March 3–8. – Chicago, 1996.

По масс-спектрометрии

17. Основы масс-спектрометрии органических соединений / В. Г. Заикин, А. В. Варламов, А. И. Микая, Н. С. Простаков. – Москва : Наука / Интерпериодика, 2001. – 286 с.

18. *Хмельницкий Р. А.* Хромато-масс-спектрометрия (Методы аналитической химии) / Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский. – Москва : Химия, 1984. – 216 с.

19. Презентации лекций по масс-спектрометрии [Электронный ресурс] / Новосиб. нац. исслед. гос. ун-т. – Режим доступа: <http://fen.nsu.ru/rosob/organic/phymethods/ms.html> (дата обращения: 15.06.2018).

20. *Бейнон Дж.* Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Дж. Бейнон. – Москва : Мир, 1964. – 701 с.

По геохимической съемке

21. Физико-химические основы прямых поисков залежей нефти и газа / под ред. Е. В. Каруса. – Москва : Недра, 1986. – 336 с.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**Грузнов Владимир Матвеевич
Балдин Михаил Николаевич
Науменко Иван Иванович**

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКИ

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Художественный редактор *А.В. Ладыжская*
Корректор *И.Е. Семенова*
Рисунки и компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Подписано в печать 27.05.2019
Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная
Уч.-изд. л. 13,86. Печ. л. 10,75
Тираж 3000 экз. (1-й з-д – 1–100 экз.)
Изд. № 112/18. Заказ № 919

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного
технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
Тел. (383) 346-31-87
E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20