

тивности разделяемых компонентов в растворителе. Значения коэффициентов активности связаны с параметрами удерживания компонентов в хроматографической колонке.

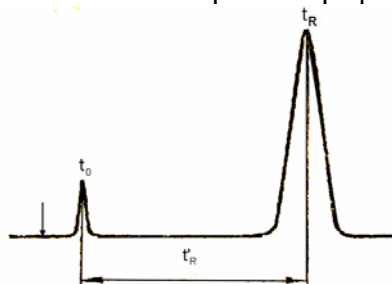


Рис.6.3. Расчёт времени удерживания компонентов при хроматографическом анализе

Время от момента пуска пробы в колонку до выхода максимума пика называется временем удерживания t_R (рис.6.3). Оно складывается из времени пребывания компонента в газовой фазе t_0 и времени, когда молекулы находятся в сорбированном состоянии, t'_R . Значение t_0 зависит от доли пустот в заполненной колонке («мёртвого объёма»). Оно может быть определено по времени удерживания практически несорбирующихся веществ, например воздуха. Истинная, удерживающая способность колонки характеризуется исправленным временем удерживания:

$$t'_R = t_R - t_0$$

время удерживания соединений на данной неподвижной фазе зависит от условий хроматографического анализа: скорости газа-носителя, количества растворителя в колонке. Для сравнения удерживания различных соединений на одной и той же неподвижной фазе или одного и того же вещества на различных неподвижных фазах часто используют значения удельных удерживаемых объёмов V_g . Удельный удерживаемый объём — это объём газа-носителя, приведенный к нормальным условиям и отнесенный к 1 г растворителя в колонке, который надо пропустить, чтобы элюировать данное вещество:

$$V_g = \frac{F t'_R}{\omega} \frac{273,15}{T} j,$$

здесь F - объёмная скорость газа-носителя; ω - масса растворителя в колонке; T - температура измерителя скорости потока газа-носителя, К; j - поправка, учитывающая сжимаемость газа-носителя в колонке и рассчитываемая по формуле:

$$j = \frac{3 (P_1/P_2)^2 - 1}{2 (P_1/P_2)^3 - 1},$$

где P_1/P_2 - давление, соответственно, на входе в колонку и выходе из неё.

Зная удельные удерживаемые объёмы, можно рассчитать коэффициенты активности разделяемых компонентов в растворителе при состоянии, близком к бесконечному разбавлению, и оценить селективность данной неподвижной фазы:

$$y_i^0 = 273,15 R / M V_g P_i^0,$$

где R - универсальная газовая постоянная; M - молекулярная масса растворителя; P_i^0 - давление насыщенного пара компонента при температуре колонки.

Для идентификации компонентов смесей широко используют относительные параметры удерживания, в частности, относительное время удерживания:

$$t'_{отн} = t'_R / t'_{ст},$$

где $t'_{ст}$ - исправленное время удерживания стандартного вещества (чаще всего какого-либо n -алкана), определенное при тех же условиях, что и t'_R .

В качестве относительного параметра для идентификации широко используют также индексы Ковача, рассчитываемые по формуле:

$$I = 100 \frac{\lg t'_R - \lg t'_n}{\lg t'_{n+1} - \lg t'_n} + 100n,$$

где t'_n, t'_{n+1} - исправленные времена удерживания n -алканов с числом атомов углерода n и $n+1$.

Сущность системы Ковача состоит в том, что время удерживания данного соединения сопоставляется с време-