

ПОХИБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ У ГАЗОВІЙ ХРОМАТОГРАФІЇ

Хроматографічні методи аналізу ґрунтуються на різноманітних фізичних і хімічних процесах, які дають змогу розв'язувати складні аналітичні задачі розділення та наступного визначення малих концентрацій близьких за хімічними властивостями речовин. Такі аналітичні проблеми іншими методами вирішувати важко, а часто – просто неможливо. Щоб вирішити цю проблему, необхідно не тільки вдосконалення хроматографів та їх програмного забезпечення не тільки для керування хроматографічним процесом, а й обробки результатів вимірювань.

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

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

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

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

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

У цьому рівнянні коефіцієнтом A виражають вихрову дифузію. У набивній колонці молекули рухаються між зернами сорбенту складними траєкторіями, які мають різну довжину. Молекули виходять із колонки в різний час, внаслідок чого відбувається розмивання смуги. Вихрова дифузія не залежить від швидкості потоку рухомої фази, але залежить від розміру часточок сорбенту та щільності їх упакування. Чим менші часточки нерухомої фази й більш однорідне заповнення колонки, тим менший коефіцієнт A , тим менше розмивання внаслідок вихрової дифузії.

Коефіцієнт B виражає поздовжню дифузію. Якщо деякий компонент певної концентрації ввести всередину довгої трубки, заповненої рідиною або газом, то він повільно дифундуватиме у напрямку обох кінців трубки. Внаслідок дифузії через певний проміжок часу компонент рівномірно розподілиться по всій довжині трубки. Цей останній ефект у хроматографії ніколи не реалізується, однак початкова стадія дифузного розмивання смуги у рухомій фазі має місце. Це розмивання пропорційне часу перебування компонента у рухомій

фазі. Розширення смуги обернено пропорційне швидкості. Зниження швидкості потоку призводить до розмивання. Така дифузія має більше значення, якщо рухома фаза – газ, оскільки швидкість дифузії у газах на декілька порядків вища, ніж у рідинах.

Коефіцієнт C виражає опір масопередачі у двох фазах. У процесі руху зони компонента крізь колонку його молекули безперервно переносяться з рухомої фази в нерухому і назад. Цей процес відбувається не миттєво, оскільки для переносу молекул крізь рухома фаза до поверхні нерухомої фази, можуть проникнути до неї майже відразу, тоді нерухомої фази за значно триваліший час, тобто далі за напрямком руху рухомої фази. У результаті такого уповільненого переносу частини молекул крізь нерухому фаза відбувається розмивання зони, яке називають розмиванням через опір масо передачі у рухомій фазі. Молекули, які дифундують у рухомій фазі на більшу відстань, випереджують молекули, які не відходять від поверхні нерухомої фази. Опір масо передачі спостерігається в обох фазах і пов'язаний зі швидкістю рухомої фази більше молекул встигає сорбуватися на вузькій ділянці сорбенту, тим менше розмивання. Чим менший діаметр зерна сорбенту або менша товщина плівки рідкої нерухомої фази, тим менший опір масо передачі у ній, тим менше розмивання.

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

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

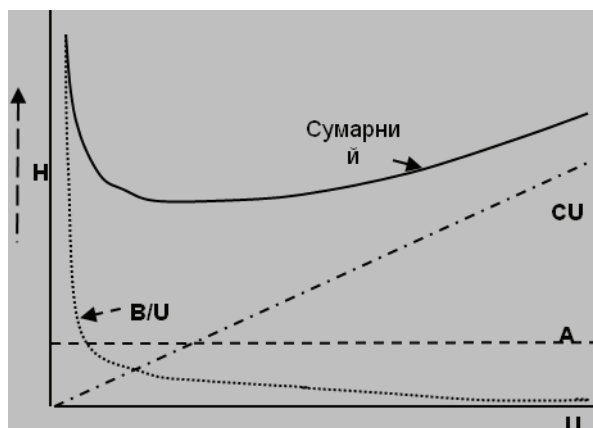


Рис. 1а Вплив коефіцієнтів рівняння Ван Деємтера на залежність висоти H , еквівалентної теоретичній тарілці, від лінійної швидкості потоку U рухомої фази (елюенту)

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

Похибкою вимірювань називається відхилення результату виміру від щирого значення вимірюваної фізичної величини. Тому що істене значення вимірюваної величини невідомо, те при кількісній оцінці погрішності користуються дійсним значенням фізичної величини. Це значення перебуває експериментальним шляхом і настільки близько до істинного значення, що для поставленої задачі може бути використане замість нього.

По способу кількісного вираження погрішності вимірювання діляться на абсолютні, відносні й наведені. Абсолютною погрішністю Δ , що виражається в одиницях вимірюваної

величини, називається відхилення результату виміру X від щирого значення X_n , або X_d , т. е $\Delta = X_{\text{вим.}} - X_d$;

По характеру (закономірності) зміни погрішності вимірів підрозділяються на систематичні, випадкові й грубі (промахи).

Установлення числа спостережень при вимірах: не слід дорівнювати (ототожнювати) поняття результат виміру зі спостереженням при вимірі. Спостереження при вимірі - експериментальна операція, виконувана в процесі вимірів, у результаті якої одержують одне значення величини (відлік) - результат спостереження, підлягає обробці для одержання результату виміру. Тому результат виміру розрахункова величина.

У процесі виміру, одержуючи результати спостережень, в оператора завжди присутні два види погрішностей, що проявляються одночасно у формі суми: $\Delta = \Theta + S(x)$; або $\Delta = \theta + \sigma$; де перша складова суми це систематична погрішність, а друга – випадкова погрішність. Таким чином, при вимірах, показання СИ при будь-яких спостереженнях можна представити як вираження із трьох визначень: $X_{\text{вим.}} = X_d + \Theta + S(x)$.

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

Висновки

Границя НСП у практиці користування СИ часто важко визначна, тим більше, коли треба визначитися з тим поняттям - однократний або багаторазовий вимір необхідно зробити от зараз у даному, конкретному випадку. У таких випадках два - три спостереження при вимірах, що мають різні значення й представляють причини для границь довірчої погрішності, залежно від граничних погрішностей методу виміру, що був вами обраний, граничних погрішностей СИ, граничних погрішностей робочих еталонів. Всі ці складові систематичних погрішностей входять у позначення як N - число що складають i , згідно РМГ 29 - 99, визначення НСП виконується по формулах (2) і (3)

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

де Θ_i - границя i - й складової невиключеної систематичної погрішності при $N \leq 3$;

N - число доданків, що складаються з меж допускаємих основних і додаткових погрішностей СИ, робочих еталонів і т.д.

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

Список літератури

1. Лисенко О.М. Хроматографічний аналіз / О.М. Лисенко, Б.Й. Набиванець – К.: 2005. 186 с.
2. Третьяк Л.Н. Обработка результатов измерений / Л.Н. Третьяк– Оренбург.: 2004. 178с.