

П. ЛУЙГА, Р. ПЮСС

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для определения степени чистоты органических соединений часто применяют газовую хроматографию [1-4]. По сравнению с другими методами определения чистоты веществ, она имеет преимущества, главным образом, в скорости, чувствительности и универсальности. В случае применения специальных обогатительных методов при помощи газовой хроматографии можно определять от  $10^{-7}$  до  $10^{-12}$  доли примесей в исследуемом веществе [5-12]. Но иногда обогащение невозможно или нецелесообразно. В частности, при анализе соединений, очищенных при помощи препаративной газовой хроматографии, приходится определять самые различные примеси, структуры которых часто известны только приблизительно. Содержание примесей составляет обычно от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  доли. Вследствие их сложного состава методы обогащения обычно не могут быть применены. В таких случаях необходимо пользоваться детектором высокой чувствительности, например детектором ионизационного типа. Так как чувствительность ионизационных детекторов зависит от анализируемых веществ, количественная интерпретация получаемых хроматограмм затруднена.

Первые описания пламенно-ионизационных детекторов приведены в трудах Дж. Мак-Вильяма и Р. Дюара [13-15] в 1957 г. Дж. Хэрли и др. [16] в 1958 г. Уже в этих работах обсуждается сущность ионизационных процессов в детекторе. Но более глубоко этим вопросом начали заниматься лишь тогда, когда пламенно-ионизационные детекторы стали использоваться в количественном анализе.

Работа пламенно-ионизационного детектора основывается на увеличении проводимости пламени водорода при поступлении в него органического вещества. Так как ионизационные потенциалы органических молекул имеют значения от 9 до 12 эв, а фактически наблюдаемое увеличение проводимости близко к ионизационному потенциалу элементарного углерода (4,6 эв), ионизацию в пламени нельзя объяснить только на основе термического разложения.

Штерн [17, 18] предложил, что пламя начинает обладать проводимостью вследствие возникающих в нем при горении агрегатов углерода. Поскольку теория агрегатов углерода не может объяснить многие явления в детекторе, Х. Калкот [19, 20] высказал мнение, что ионизация проявляется под действием освободившейся энергии экзотермических реакций, происходящих в пламени.

Различие в ионизации для разных веществ ведет к различию в чувствительности детектора к этим веществам.

В работах, посвященных этому вопросу, сравниваются чувствительности детектора к разным веществам, а также приводятся системы инкрементов для их вычисления [21-27].

Так как мы располагаем ограниченным количеством сведений по удельной чувствительности органических соединений и их классов, для целей настоящей работы необходимо было их дополнить и, в частности, рассмотреть вопрос с точки зрения количественного анализа неизвестных примесей.



**Аппаратура.** По мнению ряда авторов [21] чувствительность пламенно-ионизационного детектора настолько сильно зависит от его конструкции и режима работы, что нельзя сравнивать данные, полученные на разных приборах. Однако удельные чувствительности, полученные разными авторами на разных приборах при оптимальных режимах работы детекторов, достаточно близки между собой. Следовательно, для получения сравнимых данных необходимо тщательно подбирать условия эксперимента.

В настоящей работе применялся газовый хроматограф FB-4 фирмы «Шендон». К прибору дополнительно были подключены интегратор [28] и фильтр воздуха. Схема аппаратуры приведена на рис. 1.

Сначала были исследованы характеристики усилителя сигнала детектора при минимальном и максимальном входном сопротивлении. Результаты показали, что участок прямолинейности позволяет интегрировать пики хроматограмм, высота которых не превышает двукратной ширины ленты самописца.

В качестве газа-носителя применяли азот. Водород и воздух поступали в детектор отдельно. Так как от скорости

газа-носителя зависит разделяющая способность колонки, величина ее была выбрана оптимальной для применяемой колонки. Для колонки диаметром 2 мм и длиной 4 м с насадкой, пропитанной полиэтиленгликолем, скорость газа-носителя, равная 10 мл/мин, оказалась оптимальной.

После этого были определены оптимальные скорости водорода и воздуха, соответствующие выбранной скорости потока газа-носителя. При разных скоростях водорода и температуре колонки 72°С в колонку вводился бензол по 0,5 мкл. Площади пиков интегрировали. Данные приведены на рис. 2.

Оказалось, что чувствительность детектора зависит от скорости потока водорода. При этом, как видно из графика, в пределах от 0,11 до 0,17 атм имеется максимум, вблизи которого чувствительность детектора слабо зависит от колебаний скорости потока водорода.

Оптимальным давлением воздуха оказалась 1 атм.

Была определена также зависимость чувствительности детектора от

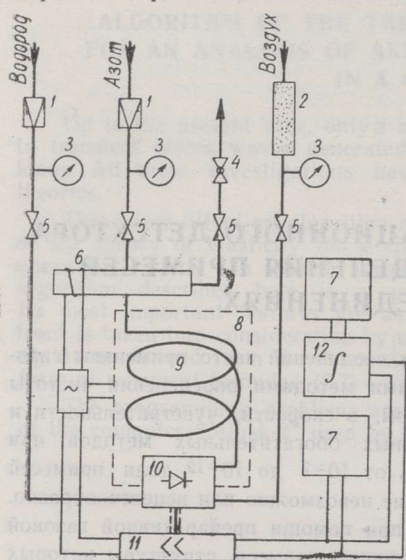


Рис. 1. Схема хроматографа FB-4: 1 — редуктор; 2 — фильтр; 3 — манометр; 4 — кран; 5 — вентиль; 6 — испаритель-распределитель; 7 — самописец; 8 — термостат; 9 — колонка; 10 — детектор; 11 — усилитель; 12 — интегратор.

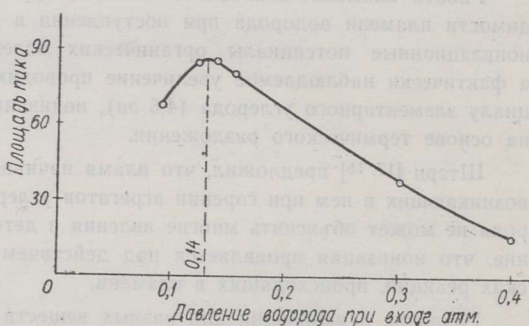


Рис. 2. Зависимость чувствительности детектора от скорости водорода.

напряжения электродов. Оказалось, что при нормальной скорости газа чувствительность практически не меняется в пределах от 300 до 1200 в.

**Линейность показаний детектора.** Линейная зависимость между площадью пика и количеством пробы при применении пламенно-ионизационного детектора известна. Однако эта линейность доказана для ограниченного диапазона концентраций вещества в газе-носителе.

Несмотря на то, что пределы линейности связаны с концентрацией, их часто, в целях наглядности, выражают через максимальное количество введенной пробы. При этом, однако, надо иметь в виду, что одинаковые количества проб могут давать разные максимальные концентрации. Более концентрированный выход компонента получается при хроматографировании однокомпонентных веществ с малым объемом удерживания в коротких колонках, где смывание вещества за счет разделения на компоненты и за счет продольной диффузии мало.

Опыты, сделанные нами с разными веществами, показали, что при выбранных условиях эксперимента объем вводимой пробы не должен превышать 2 мкл (рис. 3).

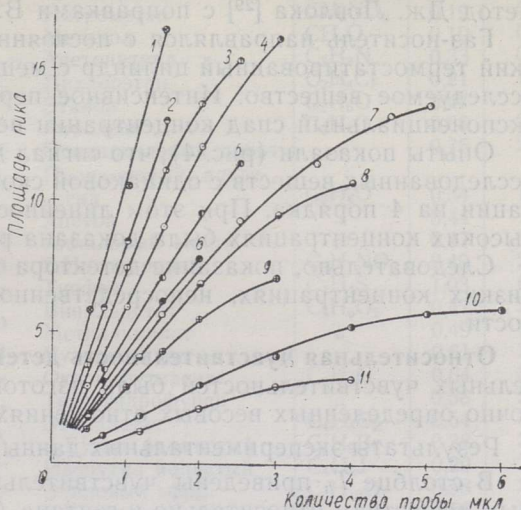


Рис. 3. Зависимость между площадью пика и количеством пробы: 1 — лимонен; 2 — этилбензол; 3 — n-октан; 4 — n-гептан; 5 — этилацетат; 6 — этиловый эфир; 7 — этанол; 8 — ацетон; 9 — ацетонитрил; 10 — метанол; 11 — трихлорметан.

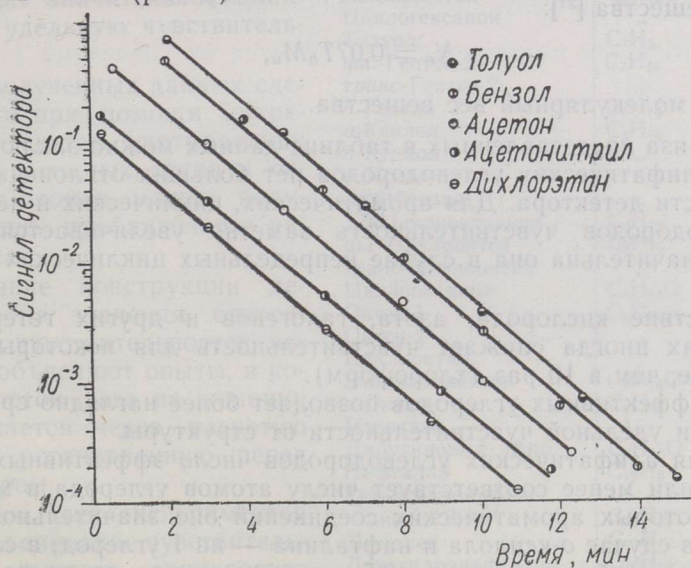


Рис. 4. Характеристики пламенно-ионизационного детектора.



При определении микропримесей в пробе особый интерес представляет вопрос линейности в области концентраций непосредственно вблизи нижней границы чувствительности детектора.

Для изучения линейности при низких концентрациях был применен метод Дж. Ловлока [29] с поправками В. Калмановского [22].

Газ-носитель направлялся с постоянной скоростью через металлический термостатированный цилиндр с мешалкой, в который было введено исследуемое вещество. Интенсивное перемешивание газа обеспечивало экспоненциальный спад концентрации вещества в потоке газа-носителя.

Опыты показали (рис. 4), что сигнал детектора уменьшается для всех исследованных веществ с одинаковой скоростью при понижении концентрации на 4 порядка. При этом линейность детектора при относительно высоких концентрациях была доказана ранее (см. рис. 3).

Следовательно, показание детектора можно считать линейным и при низких концентрациях, непосредственно вблизи границы чувствительности.

**Относительная чувствительность детектора.** Для определения относительных чувствительностей были изготовлены смеси ряда веществ в точно определенных весовых отношениях. Стандартом служил *n*-гептан.

Результаты экспериментальных данных приведены в таблице (стр. 41).

В столбце  $T_h$  приведены чувствительности детектора к анализируемым веществам относительно *n*-гептана (чувствительность которого принята за единицу):

$$T_h = \frac{S_u m_h}{S_h m_u},$$

где  $S_u$  — площадь пика исследуемого вещества;  
 $S_h$  — площадь пика *n*-гептана;  
 $m_u$  — вес исследуемого вещества в смеси;  
 $m_h$  — вес *n*-гептана в смеси.

В столбце  $N_c$  приведены так наз. числа эффективных углеродов для каждого вещества [21]:

$$N_c = 0,07 T_h M_u,$$

где  $M_u$  — молекулярный вес вещества.

Из анализа представленных в таблице данных можно заключить, что в случае алифатических углеводородов нет больших отклонений в чувствительности детектора. Для ароматических, циклических и непредельных углеводородов чувствительность заметно увеличивается, причем особенно значительна она в случае непредельных циклических соединений.

Присутствие кислорода, азота, галогенов и других гетероатомов в молекулах иногда снижает чувствительность для некоторых соединений более, чем в 10 раз (хлороформ).

Число эффективных углеродов позволяет более наглядно сравнивать зависимости удельной чувствительности от структуры.

Если для алифатических углеводородов число эффективных углеродов более или менее соответствует числу атомов углерода в молекуле, то для некоторых ароматических соединений оно значительно больше, например, в случае *o*-ксилола и нафталина — на 1 углерод; в случае же *n*-ксилола и этилбензола оно на 0,5 углерода меньше на каждый цикл.

Аналогичное увеличение чувствительности наблюдается и в случае



непредельных соединений, однако встречаются такие вещества, для которых число эффективных углеродов меньше числа углеродных атомов в молекуле (*цис*-гептен-2).

Одновременное присутствие непредельных связей и циклов сопровождается особенно сильным увеличением чувствительности (лимонен, циклооктен).

Несколько точнее можно оценить влияние гетероатомов и функциональных групп. Для алифатических спиртов число эффективных углеродов на 0,5—0,6 меньше, чем число углеродных атомов, для галогенов — на 0,3—0,4, для простых эфиров, в том числе циклических, — на 0,3—1,0 и для алифатических нитросоединений — на 0,2—0,5 меньше. Карбоксильная группа в кетонах, альдегидах и сложных эфирах снижает чувствительность на 1—1,5 углерода.

Удельные чувствительности для различных изомеров с одинаковым составом сильно отличаются друг от друга. Даже пространственная изомерия оказывает значительное влияние на удельную чувствительность.

Из полученных данных следует, что при помощи инкрементных систем, учитывающих влияния атомных групп и отдельных атомов, можно получить лишь приближенные результаты.

Влияние конструкции детектора на значения относительных чувствительностей частично объясняют опыты, в которых поток газа из колонки пропускается через нагретую трубку, установленную перед детектором.

Целью этих экспериментов было уравнивание чувствительностей веществ одинакового состава.

Вещество	Формула	$T_h$	$N_c$
Трихлорметан	$CHCl_3$	0,07	0,6
Нитрометан	$CH_3NO_2$	0,19	0,8
Метанол	$CH_3O$	0,19	0,4
Ацетонитрил	$C_2H_3N$	0,33	0,9
Дихлорэтан	$C_2H_4Cl$	0,21	1,4
Этанол	$C_2H_6O$	0,47	1,5
Акролеин	$C_3H_4O$	0,58	2,3
Пропаргильный спирт	„	0,75	2,9
Пропионовый альдегид	$C_3H_6O$	0,34	1,4
Ацетон	„	0,44	1,8
Аллиловый спирт	„	0,47	1,9
2-Нитропропан	$C_3H_7NO_2$	0,40	2,5
Тиофен	$C_4H_4S$	1,03	6,1
Винилацетат	$C_4H_6O_2$	0,41	2,5
Метилакрилат	„	0,49	3,0
Бутиролактон	„	0,61	3,7
Окись бутилена	$C_4H_8O$	0,64	3,2
Тetraгидрофуран	„	0,58	2,9
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	0,54	3,3
<i>n</i> -Бутил бромистый	$C_4H_9Br$	0,38	3,7
Изобутил йодистый	$C_4H_9J$	0,29	3,7
Этиловый эфир	$C_4H_{10}O$	0,58	3,0
<i>n</i> -Бутиловый спирт	„	0,66	3,4
Вторичный бутиловый спирт	„	0,66	3,4
Изобутиловый спирт	„	0,66	3,4
Третичный бутиловый спирт	„	0,73	3,8
Изопропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	0,48	3,4
<i>n</i> -Пропилацетат	„	0,53	3,8
Бутилформиат	„	0,53	3,8
Tetraгидрофурфуриловый спирт	„	0,49	3,4
2,2-Диметилпропан	$C_5H_{12}$	1,01	5,1
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	0,51	4,4
Бензол	$C_6H_6$	1,11	6,1
Аллилацетон	$C_6H_{10}O$	0,53	3,7
Циклогексанон	„	0,80	5,5
Толуол	$C_7H_8$	1,05	6,8
<i>цис</i> -Гептен-2	$C_7H_{14}$	0,95	6,5
<i>транс</i> -Гептен-2	„	1,14	7,7
<i>n</i> -Гептан	$C_7H_{16}$	1,00	7,0
<i>o</i> -Ксилол	$C_8H_{10}$	1,17	8,9
<i>n</i> -Ксилол	„	1,00	7,4
<i>m</i> -Ксилол	„	1,10	8,2
Этилбензол	„	1,02	7,6
1,5-Циклооктадиен	$C_8H_{12}$	1,62	12,2
<i>цис</i> -Циклооктен	$C_8H_{14}$	1,50	11,5
<i>транс</i> -Циклооктен	„	1,38	10,6
Циклооктанон	$C_8H_{14}O$	0,81	7,1
Октен-1	$C_8H_{16}$	1,11	8,7
Октен-2	„	1,11	8,7
Циклооктан	„	1,27	9,9
Этилметилкетон	$C_8H_{16}O$	1,02	9,2
<i>n</i> -Октан	$C_8H_{18}$	1,04	8,3
Изооктан	„	0,98	7,8
Дибутиловый эфир	$C_8H_{18}O$	0,85	7,7
Нафталин	$C_{10}H_8$	1,35	12,1
Tetraгидронафталин-1,2,3,4	$C_{10}H_{12}$	1,06	9,8
Лимонен	$C_{10}H_{16}$	1,32	12,6
Декагидронафталин	$C_{10}H_{18}$	1,17	11,3
<i>n</i> -Декан	$C_{10}H_{22}$	0,97	9,6



В проведенном нами эксперименте были использованы платиновый капилляр диаметром 0,5 мм и длиной 50 мм и трубка из нержавеющей стали диаметром 2 мм и длиной 250 мм, которые нагревались до 600—1300°.

Опыты показали, что чувствительность к отдельным компонентам заметно изменяется при пропускании смесей веществ через нагретую трубку. Направление и величина изменений сильно зависят от температуры и скорости потока газа-носителя.

Оказалось, что температура и время нагревания, которые использовались в этой работе, были недостаточны для достижения необходимых равновесий.

Хотя в результате описанного выше эксперимента и не удалось добиться одинаковой чувствительности к отдельным веществам, он привел к выводу, что предварительное нагревание вводимых в детектор веществ оказывает большое влияние на их чувствительности. Так как в пламенно-ионизационных детекторах встречается различное расположение и конструкция горелок, то вполне вероятно, что на чувствительности оказывают влияние и нагретые трубки газа-носителя.

**Количественное определение чистоты.** Чистотой вещества считают процентное содержание главного компонента в смеси:

$$p = \frac{m}{m + m_1^* + m_2^* + \dots + m_n^*} 100 \%, \quad (1)$$

где  $m$  — вес главного компонента и  $m_1^*$ ,  $m_2^*$  ...  $m_n^*$  — веса примесей.

Вес компонента  $m$  в смеси можно выразить через площадь пика хроматограммы

$$m = k \frac{S}{t}, \quad (2)$$

где  $k$  — константа, величина которой зависит от скорости ленты самописца и усиления сигнала детектора,  $t$  — чувствительность детектора к исследуемому компоненту и  $S$  — площадь пика.

Чистота главного компонента  $p$  получается из уравнений (1) и (2) в следующем виде:

$$p = \frac{k S 100}{k S + k^* t \sum_{i=1}^n \frac{S_i^*}{t_i^*}} \%. \quad (3)$$

Здесь  $S$  — площадь пика главного компонента;

$S_i^*$  — площади пиков примесей;

$t$  — чувствительность детектора к главному компоненту;

$t_i^*$  — чувствительность детектора к примесям;

$k$  и  $k^*$  характеризуют различие усиления сигнала детектора при определении главного компонента и примесей

$$\frac{k}{k^*} = \frac{v^*}{v},$$

где  $v$  — усиление, которое применялось при регистрации главного компонента;

$v^*$  — усиление при регистрации примесей.

Скорость ленты самописца постоянна.

В случае неизвестных примесей можно лишь определить минимальное и максимальное значение чистоты вещества.

Если вес главного компонента в смеси  $m = k \frac{S}{t}$  и крайние возможные количества примесей

$$m_{i(\min)}^* = k^* \frac{S_i^*}{t_{i(\max)}^*} \quad \text{и} \quad m_{i(\max)}^* = k^* \frac{S_i^*}{t_{i(\min)}^*},$$

где  $i = 1 \dots n$ ,

то средняя доля примесей в смеси

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_{i(\max)}^* + m_{i(\min)}^*}{2} \pm \sum_{i=1}^n \frac{m_{i(\max)}^* - m_{i(\min)}^*}{2}$$

и чистота вещества определяется следующим выражением:

$$p = \frac{k S 100}{k S + \frac{k^* t}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{S_i^*}{t_{i(\min)}^*} + \frac{S_i^*}{t_{i(\max)}^*} \right)} \pm \frac{\frac{k^* t}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{S_i^*}{t_{i(\min)}^*} - \frac{S_i^*}{t_{i(\max)}^*} \right)}{k S + \frac{k^* t}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{S_i^*}{t_{i(\min)}^*} + \frac{S_i^*}{t_{i(\max)}^*} \right)}.$$

### Выводы

1. Для получения сравнимых экспериментальных данных при использовании пламенно-ионизационного детектора необходимо обращать особое внимание на правильный выбор параметров опыта и работать на линейном участке характеристик.

2. Для чувствительностей соединений, принадлежащих одному гомологическому ряду или содержащих одинаковые функциональные группы, либо обладающих одинаковой структурой, можно отметить ряд закономерностей. При одновременном влиянии ряда факторов, а также при наличии неизвестных факторов анализ усложняется настолько, что предсказание значения чувствительности становится практически невозможным.

3. Расположенные перед горелкой горячие трубки для подвода газа-носителя иногда настолько сильно изменяют величину чувствительности детектора к органическим веществам, что полученные с помощью разных детекторов экспериментальные данные нельзя больше сравнивать между собой.

4. Оценить степень чистоты вещества при наличии неизвестных примесей можно лишь с ограниченной точностью.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Gill M., Preston T., Jr., *J. Gas Chromatog.*, **2** (12), 391 (1964).
2. Nuss G. R., *Gas Chromatography, Instr. Soc. Am. Symposium* — June 1963, Ed. by L. Fowler, Academic Press, New York, 1963, p. 119.
3. Huyten F. H., Rijnders G. W. A., van Beersum W., *Gas Chromatography 1962*, Ed. by M. van Swaay, Butterworths, Washington, 1962, p. 335.
4. Сакодынский К. И., Хохлова Л. А., Бражников В. В., Севрюгова Н. Н., *Газовая хроматография, Сб. статей I, изд. НИИТЭХИМ, М., 1964*, стр. 96.
5. Eggersten F. T., Nelsen F. H., *Anal. Chem.*, **30** (6), 1040 (1958).
6. Brenner N., Ettre L. S., *Anal. Chem.*, **31** (11), 1815 (1959).
7. Andreatch A. J., Feinland R., *Anal. Chem.*, **32** (8), 1021 (1960).
8. Feinland R., Andreatch A. J., Cotrupe D. P., *Anal. Chem.*, **33** (8), 991 (1961).
9. Bennet C. E., Nogare D. S., Safranski L. V., Lewis C. D., *Anal. Chem.*, **30** (5), 898 (1958).
10. Davis A., Roaldi A., Tufts L. E., *J. Gas Chromatog.*, **2** (9), 306 (1964).
11. Туркельтауб Н. М., *Газовая хроматография, Тр. II Всесоюзн. конференции, М., 1964*, стр. 88.
12. Scott C. G., Phillips C. S. G., *Nature*, **199** (4888), 66 (1963).
13. McWilliam J. G., Dewar R. A., *Anal. Chem.*, **29** (6), 925 (1957).
14. McWilliam J. G., Dewar R. A., *Gas Chromatography 1958*, Ed. by D. H. Desty, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, p. 142.
15. McWilliam J. G., Dewar R. A., *Nature*, **181** (4611), 760 (1958).
16. Harley J., Nel W., Pretorius V., *Nature*, **181** (4603), 177 (1958).
17. Gaydon A. G., Wolfhard H. G., *Flames, their Structure, Radiation and Temperature*, Publ. Chapman & Hall, London, 1953, p. 299.
18. Lewis B., Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, New York, 1951.
19. Calcote H. F., *Combustion and Flame*, **1**, 385 (1957).
20. Calcote H. F., King I. R., *Fifth Symposium on Combustion*, Reinhold Publ., New York, 1955, p. 423.
21. Sternberg J. C., Gallaway W. S., Jones D. T. L., *Gas Chromatography, Instr. Soc. Am. Symposium* — June 1961, Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Academic Press, New York, 1962, p. 231.
22. Калмановский В. И., *Молекулярная хроматография, Сб. статей, М., 1964*, стр. 22.
23. McWilliam J. G., *J. Chromatog.*, **6** (3), 110 (1961).
24. Perkins G., Rouayheb G. M., Lively L. D., Hamilton W. C., *Gas Chromatography, Instr. Soc. Am. Symposium* — June 1961, Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Academic Press, New York, 1962, p. 269.
25. Cohen E. N., Parzen E., Bailey D. M., *J. Gas Chromatog.*, **1** (8), 14 (1963).
26. Halász I., Schneider W., *Gas Chromatography, Instr. Soc. Am. Symposium* — June 1961, Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Academic Press, New York, 1962, p. 287.
27. Ettre L. S., *Gas Chromatography, Instr. Soc. Am. Symposium* — June 1961, Ed. by N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Academic Press, New York, 1962, p. 307.
28. Сюгис А., См. настоящий номер журнала, стр. 46.
29. Ловелок Дж., *Газовая хроматография, Тр. III Международного симпозиума в Эдинбурге, М., 1964*, стр. 27.

Институт кибернетики

Поступила в редакцию

Академии наук Эстонской ССР

2/XI 1965



P. LUIGA, R. PÜSS

## LEEKIONISATSIOONDETEKTORI KASUTAMINE LISANDITE KVANTITATIIVSEL MÄÄRAMISEL ORGAANILISTES ÜHENDITES

Kasutades ainete kvantitatiivseks gaasikromatograafiliseks uurimiseks leekionisatsioonidetektorit, on vaja katseparameetrid valida täpselt. Tuleb töötada gaaside kiiruste, elektrootide pinge ja sisseantava ainekoguse võimalikult lineaarsetes piirkondades. Artiklis käsitletakse optimaalsete piirkondade valimise meetodeid ja antakse piirkondade suurused kromatograafide FB-4. Näidatakse, et detektori tundlikkuse erinevate orgaaniliste ainete suhtes sõltub üldjoontes ühendi struktuurist, heteroatomitest ja funktsionaalsetest rühmadest. Mitme teguri koosmõju korral on tundlikkuse määramine analoogia põhjal piiratud ja ebatäpne. Katsed kolonni ja detektori vahele asetatud kuumutatud toruga näitasid, et temperatuur avaldab tugevat mõju detektori tundlikkusele. Võib arvata, et kuumade gaasikanalite olemasolu detektoris on üheks põhjuseks, miks erinevate detektoritega saadud katsetulemused on sageli erinevad.

Esitatakse puhtuse määramise meetodika tundmatute lisandite korral.

P. LUIGA, R. PÜSS

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF IMPURITIES IN ORGANIC COMPOUNDS WITH FLAME-IONIZATION DETECTOR

An evaluation of experimental conditions that must be considered in quantitative impurity determinations in the  $10^{-2}$  to  $10^{-6}$  range with the Shandon FB-4 gas chromatograph is given, with particular attention to flame parameters (gas velocities, electrode voltages) and detector linearity. As the specific response of impurities is not always known, the relationships between detector response and molecular structure are important. The dependence of detector response to molecular structure, especially to various functional groups has been investigated for a variety of compounds. It has been shown that even moderate thermal cracking between the column and the flame has a profound effect upon the detector response. A practical prescription for impurity determination with flame ionization detectors is given.