

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
КУЙБЫШЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

М.Сзигдергауэ

КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Куйбышев 1987

УДК 543.544.45

Вигдергауз М.С. Качественный газохроматографический анализ органических соединений: учебное пособие.

Куйбышев: КГУ, 1987. - 88 с.

В учебном пособии рассматриваются вопросы идентификации индивидуальных соединений и компонентов смесей на основе хроматографических данных, а также особенности качественного газохроматографического анализа углеводов. Показано, что сложность углеводородных объектов, в частности, нефтяных фракций, содержащих большое число компонентов с близкими физико-химическими свойствами, предъявляет особо жесткие требования к точности величин удерживания. Рассматривается связь между величинами удерживания и термодинамическими функциями сорбции; физико-химическими свойствами сорбатов и неподвижных фаз.

Пособие хорошо иллюстрировано, снабжено библиографическим аппаратом, который будет полезен при выполнении курсовых и дипломных работ.

Предназначено для студентов химико-биологического факультета.

Рецензент - доктор химических наук, профессор А.М. Рожнов,

Q) Куйбышевский
госуниверситет, 1987

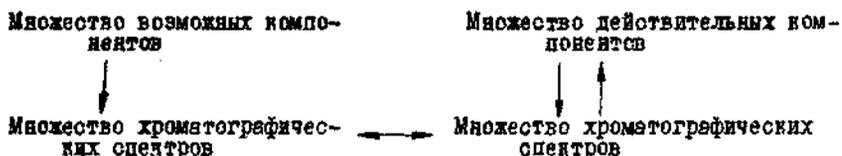
Высокая эффективность газохроматографических колонок, эквивалентная десяткам и сотням тысяч ступеней равновесия, позволяет многократно "умножать" селективность неподвижных фаз, т.е. различия в коэффициентах сорбции, и тем самым обеспечивать разделение веществ, обладающих близкой молекулярной структурой и близкими физико-химическими свойствами, вплоть до диастереоизомеров и оптических изомеров. В среднем разрешающая способность высокоэффективной хроматографической колонки отвечает разности температур кипения сорбатов порядка десятых долей градуса, т.е. обеспечивает наличие на участке хроматограммы между пиками двух соседних ГОМОЛОГОВ парафинов до 100 каналов информации о присутствии в смеси тех или иных составляющих (а также об их количественном содержании). Эти и другие особенности газовой хроматографии делают ее мощным инструментом исследования как в аналитической, так и в физической химии, и обеспечивают широкие возможности для качественного анализа на основе лишь данных по удерживанию (т.е. по времени на хроматограмме сигнала, отвечающего сорбату) и в сочетании с интенсивностью» сигнала (при использовании селективных детекторов) или в комплексе с другими химическими и физико-химическими методами.

Идентификация индивидуальных соединений или компонентов смесей на основе хроматографических данных представляет собой отождествление составляющих двух систем по величинам их удерживания в хроматографической колонке, причем одной системой является исследуемый объект, а другой - эталонный объект (либо совокупность объектов), находящийся в распоряжении исследователя либо служивший ранее для получения справочных данных по удерживанию. Таким образом, при идентификации компонента смеси реализуются следующие схемы отождествления: компонент - эталон; компонент - справочные данные по

удерживанию - первичный эталон; компонент - компонент эталонной смеси.

Удерживание вещества в хроматографической колонке характеризуется единичным аналитическим сигналом (единичным спектром удерживания). Его использование может быть достаточным для однозначной идентификации лишь в случае взаимно однозначного соответствия между величиной удерживания и определенным химическим индивидом или если в распоряжении исследователя имеется дополнительная информация о принадлежности исследуемого сорбата к более или менее ограниченной группе веществ.

В более общем случае при чисто хроматографической идентификации следует использовать сложный хроматографический спектр (совокупность данных по удерживанию вещества на колонках с различными неподвижными фазами) Идентификация *составляющих* многокомпонентной смеси осуществляется путем сравнения множеств аналитических сигналов этих составляющих и сигналов, отвечающих эталонам ("кандидатам", "подозреваемым" индивидам). Другими словами, реализуется схема:



В тех случаях, когда в распоряжении исследователя нет спектров всех веществ, присутствие которых возможно в анализируемой смеси, составляющие этих спектров (величины удерживания) могут быть синтезированы на основе закономерностей, связывающих молекулярную структуру сорбата и их поведение в хроматографической колонке.

Следует отметить, что во многих случаях правильно подобранный набор неподвижных фаз, обеспечивающих различные виды межмолекулярных взаимодействий, позволяет получить исчерпывающие для однозначной идентификации спектры аналитических сигналов. При идентификации компонентов смеси могут встречаться следующие 3 вида аналитических задач:

I. Анализ смеси полностью известного состава. Имеются индивидуальные вещества или справочные данные по их удерживанию. Необходимо лишь правильно выбрать сорбент, разделяющий эти вещества, и установить соответствие между единичными сигналами, (т.е. пиками на хроматограмме) и индивидуальными компонентами смеси.

2. Анализ смеси, о составе которой имеются лишь определенные априорные данные, например, известна ее химическая природа. Здесь идеальным вариантом решения является использование таких колонок, на которых удовлетворительно разделяется все предполагаемые вещества ("кандидаты").

3. Анализ смеси неизвестного происхождения. В этом случае в принципе неизвестно, произошло ли разделение всех компонентов на колонке с выбранным сорбентом, т.е. соответствует ли полученный сигнал одному или нескольким индивидуальным соединениям. Совпадение единичного спектра компонента смеси и спектра эталона нельзя рассматривать как доказательство присутствия в смеси именно этого вещества и отсутствия других, имеющих такую же величину удерживания. Задачи такого типа решаются с использованием более сложных хроматографических спектров или с привлечением данных других методов.

В зависимости от конкретной поставленной задачи и от уровня возможностей аппаратуры и сорбентов идентификация может представлять собой отнесение хроматографического пика к веществам определенной группы или к какому-либо химическому индивиду. При этом последнее понятие представляется недостаточно четким. Так, например, при анализе нефтей изопарафины изопреноидной структуры пристан и фатан идентифицировались как индивидуальные вещества. В то же время при использовании высокоэффективной колонки удалось идентифицировать аонформеры каждого из этих углеводов.

Поэтому следует учитывать различную деятельность идентификации:

- до соединений одинакового элементного состава;
- до длины алкильного радикала (групповой анализ);
- до разветвления алкильной цепи;
- до положения кратной связи или функциональной группы (определение скелета молекул);
- до диастереоизомеров;
- до оптических изомеров.

§ I. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ

Скорость перемещения зоны анализируемого вещества (сорбата) вдоль сорбционного слоя и, следовательно, время пребывания ее (для элюционной хроматографии) в колонке определяются целым рядом часто

взаимно влияющих факторов, которые необходимо учитывать при проведении идентификации веществ по их величинам удерживания. Совокупность этих факторов целесообразно разделить на три группы.

1. Коэффициент распределения сорбата в системе идеальный газ-носитель - неподвижная жидкость (для газо-жидкостной хроматографии) или коэффициент адсорбции (для газо-адсорбционной хроматографии), измеряемые при фиксированной температуре, атмосферном давлении и весьма малой концентрации сорбата. Величина такого коэффициента распределения (или адсорбции) определяется только природой анализируемого сорбата и неподвижной жидкости (или адсорбента). Численные значения коэффициентов распределения и адсорбции зависят от выбранных стандартного и сравнительного состояний и размерности концентраций. В газо-жидкостной хроматографии наиболее часто используются следующие коэффициенты распределения:

$$\Gamma = c_{\text{ж}}/c_{\text{г}} \quad (1)$$

и

$$\Gamma_{\text{I}} = p/x' = \beta \cdot P^0, \quad (2)$$

где $c_{\text{ж}}$ и $c_{\text{г}}$ - концентрации сорбата в жидкой и газовой фазах соответственно, г/см³ (или моль/см³); x' - мольная доля сорбата в неподвижной жидкости; p - его парциальное давление в газовой фазе; P^0 - давление насыщенного пара чистого сорбата; β - коэффициент активности сорбата в растворе неподвижной жидкости (при предельном разбавлении).

В газо-адсорбционной хроматографии применяется коэффициент адсорбции

$$\Gamma_{\text{I}} = C_{\text{a}}/c_{\text{г}},$$

где C_{a} - количество вещества, адсорбированного единицей поверхности.

Совершенно очевидно, что с точки зрения специфичности для идентификации наиболее удобны величины удерживания, численно равные или непосредственно связанные с указанными константами, однако на практике получить такие величины их хроматографических данных с достаточной точностью не всегда просто.

2. Факторы, сдвигающие фазовое равновесие:

- а) температура колонки, которая может либо быть постоянной, либо изменяться по длине или во времени;
- б) нелинейность изотермы сорбции, вызванная зависимостью) коэф-

фицията распределения (адсорбции) от концентрации сорбата;

в) природа газа-носителя и давление в колонке, определяющие степень неидеальности газовой фазы и растворимость в ней сорбата, а также изменение сорбционных свойств неподвижной фазы вследствие растворения в ней (или адсорбции) газа-носителя;

г) адсорбционные факторы в газо-жидкостной хроматографии (адсорбция сорбата на поверхности газ-жидкость, жидкость-твердый носитель и газ-твердый носитель), обусловленные влиянием природы и поверхности твердого носителя и степенью пропитки его неподвижной жидкостью.

Влияние этих факторов учитывается путем экстраполяции величин удерживания к нулевой величине пробы, нулевому давлению в колонке, бесконечно большому проценту пропитки и путем приведения к избранной температуре.

3. Факторы, не влияющие на величину коэффициента распределения, но определяющие время пребывания зоны сорбата в хроматографической колонке:

- а) количество сорбента в колонке;
- б) объем колонки, занимаемый газовой фазой и связанный с плотностью набивки;
- в) скорость газа-носителя;
- г) перепад давления вдоль колонки*.

Отношение объемов, занятых сорбирующей и газовой фазами, определяет значение частного коэффициента Генри (отношения сорбционных емкостей неподвижной и подвижной фаз):

$$\Gamma' = \Gamma x_1 / x, \quad (4)$$

где x_1 - доля объема колонки, занимаемая неподвижной жидкостью (или адсорбентом); x - доля объема колонки, занимаемая газовой фазой. Величина $\Gamma' + 1$ равна отношению скорости движения газа-носителя к скорости движения зоны сорбата.

Влияние последней группы факторов на удерживание сорбата видно из следующего соотношения [1]:

$$t_R = L S_K (\Gamma x_1 + x) / j V_G, \quad (5)$$

* Строго говоря, последние два фактора оказывают определенное влияние на фазовое равновесие [3 - 6], однако при обычных условиях этим можно пренебречь.

где t_R - время удерживания сорбата, отсчитываемое от момента ввода пробы в колонну до момента регистрации на хроматограмме максимума пика; L и S_X - длина и сечение колонны; V_a - объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки; j - фактор, учитывающий перепад давления [2] (см. ниже) (уравнение справедливо для изотермического режима и постоянного расхода газа-носителя).

Таким образом, идентификация веществ на основе значений времени удерживания может осуществляться только в тех случаях, когда анализ и неизвестных соединений, и эталонных веществ проведен на одной и той же колонке без изменения режима ее работы. Для получения более универсальных характеристик необходимо введение поправок на влияние экспериментальных факторов, фигурирующих в правой части уравнения (5). Прежде всего это относится к влиянию объемной скорости газа-носителя, умножение которой на время удерживания дает удерживаемый объем V_R , т.е. объем газа-носителя, пропущенный через колонку от момента ввода пробы до момента регистрации на хроматограмме максимума пика исследуемого сорбата.

Связь между удерживаемым объемом и коэффициентом распределения (или адсорбции) сорбата наглядно может быть проиллюстрирована следующим образом [1]. Момент регистрации максимума симметричного пика на хроматограмме отвечает такому состоянию, когда половина от общего количества сорбата находится в хроматографической колонке (в сорбированном состоянии и в газовом пространстве между зернами), а другая половина - в пронинувшем колонку газе. Это равносильно распределению сорбата в емкости, частично заполненной тем же сорбентом (рис. 1)*. Для того, чтобы в заполненной a и незаполненной сорбентом частях емкости соотнеслись равные количества сорбата, соотношение между заполненным (w_c) и незаполненным (V_R) объемами должно быть

$$V_R/w_c = \Gamma_0 x_1 + x = \Gamma_0, \quad (6)$$

где общий коэффициент Генри Γ_0 представляет собой отношение количества сорбата, содержащегося в единице объема сорбционного слоя, к равновесной концентрации его в газовой фазе.

Таким образом, если внутренний объем колонны равен $L S_X = w_c$, то удерживаемый объем сорбата равен $V_R = w_c \Gamma_0$, что соответствует уравнению (5) при отсутствии влияния перепада давления. Иными сло-

* Рисунки помещены в Приложение.

вами, коэффициент Γ_0 представляет собой удерживаемый объем, отнесенный в единице объема сорбционного слоя.

Естественно, что если в сосуд вместо сорбата поместить небольшое количество несорбирующегося газа ($\Gamma = 0$), то он распределится в незаполненной части сосуда и между частицами сорбента, и его удерживаемый объем будет равен

$$V_0 = w_0 x = L S_K x. \quad (7)$$

В зависимости от формы интерпретации и введения поправок на влияние различных экспериментальных факторов удерживание сорбата может быть описано с помощью различных функций. Целесообразно величины удерживания разделить на следующие группы:

1. Первичные, к числу которых относятся время удерживания, удерживаемый объем и соответствующий им отрезок на хроматограмме.
2. Исправленные, получаемые путем введения поправок на перепад давления в колонке и газовый объем между частицами сорбента.
3. Абсолютные, отнесенные в единице массы, объема или одному молю неподвижной фазы,
4. Абсолютные экстраполированные, получаемые экстраполяцией (если она необходима) абсолютных характеристик в бесконечно малой или бесконечно большой величине пробы, нулевому давлению и бесконечно большой степени пропитки твердого носителя неподвижной жидкостью. Таким образом, здесь учитывается влияние второй группы факторов на скорость перемещения зоны сорбата вдоль колонки.
5. Относительные, с помощью которых оценивается удерживание сорбата относительно удерживания какого-либо стандарта.
6. Интерполяционные, с помощью которых удерживание сорбата оценивается относительно удерживания двух (или более) стандартов. Интерполяционная характеристика указывает положение пика сорбата на хроматограмме относительно пиков элюируемых до и после него стандартов.

Ниже приведены соотношения между первичными величинами удерживания для сорбата и абсорбирующегося газа:

Сорбат		Несорбирующийся газ	
$t_R = \ell / V$	(8)	$t_D = \ell_D / V$	(9)
$V_R = t_R V_A$	(10)	$V_0 = t_D V_A$	(11)

Здесь ℓ (и ℓ_D) - расстояние удерживания, измеряемое на диаграммной ленте как отрезок нулевой линии между точкой, отвечающей мо-

3-6953

менту ввода пробы в колонку, и точкой, являющейся проекцией максимума пина; Б - скорость диаграммной ленты. Время удерживания обычно измеряется в секундах, расстояние удерживания - в сантиметрах, удерживаемый объем - в кубических сантиметрах газа-носителя.

Приводим соотношения для расчета исправленных величин удерживания, которые в зависимости от введенных поправок, делятся на приведенные, собственно исправленные и эффективные:

Величины удерживания

приведенные	исправленные	эффективные
$t' = t - t_0$ (I2)	$t^0 = j t$ (I3)	$t_N = (t - t_0) j$ (I4)
$t'_R = t_R - t_0$ (I5)	$t_R^0 = j t_R$ (I6)	$t_N = (t_R - t_0) j$ (I7)
$V'_R = V_R - V_0$ (I8)	$V_R^0 = j V_R$ (I9)	$V_N = (V_R - V_0) j$ (20)

Приведенные величины удерживания не зависят от величины объема колонки, занятого газом (мертвого объема колонки), а умножение на фактор градиента давления отвечает приведению к среднему давлению в колонке, поскольку фактор j равен отношению давления на выходе из колонки к среднему давлению. Если давление усредняется по длине колонки, то среднее давление равно

$$\bar{p} = \frac{\int_0^L p dL}{\int_0^L dL} \quad (21)$$

(где dL - элемент длины) и

$$\frac{p_0}{\bar{p}} = \frac{3}{2} \frac{(p_1/p_0)^2 - 1}{(p_1/p_0)^3 - 1} = j^2, \quad (22)$$

где p_1 и p_0 - давление на входе и выходе из колонки соответственно.

В том случае, когда усреднение давления проводится по продолжительности пребывания сорбата в колонке [7],

$$\bar{p} = \frac{\int_0^{t_R} p dt}{\int_0^{t_R} dt} \quad (23)$$

$$\text{и} \quad \frac{p_0}{\bar{p}} = \frac{4}{3} \frac{(p_1/p_0)^3 - 1}{(p_1/p_0)^4 - 1} = j^3. \quad (24)$$

Учет неидеальности газа-носителя приводит к более сложным соотношениям [8].

Следует иметь в виду, что поскольку объемная скорость (расход) газа-носителя на выходе из колонки измеряется обычно жидкостным расходомером, работающим при условиях, отличных от условий работы колонки, необходимо вводить соответствующие поправки. Если измерительной жидкостью является вода, то

$$V_A = V_A^p \frac{P_p - P_{H_2O}}{P_0} \frac{T}{T_p} \frac{Z}{Z_p}, \quad (25)$$

где V_A^p - показания расходомера; T_p и P_p - температура и давление, при которых работает расходомер (T - температура колонки), Z и Z_p - коэффициенты сжимаемости газа-носителя соответственно при условиях работы колонки (P_0 , T) и расходомера (P_p , T_p); P_{H_2O} - давление насыщенного пара воды. Последняя поправка при обычных условиях не играет существенной роли.

Из уравнения (5) следует, что

$$V_N = \Delta S_K \Gamma x_1 = w_{жс} \Gamma, \quad (26)$$

где $w_{жс}$ - объем неподвижной жидкости в колонке (для газо-адсорбционной хроматографии $w_{жс}$ заменяется на истинный объем, занятый частицами адсорбента).

Абсолютные величины удерживания, как показывают приведенные ниже соотношения [I, 9 - II], не зависят от третьей группы экспериментальных факторов:

$$\text{Удельный удерживаемый объем} \quad V_g^T = \frac{V_N}{g} = \frac{\Gamma}{\rho} \quad (27)$$

$$\text{Абсолютный удельный удерживаемый объем} \quad V_g = \frac{V_N}{g} \frac{273,15}{T} \quad (28)$$

$$\text{Объемный удерживаемый объем} \quad V_V^T = \frac{V_N}{w_{жс}} = V_g^T \rho = \Gamma \quad (29)$$

$$\text{Абсолютный объемный удерживаемый объем} \quad V_V = \frac{V_N}{w_{жс}} = \frac{273,15}{T} = V_g^T \rho \quad (30)$$

$$\text{Молярный удерживаемый объем} \quad V_M^T = \frac{V_N}{N} \quad (31)$$

Абсолютный молярный удерживаемый объем

$$V_M = \frac{V_N}{N} \frac{273,15}{T} = \frac{22,42}{K_1} = \frac{22,42}{\gamma P^0} \quad (32)$$

Молярное удерживание

$$V_{MM} = \frac{V_M}{22,42} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{\gamma P^0} \quad (33)$$

Удельный удерживаемый объем на единицу поверхности

$$V_S^T = \frac{V_N}{S} = \frac{V_N}{gS} = \frac{V_g^T}{S} = \Gamma_1 \quad (34)$$

Абсолютный удельный удерживаемый объем на единицу поверхности

$$V_S = \frac{V_N}{S} \frac{273,15}{T} = \frac{V_g}{S} \quad (35)$$

В уравнениях (27) - (35) g - масса неподвижной фазы (жидкости или адсорбента); $V_{жс}$ и ρ - соответственно объем жидкой фазы и ее плотность при температуре колонны T ; N - число молей жидкой фазы в колонке; S - общая поверхность адсорбента в колонке, S - поверхность 1 г адсорбента. Размерность молярного удерживания - моль газ-носителя/моль неподвижной жидкости.

Экстраполированные абсолютные величины удерживания определяются на основании результатов серий экспериментов при различных значениях пробы (m гр), давления или процента пропитки. Так, в первом случае строится график зависимости между временем удерживания и высотой пика сорбата и по времени, соответствующему нулевой высоте пика, рассчитываются абсолютные характеристики удерживания, которые обозначаются

$$V_g(m_{np} \rightarrow 0), V_M(m_{np} \rightarrow 0) \quad \text{и т.д.}$$

В случае работы с неидеальным газом-носителем следует учитывать известное в термодинамике соотношение [7]:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma(p \rightarrow 0) + fP, \quad (36)$$

где f - коэффициент, определяемый неидеальностью газовой фазы; величина $\Gamma(p \rightarrow 0)$ отвечает давлению $P \rightarrow 0$. Поэтому экстраполированное к нулевому давлению значение, например, абсолютного удельного удерживаемого объема $V_g(p \rightarrow 0)$ может быть получено из графика зависимости логарифма V_g от среднего давления в колонке.

Связь между адсорбционными факторами и удерживанием сорбатов в газо-жидкостной хроматографии [12] становится ясной из следую-

этого соотношения для общего коэффициента Генри (см. уравнение (6));

$$\Gamma_0 = \Gamma x_1 + x_2 + \Gamma_1 S_1 + \Gamma_2 S_2 + \Gamma_3 S_3, \quad (37)$$

где Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 - коэффициенты адсорбции на межфазовых границах газ - твердый носитель, газ - жидкость и жидкость - твердый носитель, S_1 , S_2 , S_3 - соответствующие значения удельной поверхности (на единицу объема сорбционного слоя).

Если в соответствии с уравнением (6) величину Γ заменить на $(\Gamma_0 - x_2)/x_1$ и подставить с учетом (37) в выражение (27) для расчета удельного удерживаемого объема (аналогично для расчета других абсолютных характеристик удерживания), то можно получить

$$V_g^r = \frac{\Gamma}{\rho} + \frac{\Gamma_1 S_1 + \Gamma_2 S_2 + \Gamma_3 S_3}{\rho x_1}. \quad (38)$$

Поскольку процент пропитки Π равен умноженному на 100 отношению массы неподвижной жидкости g к массе твердого носителя g_T ,

$$\Pi = \frac{L S_K x_1 \rho}{g_T} - 100. \quad (39)$$

$$V_g^r(\Pi \rightarrow \infty) = \Gamma/\rho. \quad (40)$$

Естественно, что при росте степени пропитки величина S_1 уменьшается и, если считать, что величины S_2 и S_3 при больших Π слабо изменяются с изменением последнего, то абсолютную величину удерживания можно принять прямо пропорциональной $1/\Pi$, откуда вытекает графический метод определения экстраполированных абсолютных величин удерживания.

Температурная зависимость абсолютных величин удерживания вытекает из соотношения между термодинамическими функциями сорбции [10, 11 - 14]:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_1 = RT \ln V_{MM} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (41)$$

где ΔF° - дифференциальная молярная свободная энергия сорбции;

ΔH° - дифференциальная молярная энтальпия сорбции; ΔS° - дифференциальная молярная энтропия сорбции. и

$$\partial\left(\frac{\Delta F^\circ}{T}\right)/\partial\left(\frac{1}{T}\right) = \Delta H^\circ. \quad (42)$$

Отсюда следует, что в определенном интервале температур, когда значения ΔH° и ΔS° можно считать постоянными,

$$\ln V_{MM} = \Delta H^\circ / RT - \Delta S^\circ / R. \quad (43)$$

Аналогичный вид имеет температурная зависимость для $V_g, V_g^T/T, V_M, V_M^T/T, V_S$ и V_S^T/T .

Более простым методом устранения влияния третьей группа экспериментальных факторов α_s величины удерживания (в некоторой степени это относится и во второй группе факторов) является использование относительных характеристик удерживания. Из уравнений, связывающих первичные, исправленные и абсолютные величины удерживания, нетрудно сделать вывод, что отношение любых абсолютных величин удерживания для двух сорбатов равно отношению их приведенных времен удерживания и, таким образом, необходима поправка лишь на мертвый объем колонки **т.е. на время удерживания несорбирующегося газа t_0 .**

Относительный удерживаемый объем (относительное удерживание) обозначается как Z (или $V^{отн}$). Он равен [15]

$$Z = t'_{Rx} / t'_{Rst} = \ell'_x / \ell'_{st} = \Gamma_x / \Gamma_{st} = \gamma_{st} P_{st}^\circ / \gamma_x P_x^\circ. \quad (44)$$

Обозначение x соответствует исследуемому сорбату, st - стандарту.

Поскольку относительное удерживание практически не зависит от влияния третьей группы экспериментальных факторов и определяется природой сорбата, стандарта и сорбента, а также температурой колонки, соответствующие данные широко используются для идентификации и публикуются в виде таблиц как в оригинальной литературе, так и в справочниках (см., например, [16-18]).

Очевидно, что точность определения относительных величин удерживания выше, чем абсолютных, и не зависит от точности измерения расхода газа-носителя и количества неподвижной фазы, что особенно существенно при работе с капиллярными колонками, когда такие измерения затруднены.

Основным источником погрешностей при определении относительных величин удерживания является нестабильность температуры колонки и скорости газа-носителя, причем степень этого влияния зависит от того, насколько сильно различается времена удерживания сорбата и стандарта. В связи с этим широкое распространение получили интерполяционные величины удерживания, характеризующие момент элюирования максимума зоны сорбата в промежутке между моментами элюиро-

вания максимумов зон двух стандартов. Правильный выбор стандартов позволяет в значительной степени уменьшить искажающее влияние экспериментальных факторов на получаемую величину.

Наиболее распространена логарифмическая форма интерполяционной характеристики удерживания при использовании в качестве стандартов двух n -парафинов с числом углеродных атомов в молекулах Z и $Z + 1$. Такая форма представления данных была предложена в 1958г. Ковачем [19] и названа индексом Ковача, логарифмическим индексом удерживания, или просто индексом удерживания.

Ковач исходил из линейной зависимости между логарифмом приведенного времени удерживания и числом углеродных атомов в молекулах нормальных парафинов:

(45)

Если сорбат, имеющий приведенное время удерживания t'_R отождествить о реальным или гипотетическим нормальным парафином, имеющим то же приведенное время удерживания, то соответствующая последнему целая или дробная величина Z , умноженная на 100, может служить характеристикой удерживания. Другими словами, логарифмический индекс удерживания представляет собой умноженное на 100 число углеродных атомов в молекуле реального или гипотетического нормального парафина, имеющего такое же время удерживания, как и исследуемый сорбат.

Поскольку уравнение (45) вытекает из соответствующей зависимости между числом углеродных атомов в молекуле и дифференциальной свободной энергией сорбции гомологов, то логарифмический индекс удерживания можно представить как величину удерживания, выраженную в масштабе свободных энергий сорбции нормальных парафинов.

Таким образом, при определении индексов удерживания для широкой гаммы сорбатов в качестве стандарта служит гомологический ряд нормальных парафинов в целом.

В тех случаях, когда представляется более предпочтительным использование других стандартных гомологических рядов (например, при анализе высококипящих ароматических углеводородов) рекомендуются характеристики, аналогичные логарифмическому индексу удерживания и называемые "псевдоиндексами Ковача" [20].

Соотношения для расчета этих величин приводятся в табл.1.

В общем случае (при использовании любых двух стандартов) интерполяционная характеристика может определяться по уравнению (49), причем здесь выбор стандартов ограничен лишь тем условием,

Таблица I

Интерполяционные величины удерживания

Величина	Уравнение	Стандарты
Логарифмический индекс удерживания (индекс Ковача) [19]	<p>Логарифмическая форма</p> $I = 100 \frac{\lg t'_{RX} - \lg t'_{RZ}}{\lg t'_{R_{Z+1}} - \lg t'_{RZ}} + 100Z = (46)$ $= 100 \frac{\Delta F'_X - \Delta F'_Z}{\Delta F'_{Z+1} - F'_Z} + 100Z$	Нормальные парафины с числом углеродных атомов в молекулах Z и $Z + 1$ *
Фенильное число [21]	$\Phi = \frac{\lg t'_{RX} - \lg t'_{R\Phi}}{\lg t'_{R_{\Phi+1}} - \lg t'_{R\Phi}} + \Phi = (47)$	Линейные полифенилы с числом бензольных колец " Φ " и " $\Phi + 1$ "
Аценовое число [22]	$A = \frac{\lg t'_{RX} - \lg t'_{Rn}}{\lg t'_{R_{n+1}} - \lg t'_{Rn}} + n = (48)$	Конденсированные ароматические углеводороды (бензол, $n = 1$; нафталин $n = 2$; антрацен $n = 3$)
Число удерживания [23, 24]	$C = \frac{\lg t'_{RX} - \lg t'_{R_{CT1}}}{\lg t'_{R_{CT2}} - \lg t'_{R_{CT1}}} = (49)$	Произвольные

* В общем случае используются нормальные парафины с числом углеродных атомов Z и $Z + m$ (при этом первое слагаемое правой части умножается на m).

Таблица I (окончание)

Интерполяционные величины удерживания

Величина	Уравнение	Стандарты
Линейный индекс удерживания [25]	<p>Линейная форма</p> $f = \frac{t_{RX} - t_{RZ}}{t_{R_{Z+1}} - t_{RZ}} + Z = (50)$	Нормальные парафины с числом углеродных атомов в молекулах Z и $Z + 1$
Степень удерживания [23]	$Q = \frac{t_{RX} - t_{R_{CT1}}}{t_{R_{CT2}} - t_{R_{CT1}}} = (51)$	Произвольные

при котором первый из них должен аллоироваться до, а второй - после исследуемого сорбата.

Удобная форма выражения удерживания сорбатов в виде логарифмического индекса позволила установить целый ряд закономерностей, связывающих удерживание со структурой молекул сорбатов и могущих служить основой для их идентификации. Однако у логарифмического индекса остаются два недостатка, первый из которых связан с логарифмической формой выражения величины удерживания, а второй - с необходимостью использования приведенных времен удерживания, т.е. определяем t_D , что затруднительно при работе с детекторами ионизационного типа. Поэтому был предложен линейный аналог индекса Ковача - линейный индекс удерживания J [25], который может быть просто определен на основе измеренных на хроматограмме расстояний между ординатами максимумов пиков исследуемого сорбата "x" и нормальных парафинов с числом углеродных атомов Z и $Z + 1$:

$$J = \frac{\Delta \ell(x, Z)}{\Delta \ell(Z+1, Z)} + Z \quad (52)$$

(на рис.2 величина $\Delta \ell(x, Z)$ равна длине отрезка об, величина $\Delta \ell(Z+1, Z)$ - длине отрезка бд^{*}). Таким образом, здесь нет необходимости в логарифмировании, а также в определении времени удерживания несорбирующегося газа.

При определении линейного индекса удерживания погрешности связаны с погрешностями определения разностей $t_{Rx} - t_{RZ}$ и $t_{RZ+1} - t_{RZ}$ а в существенно меньшей степени зависят от флуктуаций режима в промежутке времени от момента ввода пробы до t_{RZ} . Отсюда следует, что точность измерения J должна быть по крайней мере не хуже чем точность измерения I .

Особо следует остановиться на способах быстрого расчета относительных и интерполяционных величин удерживания, а также на соотношениях для их взаимного пересчета.

В работе [26] описан быстрый графический способ определения относительных удерживаемых объемов. Из максимума пика стандарта (см.рис.2) проводится перпендикуляр к нулевой линии. Точка к на перпендикуляре, отстоящая от нулевой линии на расстоянии 100 мм, соединяется прямой с точкой A , представляющей собой проекцию

* При расчете J не производится умножение на 100 для того, чтобы можно было просто различать логарифмический и линейный индексы удерживания.

максимума пика несорбирующегося газа на нулевую линию. Таким образом, получается прямоугольный треугольник agk , катетами которого служат отрезок проведенного перпендикуляра ga и отрезок нулевой линии ag . Значение Z исследуемого сорбата x определяется длиной перпендикуляра ve , заключенного между гипотенузой ak и нулевой линией (число миллиметров делится на 100). Если сорбат адсорбируется после стандарта, то строится продолжение гипотенузы.

Аналогичным образом может быть определен линейный индекс удерживания J с той разницей, что катетами прямоугольного треугольника служат отрезок gH (длиной 100 мм или кратной 100), проходящий через максимум пика $Z + I$, и отрезок gB , представляющий собой расстояние между проекциями максимумов пиков стандартов на нулевую линию. Тогда длина отрезка vm , проведенного через максимум пика сорбата "x" перпендикулярно нулевой линии, будет численно равна величине $100 (J - Z) = 100 \delta J$.

Логарифмический индекс удерживания быстро определяется на основе графика, связывающего логарифм приведенного времени удерживания с числом углеродных атомов в молекуле n -парафинов в соответствии с уравнением (45). Если на оси ординат (рис. 3) отложить приведенное время удерживания сорбата "x", то отвечающая ему на оси абсцисс величина соответствует $I/100$. Аналогично на оси ординат могут быть нанесены логарифмы относительных и абсолютных величин удерживания.

Значения логарифмического индекса удерживания при различных температурах можно определить из линейного графика зависимости между логарифмом относительного удерживания объема и обратной абсолютной температурой (рис. 4). Если прямые S и $Z + I$ описывают температурную зависимость удерживания сорбата "x" при определенной температуре, логарифмический индекс удерживания равен

$$I = 100 \frac{\alpha \delta}{\alpha B} + 100 z \quad (53)$$

На оси ординат могут быть нанесены логарифмы абсолютных величин удерживания (в соответствии с уравнением (43)).

Если известна интерполяционная величина G_x для сорбата "x" относительно стандартов "ст 1" и "ст 2", то логарифмический индекс удерживания сорбата "x" определяется как [27, 28]

$$I_x = (I_{ст 2} - I_{ст 1}) G_x + I_{ст 1} \quad (54)$$

где $I_{ст 1}$ и $I_{ст 2}$ - соответственно логарифмические индексы

удерживания стандартов. Аналогично линейный индекс удерживания сорбата "х" рассчитывается как

$$f_x = (f_{от2} - f_{от1}) Q_x + f_{от1}, \quad (55)$$

где величина Q_x определена в соответствии с уравнением (51).

Связь между линейным и логарифмическим индексами удерживания имеет вид [29]:

$$\delta f = \frac{\sigma_I / 100}{\sigma_f - 1} - 1, \text{ где } \delta f = f - z, \quad \sigma_I = I - 100 z, \quad (56)$$

σ_f - отношение приведенных времен удерживания соседних n-парафинов:

$$\sigma_f = \frac{t'_{R_{z+1}}}{t'_{R_z}} = \frac{t'_{R_{z+1}} - t'_{R_z}}{t'_{R_z} - t'_{R_{z-1}}} = \frac{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}}{t_{R_z} - t_{R_{z-1}}}. \quad (57)$$

Таблица для взаимного перечета f и I дана в [30].

Как видно из предыдущего изложения, при расчете величин удерживания в большинстве случаев требуется вводить поправку на время удерживания в колонке несорбирующегося газа, или на объем колонки, занимаемый газовой фазой. Если пренебречь внутренними объемами дозатора, коммуникаций и детектора, то можно показать, что объем колонки, занимаемый газовой фазой, равен

$$w_f = t_0 V_\alpha f_0. \quad (58)$$

В тех случаях, когда дополнительные объемы существенны, следует учитывать, что перепад давления осуществляется практически лишь в самой колонке и

$$t_0 V_\alpha = V_{0,1} (P_1/P_0) + w_f/f + V_{0,2}, \quad (59)$$

где $V_{0,1}$ - объем газа до сорбционного слоя; $V_{0,2}$ - объем газа между сорбционным слоем и чувствительным элементом детектора.

Величина t_0 , пригодная для расчета характеристик удерживания, должна представлять собой время пребывания в колонке газа, движущегося по ней с такой же скоростью, как и газ-носитель. Разумеется, наиболее точные данные можно получить, если приравнять величину t_0 к времени удерживания какого-либо несорбирующегося перманентного газа, отличного от газа-носителя. Однако это возможно лишь в

том случае, когда применяется катерометр или другой детектор, чувствительный к перманентным газам. В случае же работы с ионизационными детекторами, нечувствительными к ним^{*}, используются следующие приемы:

1. Газ-носитель непрерывно насыщается небольшим количеством органического пара или газа. Ввод пробы гелия позволяет получить на хроматограмме обратный пик, время удерживания которого принимается равным t_0 [32,33].

2. Значение t_0 приравнивается к времени удерживания метана. Этот прием применим в тех случаях, когда исследуемые соединения сорбируются существенно сильнее метана.

3. В случае капиллярной колонки, считая долю объема, занятую неподвижной жидкостью, очень малой и пренебрегая внутренними объемами дозатора и коммуникаций, в соответствии с уравнением (59) можно получить [34]

$$t_0 = LS_K / (V_{cc} f). \quad (60)$$

4. Считая линейной зависимость между логарифмом приведенного времени удерживания гомологов и числом углеродных атомов в их молекулах, значение t_0 можно определить графически или аналитически на основании времен удерживания трех (или более) гомологов с использованием уравнений (15) и (45). Последний вариант имеет целый ряд модификаций [14, 35-41].

Поскольку в уравнении (45) величина $\nu = \lg \sigma_r$ представляет собой логарифм отношения приведенных времен удерживания последовательных гомологов, очевидно, что для трех последовательных гомологов (1, 2 и 3)

$$\frac{t_{R_3} - t_0}{t_{R_2} - t_0} = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0} \quad (61)$$

и отсюда следует, что

$$t_0 = \frac{t_{R_2}^2 - t_{R_1} t_{R_3}}{2t_{R_2} - t_{R_1} - t_{R_3}}. \quad (62)$$

Таким образом, точность расчета t_0 этим методом определяет-

^{*} В некоторых случаях, в зависимости от конструкции и режима работы, детекторы ионизационного типа (ионизационный и пламенно-ионизационный) реагируют на присутствие перманентного газа [31].

ся строгостью корреляции (45) [см. также соотношение (57)].

В общем случае для вычисления t_0 могут быть использованы времена удерживания не только нормальных парафинов, причем гомологи не обязательно должны быть последовательными.

Расчет индекса удерживания при допущении корреляции (45) производится по следующему уравнению [42]:

$$I = 100 \left[\lg \left(1 + \frac{t_{RX} - t_{RZ}}{t_{RZ} - t_{RZ-1}} - \frac{t_{RX} - t_{RZ}}{t_{RZ+1} - t_{RZ}} \right) \right] / \lg \left(\frac{t_{RZ+1} - t_{RZ}}{t_{RZ} - t_{RZ-1}} \right) + 100z. \quad (63)$$

Аналогично логарифм относительного удерживания

$$\lg z = \frac{\delta I}{100} \lg \sigma_r = \lg \left[1 + \frac{t_{RX} - t_{RZ}}{t_{RZ+1} - t_{RZ}} \left(\frac{t_{RZ+1} - t_{RZ}}{t_{RZ} - t_{RZ-1}} - 1 \right) \right]. \quad (64)$$

Графический метод определения t_0 , предложен в работе [43]. Он также основан на использовании соотношений (45) и (61). Из аналитической геометрии известно, что (85) представляет собой уравнение прямой, проходящей через точки a , b и v (рис. 5) с координатами: $a - t_{R2}, t_{R1}$; $b - t_{R3}, t_{R2}$; $v - t_0, t_0$. С другой стороны, поскольку обе координаты точки v имеют разные значения, она находится на биссектрисе координатного угла. Таким образом, величина t_0 может быть определена как координата точки пересечения биссектрисы с прямой, проходящей через точки a и b . Так, например, если времена удерживания n -пентана, n -гексана и n -гептана соответственно равны $t_{R1} = 21$, $t_{R2} = 47$ и $t_{R3} = 117$ сек, то координаты точки a (см. рис. 5): $x = 47$, $y = 21$; координаты точки b : $x = 117$, $y = 47$. Кривая ab пересекается с биссектрисой Od в точке v , для которой $x = y = 6$. Следовательно, $t_0 = 6$ сек.

Рассмотренный метод может быть использован для расчета t_0 на основании времен удерживания большего числа гомологов. В этом случае прямая проводится не через две, а через большее число точек, координаты которых отвечают временам удерживания последовательных гомологов. Тем самым уменьшается вероятность ошибки, которая может

иметь место в том случае, если по каким-либо причинам одно из значений t_R измеренно с некоторой погрешностью.

В случае, когда имеются данные по удерживанию сорбатов, принадлежащих, например, к двум гомологическим рядам, на графике строятся две соответствующие прямые, точка пересечения которых должна совпасть с точками пересечения каждой из них с биссектрисой координатного угла.

Имеется и аналитический вариант, предусматривающий использование времен удерживания более, чем трех гомологов [44].

5. Итерационные методы предусматривают расчет, например, индекса удерживания n -парафина Z на основе времен удерживания n -парафинов $Z + 1$ и $Z - 1$ и минимизацию разностей между величиной $100Z$ и расчетным значением I путем подбора соответствующей величины t_0 . Может быть проведена минимизация разностей экспериментальных и расчетных (ответов уравнению (25)) значений времен удерживания [45, 46]. Обзор ряда расчетных методов определения t_0 приведен в [47].

6. В тех случаях, когда наблюдаются отклонения от линейной корреляции типа (45), что имеет место, например, при анализе сорбатов на колонне с полярной неподвижной фазой или при анализе полярных соединений, приведенное время удерживания гомолога часто можно связать с числом углеродных атомов в молекуле с помощью соотношения

$$\lg(t_R - t_0) = a + bZ + cZ^2, \quad (65)$$

где в отличие от (45) имеются три константы - a, b, c . Тогда на основе времен удерживания четырех (или более) гомологов с помощью системы уравнений определяются все четыре неизвестных величины: три константы и время t_0 [48].

На основе квадратного или кубического [49] уравнения, связывающего индексы удерживания гомологов и число углеродных атомов в молекулах, можно определить величину t_0 , при использовании которой значения индексов удерживания становятся наиболее близкими к $100Z$.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

Приведенные выше соотношения показывают, что абсолютные (а точнее экстраполированные) величины удерживания представляет собой соответствующим образом выраженные значения коэффициентов распределения сорбата между газовой и сорбирующей фазами (линейная форма) или термодинамических функций сорбции (логарифмическая форма). Отсюда вытекает соотношения, связывающие другие величины удерживания с термодинамическими характеристиками, а также уравнения температурной зависимости удерживания [9-II, 50-64].

Температурная зависимость мольного удерживания видна из соотношений (41) - (43), причем

$$\frac{d \ln V_{MM}}{d(1/T)} = \frac{d \ln V_M}{d(1/T)} = \frac{d \ln V_g}{d(1/T)} = \Delta H^\circ / R. \quad (66)$$

Для мольного или удельного удерживаемого объема получаем

$$\frac{d \ln V_M^T}{d(1/T)} = \frac{d \ln V_g^T}{d(1/T)} = \Delta E^\circ / R, \quad (67)$$

где $\Delta E^\circ = \Delta H^\circ + RT$; ΔE° - изменение внутренней энергии при переходе моля сорбата из сорбированного состояния в газообразное (при бесконечном разбавлении)^ж.

Объемный удерживаемый объем имеет более сложную температурную зависимость вследствие изменения плотности неподвижной жидкости:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln V_V^T}{d(1/T)} &= \frac{d \ln \Gamma}{d(1/T)} = \frac{d \ln (V_g^T \rho)}{d(1/T)} = \\ &= \frac{\Delta H^\circ}{R} - T + \frac{T^2}{\rho} \frac{d\rho}{dT}. \end{aligned} \quad (68)$$

В первом приближении энтальпия сорбции может быть принята постоянной в рассматриваемом интервале рабочих температур, тогда справедлива линейная зависимость между $\ln V_{MM}$ и $1/T$, откуда следу-

^ж В качестве стандартного и сравнительного состояний для газовой фазы выбран идеальный газ при давлении 1 атм, для жидкой фазы - чистый жидкий сорбат.

коот соотношения, приведенные ниже. Константы уравнений (69) - (74) непосредственно связаны с термодинамическими функциями сорбции, зависят от природы сорбата и неподвижной фазы и поэтому могут "служить основой для хроматографической идентификации.

АБСОЛЮТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

$$\lg\left(\frac{V_g^T}{T}\right) = A_T + \lg\frac{R}{M} + \frac{B_T}{T} \quad (69)$$

$$\lg V_g = A_T + \lg\frac{22,42}{M} + \frac{B_T}{T} \quad (70)$$

$$\lg\left(\frac{V_M^T}{T}\right) = A_T + \lg R + \frac{B_T}{T}$$

$$\lg V_M = A_T + \lg 22,42 + \frac{B_T}{T} \quad (71)$$

$$\lg V_{MM} = A_T + \frac{B_T}{T} \quad (72)$$

$$\lg\left(\frac{V_S^T}{T}\right) = A_T + \lg R + \frac{B_T}{T} \quad (73)$$

$$\lg V_S = A_T + \frac{B_T}{T} + \lg 22,42. \quad (74)$$

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

$$\lg z = \Delta A_T + \frac{\Delta B_T}{T}, \quad (75)$$

ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

$$J = A_{TJ} + B_{TJ} T \quad (76)$$

$$I = A_{TI} + B_{TI} T \quad (77)$$

Здесь $A_T = \Delta S / 2,303 R$; $B_T = \Delta H^\circ / 2,303 R$; ΔA_T - разность A_T исследуемого сорбата и стандарта; ΔB_T - разность величин B_T исследуемого сорбата и стандарта; R - универсальная газовая постоянная; $273,15 R = 22,42$; M - молекулярная масса неподвижной жидкости; A_{TJ} , B_{TJ} , A_{TI} , B_{TI} - константы, зависящие от термо-

динамических функций сорбции исследуемого сорбата и двух стандартов.

Более строго следует учитывать температурную зависимость теплоемкости сорбата, поскольку

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_p, \quad (78)$$

где ΔC_p - разность значений молярной теплоемкости сорбата в газообразном и сорбированном состояниях.

Если исходить из линейной температурной зависимости теплоемкости, то [50]

$$\lg V_g = A'_T + B'_T / T + D_T \lg T + E_T T. \quad (79)$$

Другая форма основана на использовании уравнения Антуана [51]:

$$\lg V_g = A''_T + \frac{B''_T}{C_T + T}. \quad (80)$$

Естественно, что рассмотренные температурные зависимости справедливы в том интервале, где не происходит изменения фазового состояния сорбата.

Нетрудно установить связь величины удерживания с избыточными термодинамическими функциями. Из соотношений (33) и (41) следует, что

$$\Delta F = -RT \ln \gamma P^0 = \Delta F_u + \Delta f, \quad (81)$$

где $\Delta F_u = -RT \ln P^0$ - дифференциальная молярная свободная энергия испарения чистого сорбата; $\Delta f = -RT \ln \gamma$ - избыточная молярная свободная энергия смешения жидкого сорбата и неподвижной жидкости. Очевидно также, что

$$\frac{d \ln V_{MM}}{d(1/T)} = - \frac{d \ln P^0}{d(1/T)} - \frac{d \ln \gamma}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_u + \Delta h}{R}, \quad (82)$$

где скрытая молярная теплота испарения сорбата

$$\Delta H_u = -R \frac{d \ln P^0}{d(1/T)} \quad (83)$$

и избыточная молярная энтальпия смешения сорбата с неподвижной жидкостью[‡]

$$-\Delta h = R \frac{d \ln \gamma}{d(1/T)} \quad (84)$$

Таким образом, наклон прямых, характеризующих зависимость логарифма исправленной (с поправкой на t_0) или абсолютной величины удерживания от $1/T$, определяется скрытой теплотой испарения чистого сорбата и теплотой смешения его с неподвижной жидкостью, и, следовательно, связан с характером образующегося раствора. В тех случаях, когда раствор сорбата близок к идеальному или атермальному, величина открытой теплоты испарения может использоваться как для предсказания характеристик удерживания известных веществ, так и для идентификации неизвестных.

Для системы газ-адсорбент дифференциальная молярная свободная энергия адсорбции анализируемого вещества может быть определена как

$$\Delta F = RT \ln \Gamma_{ap} \quad (85)$$

где коэффициент адсорбции

$$\Gamma_{ap} = \Gamma_1 / RT = V_s^T / RT = V_g^T / RTS \quad (86)$$

представляет собой отношение количества вещества, адсорбированного единицей поверхности, к его парциальному давлению в газовой фазе. Тогда дифференциальная молярная теплота адсорбции рассчитывается из соотношения

$$\frac{d \ln V_s^T / T}{d(1/T)} = \frac{d \ln V_s}{d(1/T)} = \frac{d \ln V_g}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^0}{R} \quad (87)$$

откуда вытекают уравнения (73) и (74).

Для термодинамической интерпретации логарифмических интерполяционных характеристик удерживания целесообразно использовать соотношения типа (46). Температурная зависимость логарифмического индекса удерживания (аналогично для других подобных функций), как

[‡] При более точных расчетах следует учитывать влияние неидеальности газообразного сорбата, газа-носителя и их смеси на фазовое равновесие, в связи с чем в величину γ вводятся соответствующие поправки [13].

следует из (41) и (46), имеет вид

$$I = 100 \frac{a + bT}{c + dT} + 100 Z, \quad (88)$$

где a, b, c и d - константы, откуда можно получить соотношение, подобное уравнению Антуана [58]:

$$I = A'_{TI} + \frac{B'_{TI}}{T + C_{TI}}. \quad (89)$$

Нетрудно показать, что коэффициенты A'_{TI} , B'_{TI} , C_{TI} непосредственно связаны со значениями мольной энтальпии и энтропии сорбции исследуемого сорбата и стандартов [62]:

$$I = I_S + \frac{I_H - I_S}{T/C_{TI} + 1}. \quad (90)$$

"Индекс энтропии" и "индекс энтальпии" соответственно равны:

$$I_S = A'_{TI} = 100 \frac{\Delta S_x^0 - \Delta S_Z^0}{\Delta S_{Z+1}^0 - \Delta S_Z^0} + 100 Z; \quad (91)$$

$$I_H = A'_{TI} + B'_{TI}/C_{TI} = 100 \frac{\Delta H_x^0 - \Delta H_Z^0}{\Delta H_{Z+1}^0 - \Delta H_Z^0} + 100 Z. \quad (92)$$

Коэффициент C_{TI} рассчитывается на основании термодинамических функций сорбции стандартов:

$$C_{TI} = \frac{\Delta H_{Z+1}^0 - \Delta H_Z^0}{\Delta S_{Z+1}^0 - \Delta S_Z^0} T_\alpha, \quad (93)$$

где величина T_α отвечает гипотетической температуре, при которой удерживание обоих стандартов становится одинаковым.

Однако на практике обычно наблюдается более простая линейная зависимость между логарифмическим индексом удерживания и температурой в соответствии с уравнением (77).

Если использовать известное математическое приближение

$\frac{1-x}{1-y} \approx 1-x+y$, то из соотношений (41) и (46) в результате преобразований может быть получено [61]:

$$\delta I = \delta I_H \frac{1 - T \frac{\Delta S_x^0 - \Delta S_z^0}{\Delta H_x^0 - \Delta H_z^0}}{1 - T \frac{\Delta S_{z+1}^0 - \Delta S_z^0}{\Delta H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0}} \approx \delta I_H \left[1 + \right. \quad (94)$$

$$\left. + \left(\frac{\Delta S_{z+1}^0 - \Delta S_z^0}{\Delta H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0} - \frac{\Delta S_x^0 - \Delta S_z^0}{\Delta H_x^0 - \Delta H_z^0} \right) \right],$$

где $\delta I = I \approx 100 \text{ Z}$; $\delta I_H = I_H = 100 \text{ Z}$. Отсюда $A_{TI} = I_H$ и

$$B_{TI} = \delta I_H \left(\frac{\Delta S_{z+1}^0 - \Delta S_z^0}{\Delta H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0} - \frac{\Delta S_x^0 - \Delta S_z^0}{\Delta H_x^0 - \Delta H_z^0} \right). \quad (95)$$

Наклон прямой, связывающей индекс удерживания и температуру, может служить одним из параметров, используемых для идентификаций сорбатов. Правомерность этого вытекает из рассмотрения соотношения (95): величина B_{TI} определяется величинами энтальпии и энтропии сорбции анализируемого вещества и, следовательно, является специфичной для него.

Величина линейного индекса удерживания (аналогично для соответствующих ему функций) связана со значениями коэффициентов распределения (или адсорбции) анализируемого вещества и стандартов:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\Gamma_x - \Gamma_z}{\Gamma_{z+1} - \Gamma_z} + z = \frac{1/K_{1x} - 1/K_{1z}}{1/K_{1z+1} - 1/K_{1z}} + z = \\ &= \frac{(\gamma_z P_z^0 / \gamma_x P_x^0) - 1}{(\gamma_z P_z^0 / \gamma_{z+1} P_{z+1}^0) - 1} + z. \end{aligned} \quad (96)$$

Температурная зависимость линейного индекса удерживания, строго говоря, сложна, однако на практике с достаточной точностью выполняется уравнение (76).

Для линейного программирования температуры индекс удерживания имеет вид [65]:

$$I_{\text{пр}} = 100 \frac{t_{R_x} - t_{R_z}}{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}} + 100 z. \quad (97)$$

Хотя по форме $I_{\text{пр}}$ отвечает линейному z , учитывая характер температурной зависимости времени удерживания, можно видеть, что по физическому смыслу $I_{\text{пр}}$ более соответствует индексу Ковача.

Индекс $I_{\text{пр}}$ может быть выражен через температуры удерживания сорбата "x" и стандартных нормальных парафинов [2I] (т.е. температуры колонки в моменты элюирования максимумов зон):

$$I_{\text{пр}} = 100 \frac{T_{R_x} - T_{R_z}}{T_{R_{z+1}} - T_{R_z}} + 100 z. \quad (98)$$

В зависимости от природы анализируемых веществ и стандартов в газовой хроматографии с программированием температуры используются и другие интерполяционные функции по аналогии с величинами, применяемыми для изотермического режима.

В литературе [66-68] имеются соотношения, связывающие индекс удерживания $I_{\text{пр}}$ со значением логарифмического индекса I (того же сорбата), полученного при изотермических условиях. Величина $I_{\text{пр}}$ может быть приблизительно приравнена к величине изотермического индекса I , отвечающего температуре $(T_R - 20)$ [66] или $0,92 T_R$ [67]. В работе [68] величина $I_{\text{пр}}$ приравнена к изотермическому индексу, полученному при средней температуре программы $(T_R + T_0) / 2$ и, таким образом,

$$I_{\text{пр}} \approx \frac{I_{T_0} - I_{T_R}}{2} - I_{T_0} + \frac{R T T}{2} B_{TI}, \quad (99)$$

где B_{TI} - коэффициент из уравнения (77); I_{T_0} и I_T - изотермические индексы при соответствующих температурах колонки.

На основании температурной зависимости индекса удерживания (89) в работах [69, 70] было получено соотношение

$$I_{\text{пр}} = A_{TI} \frac{\ln \frac{T + C_{TI}}{T + C_{TI}}}{T_e - T_0}. \quad (100)$$

Расчеты показали, что при использовании соотношений (99) и (100) величина I_{np} может быть получена с точностью до одной-двух единиц.

Разумеется, одним из важных факторов, определяющих воспроизводимость экспериментальных величин удерживания в газовой хроматографии с программированием температуры, является точность воспроизведения температурной программы.

§ 3. ТОЧНОСТЬ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

Случайные и систематические погрешности определения величин удерживания вызываются совокупностью различных факторов, в число которых относятся:

- а) факторы, сдвигающие фазовое равновесие (нелинейность изотермы сорбции, неидеальность газовой фазы, адсорбция на межфазных границах в газо-жидкостной хроматографии);
- б) точность установки и стабильность опытных параметров (температуры, расхода и давления газа-носителя, количества и состава неподвижной фазы);
- в) полнота отделения зоны исследуемого соединения от соседних зон;
- г) инерционность системы детектирования и регистрации;
- д) мертвые объемы в колонке и коммуникациях;
- е) точность измерения времени регистрации максимума пика на хроматограмме (или соответствующего расстояния удерживания);
- ж) точность определения времени удерживания несорбирующегося газа и правомерность выбора стандартов при определении относительных и интерполяционных характеристик удерживания;
- з) точность математических расчетов.

Метрологическая оценка результатов определения первичных величин удерживания осуществляется, как правило, путем определения повторяемости при работе на одной и той же колонке и, т.о., учитываются случайные погрешности, связанные с поддержанием температуры колонки, расхода газа-носителя, показаниями секундомера (или инструмента для измерения расстояния удерживания), повторяемостью величины пробы и т.д.

Как следует из правил математической статистики [71], если все случайные погрешности стохастически независимы, то дисперсия суммар-

ной абсолютной погрешности определения времени удерживания (квадрат стандартного отклонения) может быть определена как сумма вкладов, обусловленных влиянием переменных X_i :

$$S_{t_R}^2 = \sum S_{t_R(X_i)}^2 = \sum \left(\frac{\partial t_R}{\partial X_i} \right)^2 S_{X_i}^2, \quad (101)$$

где для каждой переменной X_i

$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{\sum_{K=1}^n (X_{i,K} - \bar{X}_i)^2}{n-1}}, \quad (102)$$

$X_{i,K}$ - результат K -го единичного определения величины X_i ;
 \bar{X}_i - среднее арифметическое из n определений.

Таким образом, наиболее просто погрешность определения времени удерживания может быть рассчитана, если известны функциональные зависимости между t_R и X , что, разумеется, не во всех случаях имеет место. Кроме того, следует учитывать, что для ряда переменных наблюдается взаимная корреляция. Так, например, температурный фактор влияет на время удерживания как вследствие изменения сорбционных свойств неподвижной фазы, так и путем изменения скорости газа-носителя в колонне.

Так, в случае прецизионных измерений стандартное отклонение для температуры должно составлять $S_T = \pm 0,05\text{K}$ [42, 72], при более грубых определениях [73] $S_T = 0,17\text{K}$.

Учет основных факторов, влияющих на величину времени удерживания, показывает, что при t_R порядка 5-10 мин, достигается повторяемость в пределах 0,5-1с (при ручном вводе пробы). В случае автоматизированного измерения погрешность может быть снижена до 0,1с [74].

Поскольку на основе первичных величин удерживания рассчитываются и другие виды характеристики удерживания, для которых требуется достижение определенного уровня правильности и воспроизводимости, при определении t_R должны учитываться и систематические погрешности, связанные с криволинейностью изотермы сорбции, неполнотой разделения хроматографических зон в газовом тракте, а также инерционностью системы детектирования и регистрации. С целью устранения погрешности, вызываемой изотермой сорбции, т.е. зависимостью между величиной удерживания и высотой пика, производится

экстраполяция и "нулевому" образцу путем построения графика, связывающего время (расстояние) удерживания и высоту пика, на основании результатов 5 - 10 анализов при различной величине пробы. Однако в ряде случаев этот прием не дает требуемых результатов. Так, например, пик, полученный путем газо-жидкостной хроматографии при линейной изотерме растворения, может иметь растянутый тал ("хвост") вследствие влияния адсорбционных свойств твердого носителя. Если адсорбция твердым носителем характеризуется выпуклой изотермой при сравнительно небольшой концентрации сорбата, необходимой для достижения области насыщения, то время удерживания, отвечающее взаимодействию сорбата только с неподвижной жидкостью, может быть определено путем экстраполяции к большим образцам, т.е. на основе графика зависимости между временем (расстоянием) удерживания и величиной, обратной высоте пика. Таким образом, следует различать ассиметричные пики и пики с растянутым талом (рис. 6, а и б).

Влияние полноты разделения хроматографических зон на величину определяемой по хроматограмме характеристики удерживания связано как с изменением константы фазового равновесия одного из сорбатов вследствие присутствия на данном участке колонки сорбированных молекул другого сорбата, так и с ролью геометрического фактора, поскольку регистрируемая хроматограмма двухкомпонентной смеси является результирующей кривой, построенной путем суммирования пинов индивидуальных соединений с соответствующим сдвигом максимумов как по оси концентраций, так и по оси времени. Приведен график (рис. 7), связывающий сдвиг расстояния удерживания (Δt), вызванный геометрическим наложением пинов (относительно ширины пика, измеренной на половине высоты), с степенью разделения K и отношением высот большего и меньшего пинов h_1/h_2 [75]. Степень разделения рассчитывается как отношение расстояния между ординатами максимумов соседних пинов Δt к сумме ширин пиков, измеренных на половине высоты каждого из них.

В том случае, когда заранее неизвестно, отвечает ли зарегистрированный пин индивидуальное соединение или он является результирующей кривой, полученной вследствие слабого разделения нескольких веществ, измеренная по хроматограмме величина удерживания может быть некоторым средним значением из их величин удерживания. Тогда, если допустить, что два неразделенных компонента находятся в смеси в сравнимых концентрациях, можно сказать, что разница их времен удерживания составляет около половины основания пика, откуда вытекает величина погрешности измерения.

Одним из тестов, позволяющих выяснить, является ли данный пик результатом взаимного наложения нескольких индивидуальных пиков или отвечает какому-либо одному соединению (или нескольким с совпадающими временами удерживания), может служить линейная связь между временем (расстоянием) удерживания и полушириной (или основанием) для пиков данной хроматограммы. Отклонения от такой зависимости дают основания полагать присутствие в данной зоне нескольких слабо разделенных компонентов. Что касается влияния инерционности системы измерения и регистрации пиков, то следует учитывать, что для натарометра постоянная времени (равная промежутку времени, прошедшему с момента поступления пробы с постоянной концентрацией на вход детектора до момента получения сигнала, соответствующего 63,2% максимального значения) составляет 0,10 - 0,25с, для ионизационных детекторов - около 10^{-9} с. Обычные самопишущие регистраторы имеют постоянную времени 0,25 - 2,5с, поэтому особо прецизионные измерения следует осуществлять с помощью других средств, в частности, путем использования ультрафиолетовых регистраторов.

Точность измерения приведенного времени удерживания сорбата зависит от того, определены ли значения t_D и t_R из одной хроматограммы или из разных, полученных путем последовательного ввода в колонку геля и несобирующегося газа. В последнем случае дисперсии абсолютных погрешностей, вызванные случайными погрешностями, складываются так

$$S_{t_R}^2 = S_{t_R}^2 + S_{t_D}^2. \quad (103)$$

Если проба и легкий газ одновременно вводятся в колонку, то случайные погрешности для t_R и t_D не являются стохастически независимыми и вследствие их взаимной корреляции происходит уменьшение суммарной погрешности.

Естественно, что при одновременном вводе в колонку пробы и несобирующегося газа погрешности, обусловленные временем ввода пробы, не отражаются на точности определения приведенного времени удерживания. Погрешности локализации пиков (нахождения максимумов), а также выключения секундомера в момент t_D и выключения его в момент t_R складываются. Что касается остальных случайных погрешностей, то их вклад в суммарную погрешность определения приведенного времени удерживания безусловно меньше, чем при раздельном вводе пробы и легкого газа.

Если используемый детектор не чувствителен к инертным газам, то возникает дополнительная погрешность, связанная с методом определения t_0 . Так, заменяя величину t_0 временем удерживания метана или другого слабо сорбирующегося вещества t_M , исследователь вносит в рассчитываемую величину приведенного времени удерживания погрешность, связанную с сорбируемостью использованного вещества [76].

Точность расчетных методов, основанных на использовании уравнения (61), связана со строгостью линейной зависимости приведенных времен удерживания гомологов от числа углеродных атомов в молекулах (45) и, следовательно, зависит от природы неподвижной фазы, температуры опыта и выбранных стандартов. Как показали результаты работы [38], проведенной на стандартном хроматографе (колонка с силиконом DC - 200, 20 вес.% на хромосорбе), дисперсия абсолютной погрешности определения величины e_0 на основании расстояний удерживания трех n-парафинов (C_8 , C_9 и C_{10}) при различных температурах с использованием уравнения (62) составила $S_{e_0}^2 = 2,42 \text{ мм}^2$ (абсолютные значения e_0 равны 10,8 - 12,8 мм).

Погрешность определения абсолютных величин удерживания связана с погрешностью измерения (и поддержания постоянства) целого ряда параметров, включая расход газа-носителя, давления на входе и выходе колонки, температуру, массу неподвижной жидкости, поверхность адсорбента.

Погрешность сходности абсолютных величин удерживания при работе на серийных приборах с насадочными колонками обычно находится в пределах 1 - 5%. Измерения, проведенные в работе [98] на колонке длиной 1,9 м, внутренним диаметром 4 мм с 25 вес.% сивалана на хромосорбе W при 50°C, позволили получить значение V_2 n-пентана, n-гексана и бензола со средней величиной коэффициента вариации 0,2%. Доверительный интервал составлял $\pm 3 \text{ см}^3/\text{г}$. При работе с капиллярной колонкой длиной 60 м, внутренним диаметром 0,2 мм, также содержащей сивалан, коэффициент вариации составлял 0,3%, однако здесь количество неподвижной жидкости определялось косвенным методом (сравнением времен удерживания сорбатов и скоростей газа с соответствующими величинами, полученными на насадочной колонке). При непосредственном измерении абсолютных величин удерживания на капиллярной колонке погрешность существенно выше [77].

Систематическая погрешность, связанная с использованием метана вместо несорбирующегося газа, может быть существенной при работе

как с насадочными, так и с капиллярными колонками. Было показано [76], что относительная погрешность определения удельного удерживаемого объема на колонке со сжиженным при 70° составляет для *n*-нона 0,1%, для *n*-октана 0,3% и значительно увеличивается для более легких сорбатов (для *n*-пентана 4,6%, для *n*-бутана II,4%).

Для межлабораторной воспроизводимости определения V_g относительная погрешность порядка I - 5% характерна лишь при работе с неполярными сорбатами на насадочных колонках с неполярными неподвижными жидкостями [78, 79], когда роль адсорбционных факторов достаточно мала. В этом случае термодинамические величины, вычисленные из данных по удерживанию, соответствуют (с указанной погрешностью) величинам, полученным статическими методами [3, 80].

Если адсорбция на межфазных поверхностях вносит существенный вклад в величины удерживания, то для получения экстраполированных абсолютных удерживаемых объемов необходимо, в соответствии с уравнениями (37) и (38), приведение экспериментальных данных к величине процента пропитки $\Pi \rightarrow \infty$. Действительно, при использовании β, β' - диэтилэтилового эфира в качестве неподвижной фазы даже в случае содержания его 33% в массе хромосорба вклад адсорбции в удерживание 2,2,4 - триметилпентана оказался равным вкладу растворения, а при $\Pi = 20\%$ - вдвое превысил его.

Аналогичным образом можно рассматривать и зависимость между логарифмом абсолютного удерживаемого объема и давлением в колонке. Как видно из рис.8 [23,81], удерживание сорбата зависит от природы газа-носителя и давления в колонке вследствие неидеальности газовой фазы и растворения газа-носителя в неподвижной жидкости с образованием бинарной неподвижной фазы. Уравнение для расчета абсолютного удельного удерживаемого объема имеет вид [3,23]

$$\ln V_g = \ln V_g(p \rightarrow 0) + \frac{2B_{1,2} - V^\infty}{RT} \frac{P_0}{f_4^3} + \lambda \left(1 - \frac{\partial \ln \gamma^\infty}{\partial x_r} \right) \frac{P_0}{f_4^3}, \quad (104)$$

где $B_{1,2}$ - второй смешанный виртальный коэффициент взаимодействия сорбата с газом-носителем; V^∞ - парциальный мольный объем сорбата при бесконечном разбавлении его в неподвижной жидкости; λ - мольная растворимость газа-носителя в неподвижной жидкости,

$\partial \ln \gamma^\infty / \partial x_r$ - изменение коэффициента активности сорбата в раст-

воре с изменением мольной доли $X_{г}$ газа-носителя, растворенного в неподвижной жидкости; фактор $f_{г}^3$ определяется из уравнения (24). При работе с легкими газами-носителями при умеренных давлениях последним слагаемым уравнения (104) обычно пренебрегают.

На основе экстраполированных величин $V_{г}(P \rightarrow 0)$ определены [3, 82, 83] значения коэффициентов активности γ^{∞} сорбатов при бесконечном разбавлении их в неподвижной жидкости, причем отклонения от результатов, полученных статическим методом, составляли около 1%. Для получения такой точности исследования проводились с несколькими газами-носителями, чтобы экстраполированная величина удерживания определялась как ордината точки пересечения нескольких прямых с осью логарифмов удерживаемых объемов (см. рис. 8).

Погрешность определения относительного удерживания определяется совокупностью тех же факторов, которые влияют на точность измерения приведенного времени удерживания, причем если сорбат, стандарт и несорбирующийся газ вводятся в колонку отдельно, то дисперсия абсолютной погрешности приведенных времен удерживания сорбата "х" и стандарта "ст" рассчитывается по уравнению (103), а дисперсия относительной погрешности относительного удерживания Z - из соотношения

$$S_Z^2 \{z\} = S_Z^2 \{t'_{Rx}\} + S_Z^2 \{t'_{Rst}\}. \quad (105)$$

При одновременном вводе сорбата "х" и стандарта наблюдается сильная корреляция между приведенными временами удерживания. Погрешность определения относительного удерживания может быть уменьшена правильным подбором стандарта, который должен быть близок по своей химической природе к анализируемым веществам и пик которого должен регистрироваться приблизительно в середине хроматограммы исследуемой смеси. Как показали результаты [84] при анализе двенадцатикомпонентной смеси углеводородов $C_5 - C_8$, среднее значение относительной погрешности относительного удерживания при использовании в качестве стандарта *n*-гептана в два с лишним раза меньше, чем при использовании в качестве стандарта *n*-пентана (соответственно 0,7 и 1,7%).

При определении интерполяционных функций, выраженных в логарифмической форме, погрешность результатов, как и для относительного удерживания, определяется совокупностью факторов, влияющих на точность измерения приведенного времени удерживания, и способом ввода

в колонку сорбата, стандартов и несорбирующегося газа (раздельно или одновременно).

При одновременном вводе в колонку сорбата и стандартов коэффициенты стохастической корреляции ρ_{ij} между временем удерживания для каждой из пар, по данным [85], равны - 0,93. Если одновременно вводятся не все три соединения, а только два из них, то, естественно, $\rho_{i,j} = - 0,93$ только для этой пары. Коэффициент стохастической корреляции между величинами t_{RZ} и $t_{R\sigma}$, по данным [85], равен - 0,59 (при одновременном вводе всех трех веществ). Таким образом, вследствие взаимной компенсации погрешностей определения времен удерживания суммарная ошибка определения интерполяционных величин удерживания существенно уменьшается.

Прецизионные измерения индексов удерживания углеводородов на капиллярной колонке со сиваланом, проведенные в работе [42], позволили получить результаты с погрешностью повторяемости $\pm 0,03$ единицы. Аналогичные результаты (погрешность в пределах 0,03 - 0,06 единицы) были получены в работах [86, 87].

Сравнение повторяемости логарифмических и линейных индексов удерживания ароматических углеводородов на капиллярных колонках было проведено в работе [88] (см. табл. 2). В случае колонки со сиваланом, когда величины удерживания измеряются более точно, значения стандартных отклонений величин $100 \mathcal{J}$ и I оказались одинаковыми (0,03). Для колонки с полярными неподвижными фазами заметны преимущества линейного индекса.

Таблица 2

Значения среднего стандартного отклонения линейных и логарифмических индексов удерживания углеводородов на колонках со сиваланом, ацетилтрибутилцитратом и 1,2,3 - трис-(β -цианэтокси)пропаном

Сивалан				Ацетилтрибутилцитрат			
80,8 ⁰		95,4 ⁰		81,5 ⁰		95,2 ⁰	
I	100 \mathcal{J}	I	100 \mathcal{J}	I	100 \mathcal{J}	I	100 \mathcal{J}
0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	0,06	0,05	0,04

1,2,3 - трис - (β -цианэтокси)пропан			
84,7 ⁰		94,2 ⁰ C	
I	100 \mathcal{J}	I	100 \mathcal{J}
0,22	0,13	0,21	0,12

Во-первых, на величину J влияют флуктуации опытных параметров лишь в интервале между временами удерживания стандартов (если стандарт элируется между ними), а не начиная от момента элюирования несобирующегося газа. Во-вторых, отсутствует необходимость в определении t_0 , что устраняет влияние соответствующих погрешностей. В-третьих, уменьшаются ошибки при измерении времен или расстояний удерживания, поскольку измеряются лишь отрезки времени $t_{R_X} - t_{R_Z}$ и $t_{R_{Z+1}} - t_{R_Z}$ (или соответствующие расстояния между ординатами максимумов пиков). В-четвертых, при расчете J не требуется логарифмирование.

Существенный вклад в определение погрешности индекса удерживания может внести погрешность измерения времени или расстояния удерживания. Графический метод следует применять в тех случаях, когда не требуются точные результаты. При расчете численным методом рекомендуется [74] измерять расстояние удерживания с точностью до 0,1 мм или (что еще лучше) время удерживания с точностью до 0,1 сек., пользоваться семизначной таблицей логарифмов и проводить расчеты с точностью до шестого знака. Тогда при временах удерживания порядка 10 мин. погрешность интерпретации хроматограммы составит около $\pm 0,03$ единицы индекса. Приведенные в работе [74] данные Шомбурга показывают, что использование счетно-решающего устройства позволило уменьшать стандартное отклонение по сравнению с ручным расчетом от 0,2 - 0,4 до 0,03 - 0,05 единицы.

Межлабораторная воспроизводимость логарифмических индексов удерживания углеводородов при использовании нацилиндричных колонок со скваленом видна из приведенных в [42] данных различных авторов (табл.3).

Таблица 3

Индекс удерживания некоторых углеводородов на колонках со скваленом при 50°C, полученные различными авторами

Сорбат	Индекс удерживания				Максимальное расхождение
	[42]	[89]	[16]	[42]	
2,2,3-Триметилбутан	639,70	639,8	640,3	639,58	0,7
3,3-Диметилпентан	658,85	658,9	659,2	658,72	0,5
Циклогексан	666,62	666,5	666,9	666,58	0,4
3-Метилгексан	676,21	676,2	676,4	676,16	0,2

Сравнительные исследования, проведенные на стандартных приборах [90], показали, что межлабораторная воспроизводимость при работе на колонках со сиваленом и динонилфталатом составляет ± 1 единицу, для колонки с ПЭГ 400 расхождение возрастает до 3 единиц.

При переходе к полярным сорбатам и (или) полярным неподвижным жидкостям на величины интерполяционных функций, как и на другие величины удерживания, начинают существенно влиять адсорбционные факторы, в связи с чем резко уменьшается межлабораторная воспроизводимость. При использовании насадочных колонок с различными типами твердых носителей и различными процентами пропитки индексы удерживания могут различаться на десятки единиц. Поэтому здесь, как и при применении других форм выражения величин удерживания, необходимо введение в проценту пропитки $\Pi \rightarrow \infty$.

Влияние давления и природы газа-носителя на величины интерполяционных характеристик удерживания изучалось в работах [23, 81, 91]. Было показано, что зависимость I и f от давления практически линейна (рис. 9), причем для ароматических углеводородов при использовании полиэтиленгликоля 400 в качестве неподвижной фазы и аргона или двуокиси углерода в качестве газа-носителя изменение I при изменении давления на одну атмосферу имеет порядок 1 единицы (соответствующие изменения f имеет порядок 0,01). Для изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, а также при работе с более легкими газами-носителями удерживание изменяется слабее.

В заключение целесообразно остановиться на весьма интересном эффекте - влиянии четности числа углеродных атомов в молекулах нормальных парафинов на их удерживание [92, 93]. График, связывающий логарифм приведенного времени удерживания и число углеродных атомов в молекуле при использовании полярной неподвижной фазы, имеет ступенчатый характер (рис. 10). Расчеты показали [92], что в случае колонки с полиэтиленгликолем 400 индекс удерживания парафинов четного ряда, определенный путем интерполяции характеристик удерживания парафинов нечетного ряда, отличается от величины $100Z$ на 1-2 единицы. Примерно половина этого эффекта обусловлена общим искривлением зависимости $\lg t'_z - Z$ и половина - влиянием четности величины Z .

Отсюда по аналогии с известной корреляцией, описывающей влияние четности Z на температуру плавления нормальных парафинов [94], может быть записано соотношение:

$$\lg t'_R = a + bZ + cZ^2 + d\gamma, \quad (106)$$

где a, b, c и d - константы (см. уравнение (45) и (65)),
 $\varphi = 1$ при нечетных и $\varphi = 0$ при четных z .

Как видно из рис. 10, общая кривизна линий, характеризующих удерживание, соответствует кривизне линии давления насыщенного пара ($\Delta \lg P^0 = \lg P^0_{(z-1)} - \lg P^0_z$). Однако в случае удерживания полиэтиленгликолем 400 дополнительно проявляется влияние четности. При использовании в качестве неподвижной фазы дибутирата триэтилленгликоля, имеющего менее жесткую молекулярную структуру, этот эффект гораздо слабее.

На этом же рисунке для сравнения изображены графики, связывающие число углеродных атомов в молекулах парафинов с температурами плавления ($\Delta T_{пл} = T_{пл2} - T_{пл1}$), а также расстоянием между крайними углеродными атомами молекул Δl (с учетом величины валентного угла $109,5^\circ$).

§ 4. СВЯЗЬ УДЕРЖИВАНИЯ СОРБАТОВ СО СТРОЕНИЕМ ИХ МОЛЕКУЛ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Коли Е распоряжении исследователя имеется априорная информация о принадлежности компонентов анализируемой смеси к определенной группе соединений близкой молекулярной структуры (или нескольким группам), то индивидуальная идентификация может быть осуществлена на основании корреляций между величинами удерживания, физико-химическими свойствами и строением их молекул (числом фрагментов того или иного ТИПР, числом однотипных связей между атомами и т.д.). Естественно, что правильность проводимой идентификации определяется точностью измерения величин удерживания, эффективностью и селективностью колонки, а также точностью используемых корреляций. Эти требования взаимосвязаны и зависят от того, насколько различаются между собой величины удерживания соседних (по сорбируемости) компонентов смеси. Например, когда индивидуальная идентификация осуществляется в пределах группы гомологов на основании зависимости между величиной удерживания и температурой кипения, требования к разделяющей способности колонки и точности измерения величин удерживания будут существенно ниже, чем в случае идентификации в пределах группы изомеров с близкими точками кипения,

По мере развития газовой хроматографии как высокоэффективного метода разделения", т.е. по мере увеличения возможности более детального разделения веществ близкого строения и тем самым возможности их и дентификации, предъявляются более жесткие требования к

точности используемых корреляций. Это приводит к сужению круга идентифицируемых с их помощью объектов, а замене одной универсальной, ко менее точной корреляции, несколькими более точными, позволяющими получить более детальную информацию о структуре молекул анализируемого вещества, но справедливыми для более узкого круга сорбатов.

Точность корреляций зависит от формы выражения величин удерживания и физико-химической характеристики. Иллюстрацией этому может служить рис. II, связывающий табличные значения температур кипения нормальных парафинов [95] с числом углеродных атомов в их молекулах. Поскольку величина Z для нормальных парафинов отвечает значению линейного индекса удерживания Z и деленному на 100 значению логарифмического индекса удерживания I , из графика становится очевидным, что линейная корреляция между индексом удерживания и температурой кипения может считаться справедливой в диапазоне не более трех-четырех последовательных гомологов. Если провести прямую через точки, отвечающие, например, *n*-пентану, *n*-гексану и *n*-гептану, то определяемое по этой прямой число углеродных атомов Z , соответствующее температуре кипения *n*-октана, составит около 7,8. Погрешность равна, таким образом, 0,2 единицы Z , или 20 единицам индекса I .

В то же время величина логарифма относительного удерживаемого объема для гомологов, по-видимому, более строго линейно коррелирует с температурой кипения, нежели с числом углеродных атомов в молекуле: при рассмотрении хроматограммы достаточно большого числа последовательных гомологов становится ясно, что разность логарифмов их приведенных времен удерживания (или относительных удерживаемых объемов) последовательно уменьшается; аналогичная закономерность наблюдается и для разностей температур кипения соседних гомологов.

Как следует из соотношений (33) и (44), давление насыщенного пара (P°) сорбата является физико-химическим свойством, наиболее простым и естественным образом связанным с удерживанием, причем если величина коэффициента активности слабо изменяется в пределах рассматриваемой группы сорбатов, то последовательность их элюирования полностью обусловлена последовательностью уменьшения величины P° .

В пределах гомологических рядов углеводородов наблюдается близкая к линейной зависимость между логарифмом относительного удер-

живания и логарифмом относительного давления насыщенного пара [15, 96-98], даже если связь этих величин с числом углеродных атомов в молекуле наименее (см. рис. 14):

$$\lg z = A_p - B_p \lg P_x^{\text{отн}}, \quad (107)$$

где A_p и B_p - константы (для данного гомологического ряда сорбатов, данной неподвижной фазы и данной температуры); $P_x^{\text{отн}}$ - относительное давление насыщенного пара ($P_x^{\text{отн}} = P_x^0 / P_{\text{СТ}}^0$).

Если допустить, что константы A_p и B_p остаются постоянными не только для гомологов, например нормальных парафинов с числом углеродных атомов в молекулах Z и $Z + 1$, но и для элюирующихся между ними изомеров, то индекс удерживания может быть определен как

$$I = 100 \frac{\lg z_x - \lg z_z}{\lg z_{z+1} - \lg z_z} + 100 z = 100 \frac{\lg P_z^{\text{отн}} - \lg P_x^{\text{отн}}}{\lg P_z^{\text{отн}} - \lg P_{z+1}^{\text{отн}}} + 100 z = 100 \frac{\lg P_z^0 - \lg P_x^0}{\lg P_z^0 - \lg P_{z+1}^0} + 100 z = I_p, \quad (108)$$

где z_x , z_z и z_{z+1} - относительное удерживание углеводородов, x , z , $z + 1$. Величина I_p может быть названа индексом давления пара [89, 99].

Как показывают результаты расчета (табл.4), среднее значение разности ($I_p - I$) для изомерных парафинов $C_6 - C_8$ на колонке со связываюм составляет более 4 единиц.

На основании уравнений (33) и (44) индекс удерживания может быть определен как

$$I = 100 \frac{\lg(P_z^0 \gamma_z) - \lg(P_x^0 \gamma_x)}{\lg(P_z^0 \gamma_z) - \lg(P_{z+1}^0 \gamma_{z+1})} + 100 z. \quad (109)$$

Отсюда очевидно, что отмеченные выше погрешности вызваны различием коэффициентов активности (γ_x , γ_z и γ_{z+1}) сорбатов, растворенных в неподвижной жидкости. Поэтому ряд авторов

[100 - 103], используя связь между коэффициентами активности сорбата в растворе неполярной фазы и его молярным объемом V^0 , осуществили априорный расчет индексов удерживания углеводородов путем интерполяции функций P_X^0 и V^0 . Так, в работах [100, 101] основой для расчета служила величина $\lg(P_X^0/V^0)$.

Из теории атермальных растворов вытекает уравнение Флори-Хаггинса [105]

$$\lg \gamma = \lg m + (1-m), \quad (110)$$

где m - отношение размеров молекул жидкого сорбата и растворителя, приближенно равное отношению их молярных объемов V^0 при рабочей температуре. Поэтому метод [102] предусматривает определение I путем интерполяции величин $\lg(P_X^0/V^0) - m$.

Однако, как видно из результатов, приведенных в табл.4, указанные методы не имеют существенных преимуществ перед расчетом по уравнению (108). На основании этого может быть, в частности, сделан вывод, что уравнение Флори-Хаггинса даже для растворов углеводородов нельзя считать полностью удовлетворительным.

Изучение связи между коэффициентами активности парафиновых углеводородов в растворе гексана и молярными объемами [105] показало, что для изопарафинов одинакового молекулярного веса наблюдается линейная связь между $\lg \gamma$ и V^0 (или m) при средней погрешности экспериментальных точек около 0,007 логарифмических единиц, что отвечает относительной погрешности для γ около 1,6% (рис.12). Так, например, для изопарафинов C_6 коэффициенты уравнения

$$\lg \gamma = -A_m + m B_m \quad (111)$$

составляют при 20°C $A_m = 1,99$, $B_m = 7,14$, при 50°C $A_m = 1,40$, $B_m = 4,61$ и т.д. Кроме того, линейная связь между $\lg \gamma$ и m наблюдается для гомологов: n -парафинов, 2-метилпарафинов, 3-метилпарафинов и т.д.

Исходя из уравнения (111), было предложено [104] соотношение для априорного расчета индекса удерживания:

$$I = 100 \frac{\lg(P_z^0/P_x^0) - B'_m(m_{z+1} - m_z) + B_m(m_{z+1} - m_z)}{\lg(P_z^0/P_{z+1}^0) - B'_m(m_{z+1} - m_z)} + 100z, \quad (112)$$

Таблица 4

Погрешности априорного расчета индекса удерживания парафиновых углеводородов на колонке со сиваланом

Углеводород	I расч - I эксп			
	1	2	3	4
2-Метилметан	0,3	3,7	-1,0	1,0
3-метилпентан	0,3	-1,9	-4,0	-2,0
2,2-Диметилбутан	-2,4	4,9	-6,0	0,1
2,3-Диметилбутан	0,3	-0,2	-7,0	-
2-Метилгексан	-0,1	3,7	-1,0	1,5
3-Метилгексан	-0,3	0,6	-3,5	-1,1
3-Этилпентан	-0,3	-5,0	-5,5	-4,5
2,2-Диметилпентан	-3,3	4,6	-4,5	-
2,3-Диметилпентан	-1,3	2,3	-7,0	-4,0
2,4-Диметилпентан	-1,0	7,5	-3,0	2,7
3,3-Диметилпентан	-4,2	-6,0	-10,5	-7,7
2,2,3-Триметилбутан	-4,0	-3,8	-12,0	-
2-Метилгептан	-0,6	3,2	-1,0	0,6
3-Метилгептан	0,5	0,4	2,5	-0,1
4-Метилгептан	0,4	1,1	-2,0	-0,9
3-Этилгексан	1,7	-1,5	-4,0	-1,4
2,2-Диметилгексан	-2,0	6,3	-3,5	2,0
2,3-Диметилгексан	-0,1	-1,6	-5,5	-3,7
2,4-Диметилгексан	-1,5	4,0	-4,0	-0,5
2,5-Диметилгексан	6,8	7,5	-2,5	1,9
3,3-Диметилгексан	-0,9	-1,3	-7,0	-3,5
3,4-Диметилгексан	3,7	-5,2	-7,0	-
2-Метил-3-этилпентан	1,5	1,1	-7,0	-5,9
3-Метил-3-этилпентан	-3,6	-12,5	-12,5	-
2,2,3-Триметилпентан	-0,4	-2,4	-9,0	-6,8
2,2,4-Триметилпентан	-3,0	2,1	-	-0,8
2,3,3-Триметилпентан	-2,9	-11,1	-13,0	-12,0
2,3,4-Триметилпентан	-1,0	-5,2	-8,5	-10,0
2,2,3,3-Тетраметилбутан	0,0	-9,8	-	-
Среднее	±1,7	±4,4	±5,7	±3,3

Примечание: 1. $I_{расч}$ - по уравнению (112), 49-50°C; ρ_m - по данным [104,105]; $I_{эксп}$ - данные [16], 49°C. 2. $I_{расч} = I_p$ - по уравнению (108), 49°C; $I_{эксп}$ - данные [16], 49°C. 3. Данные [100,101]. 4. Данные [102].

где B_m - коэффициент для изомерных парафинов с числом углеродных атомов в молекуле $Z+1$; B'_m - коэффициент для нормальных парафинов.

Погрешность предложенного метода (см. табл. 4) существенно ниже, чем для других аналогичных вариантов, однако использование уравнения (II2) для практических целей сопряжено с определенными трудностями, поскольку для предварительного расчета коэффициентов

В необходимо знание величин удерживания хотя бы одного вещества из каждой группы изомеров и двух нормальных парафинов.

Наиболее широко используются корреляции между удерживанием сорбатов и их температурой кипения [15, 107, 108]. При проведении идентификации веществ на основе подобных зависимостей необходимо учитывать следующие ограничения:

1) круг сорбатов, для которых справедливо конкретное соотношение;

2) точность линейной корреляции (разброс экспериментальных значений) и связь ее с температурой опыта;

3) искривление линейной зависимости.

На примере парафиновых [109-III] и ароматических [II2-II6] углеводородов было показано, что близкой к линейной является связь между логарифмом относительного удерживаемого объема (или индексом удерживания) и температурой кипения для изомерных сорбатов, причем прямые, отвечающие изомерам с Z , $Z+1$ и т.д. атомами углерода в молекулах, можно считать практически параллельными (см. рис. 13). Отсюда вытекает аналитическое выражение для такой зависимости [II7]:

$$\varphi' = \frac{\lg z_x - \lg z_1}{\lg z_2 - \lg z_1} = \frac{T_{кип}(x) - T_{кип}(1)}{T_{кип}(2) - T_{кип}(1)}, \quad (II3)$$

где фактор φ' аналогичен величине θ (см. уравнение (49)), если стандарты "1" и "2" относятся к той же группе изомеров, что и вещество x , а не должен зависеть ни от природы неподвижной фазы, ни от температуры колонны. С другой стороны, величина

$$\frac{\lg z_x - \lg z_1}{T_{кип}(x) - T_{кип}(1)} = \frac{\lg z_2 - \lg z_1}{T_{кип}(2) - T_{кип}(1)} \quad (II4)$$

не зависит от выбора сорбатов внутри группы изомеров и, являясь тангенсом угла наклона прямой, постоянна для всех групп изомеров,

например, парафиновых углеводородов.

В уравнениях (II3) и (II4) могут быть использованы и индексы удерживания (соответствующий график см. на рис. I3).

Как показано в работах [109, 118], разброс данных относительно прямых в различной степени зависит от рабочей температуры, что связано с различиями в значениях коэффициентов B_T (см. (76)-(80)) изомеров вследствие различий их энтальпии растворения. Поэтому введено понятие оптимальной температуры идентификации $T_{\text{опт}}$: при такой температуре обеспечивается наименьшая погрешность определения температур кипения сорбатов на основе величин удерживания. Так, для изомерных октанов (колонок со окваланом) оптимальной следует считать температуру 18°C, причем значения коэффициентов $A_{\text{кип}}$ и $B_{\text{кип}}$ в уравнении

$$I = A_{\text{кип}} + B_{\text{кип}} (T_{\text{кип}} - 273,15) \quad (\text{II5})$$

соответственно равны 253,6 и 4,354.

Разумеется, нет необходимости проводить анализ октанов при столь низкой температуре: достаточно использовать температурную зависимость индекса удерживания. Средняя погрешность единичных результатов при этом составляет $\pm 0,8$ единиц, максимальная - не превышает 1,5 единиц индекса. При 30°C средняя погрешность составляет ± 1 единицу (или 0,3), а при 100°C возрастает до 4,5 единиц (или 1,2°). Для изомерных нонанов при оптимальной температуре порядка 50-51°C $A_{\text{кип}} = 212,2$ и $B_{\text{кип}} = 4,566$, средняя погрешность составляет ± 1 единицу (максимальная - 2,5 единицы), при 100°C она также возрастает (до 4 единиц). В случае изомерных деканов (оптимальная температура 72°C) $A_{\text{кип}} = 190,9$, $B_{\text{кип}} = 4,616$ и средняя погрешность составляет $\pm 0,4$ единицы.

Идентификация сорбатов на основании зависимости величин удерживания от температуры кипения осуществляется следующим образом. Если заранее известно, к какой узкой группе принадлежит исследуемое вещество, то при наличии для этой группы строгой корреляции между Z (или I) и $T_{\text{кип}}$ можно проводить анализ только на одной колонке. Определенная на основании экспериментального значения Z (или I) температура кипения служит основанием для индивидуальной идентификации.

Если же исследуемый сорбат может принадлежать к одной из нескольких групп, то анализ проводят на двух колонках с неподвижными фазами различной полярности [119, 120]. На основании эксперимен-

тальных значений Z (или I) по графикам определяются температуры кипения из предположения, что сорбат принадлежит к определенной группе веществ. Если значения $T_{кип}$, определенные по обоим графикам, совпадают, то, следовательно, это предположение верно и можно проводить индивидуальную идентификацию внутри соответствующей группы. Если же такого совпадения нет, то следует предположить, что сорбат принадлежит к другой группе и нужно снова определять значения $T_{кип}$.

Значительное распространение получили способы априорного расчета величин удерживания, основанные на использовании аддитивных схем, т.е. на суммировании вкладов, вносимых отдельными фрагментами молекулы без учета или с учетом их взаимного расположения [121-124]. Как показано Мартином [125], такие схемы обеспечивают удовлетворительные результаты при расчете свободных энергий сорбции (суммирование вкладов фрагментов молекул сорбатов), откуда в соответствии с уравнениями (41) и (46) вытекает возможность расчета величин удерживания веществ на основе данных о строении их молекул. В литературе имеется целый ряд работ, в которых проводилось определение логарифмов относительного удерживания [126-128] и логарифмических индексов удерживания [129, 130] углеводородов с помощью различных аддитивных схем.

В зависимости от числа типов структурных элементов, выделяемых в молекулах сорбатов рассматриваемого класса, эти молекулы могут кодироваться соответствующим количеством цифр, каждая из которых равна числу содержащихся в молекуле структурных элементов соответствующего типа [131, 132].

Наиболее просто использование аддитивных схем может быть проиллюстрировано на примере определения логарифмических индексов удерживания углеводородов парафинового ряда [118]. Здесь могут рассматриваться следующие варианты:

I. Код I, основанный на учете парных взаимодействий между гемминальными водородными атомами [133], был использован для определения порядка элирования сорбатов [134] (предполагалось, что увеличение числа пар гемминальных атомов водорода n_{H-H} молекулы в группе изомерных соединений должно отвечать уменьшению величин удерживания). Если n_{CH_3} и n_{CH_2} - соответственно число метильных и метиленовых групп в молекуле, то

$$n_{H-H} = 3n_{CH_3} + n_{CH_2} \quad (116)$$

2. Код 2, т.е. кодирование молекулы двумя цифрами: числом атомов углерода (n_C) и водорода (n_H) и расчет индекса удерживания как

$$I = n_C A_C + n_H A_H \quad (II7)$$

по аналогии с расчетом молекулярной рефракции по инкрементам. A_C и A_H — инкременты, характеризующие вклад в удерживание углеродного и водородного атомов без учета их взаимного расположения. Разумеется, для расчетов удерживания такой метод слишком груб, так как для всех изомерных соединений получаются одинаковые значения I .

3. Код 4, основанный на учете влияния первичных, вторичных, третичных и четвертичных углеродных атомов по аналогии с методом расчета термодинамических функций [I22, I23]

$$I = \sum_{i=1}^4 n_i A_i + A_0, \quad (II8)$$

где A_i — инкремент структурной составляющей; n_i — число первичных, вторичных, третичных и четвертичных углеродных атомов в молекуле; A_0 — константа для данной группы соединений.

4. Код 5, отличающийся от кода 4 введением дополнительной информации о числе гом-конформаций в молекуле n_2 . Дополнительное слагаемое имеет вид: $n_2 - A_2$, где A_2 — соответствующий инкремент.

5. Код 9, основанный на учете подтипов углерод-углеродных связей [I21, I26]. Здесь индекс удерживания рассчитывается как

$$I = \sum_{i,j=1}^4 n_{ij} A_{ij} + A_0, \quad (II9)$$

где, например, $n_{1,3}$ отвечает числу связей между первичными и третичными углеродными атомами.

6. Код n , основанный на учете числа пар углеродных атомов в молекуле, отделенных друг от друга одной, двумя, тремя и т.д. последовательными углерод-углеродными связями [I35]:

$$I = \sum_{i=1}^n n_i A_i + A_0. \quad (I20)$$

Так, например, для 2,3-диметилпентана $n_1 = 6$, $n_2 = 7$, $n_3 = 6$ и $n_4 = 2$. Общий код имеет вид 6762.

7. Код 10, соответствующий коду 9, с добавлением величины, отвечающей числу пар углеродных атомов, отделанных друг от друга тремя последовательными углерод-углеродными связями (числу групп C_4 [135]):

$$I = \sum_{i,j=1}^4 n_{i,j} A'_{i,j} + n'_3 A_3 + A_0. \quad (121)$$

Из приведенных уравнений можно сделать вывод о соотношениях между содержащимися в них величинами. Так, очевидно, что из кода 9 можно получить код 4 путем соответствующих упрощений [118]:

$$\begin{aligned} n_{CH_3} &= n_{1,2} + n_{1,3} + n_{1,4}; \\ n_{CH_2} &= (n_{1,2} + 2n_{2,2} + n_{2,3} + n_{2,4})/2; \\ n_{CH} &= (n_{1,3} + n_{2,3} + 2n_{3,3} + n_{3,4})/3; \\ n_C &= (n_{1,4} + n_{2,4} + n_{3,4} + 2n_{4,4})/4. \end{aligned} \quad (122)$$

Величины n_1 и n_2 из уравнения (120) могут быть выражены с помощью величин из кода 4. Так,

$$n_2 = 2n_{CH_3} + n_{CH_2} + n_{CH} + 2n_C - 4. \quad (123)$$

Величины же n_3 , n_4 и т.д., по-видимому, не могут быть выражены с помощью величин из других соотношений.

Применимость различных расчетных схем для идентификации может быть проиллюстрирована результатами, полученными для парафиновых углеводородов C_8 (анализ на капиллярной колонке со скваланом, температура $100^\circ C$) и приведенными в табл.5. Инкременты A определены на основе экспериментальных значений логарифмического индекса удерживания всех изомерных соединений [89, 109, 136] методом наименьших квадратов.

Рассмотрение полученных данных показывает, прежде всего, что величина n_{H-H} не может служить единственным критерием, определяющим порядок элюирования сорбатов. Из результатов проведенных экспериментов видно, что это заключение справедливо для любой температуры колонки в исследованном интервале $30-100^\circ C$. Кроме того, точность результатов расчета по уравнению (118) для идентификации изомерных ок-

танов недостаточна, так как погрешности значительно превышают разности между индексами удерживания последовательно элимирующихся сорбатов.

Таблица 5

Точность расчетных методов определения логарифмического индекса удерживания изомерных октанов на колонке со сиваладом при 100°C [118]

Углеводород	Экспер. значен. I	I _{расч} - I _{эмп}				I ₂ H-Н
		Код 4	Код 9	Код	Код 10	
2,2,4-Триметилпентан	695,00	46,47	-4,73	-1,88	-4,28	16
2,2-Диметилгексан	722,00	33,24	2,10	-5,69	2,10	15
2,5-Диметилгексан	729,80	27,80	1,12	2,43	1,12	14
2,4-Диметилгексан	734,40	23,20	2,18	8,90	2,18	14
2,2,3,3-Тетраметилбутан	738,10	-12,76	0,00	3,85	0,00	18
2,2,3-Триметилпентан	744,30	-2,83	1,59	3,86	1,59	16
3,3-Диметилгексан	749,40	5,84	3,68	-3,67	3,68	15
2,3,4-Триметилпентан	759,20	-15,38	1,05	1,23	1,05	15
2,3-Диметилгексан	763,40	-5,80	1,93	-1,76	1,93	14
2-Метилгептан	765,70	-5,76	-0,96	0,73	-0,96	13
4-Метилгептан	768,10	3,27	2,30	0,25	2,30	13
2-Метил-3-этилпентан	770,80	-13,20	0,19	1,91	0,15	14
2,3,3-Триметилпентан	770,80	-29,33	-1,59	-4,30	-1,59	16
3,3-Метилгептан	773,70	-2,33	-3,30	1,71	-3,30	13
3-Этилгексан	774,90	-3,53	1,16	-0,98	1,16	13
3,4-Диметилгексан	775,20	-17,60	-4,22	1,15	4,22	14
3-Метил-3-этилпентан	783,10	-27,86	-1,04	-4,32	-1,04	15
n-Октан	800,00	-14,85	-1,44	0,00	-1,44	12
среднее		±16,16	±1,92	±2,70	±1,89	

Дополнительные расчеты с введением поправок на число гош-конформаций (код 5) не привели к существенному увеличению точности. Наконец, использование кодов 9,10 и *n* позволяет получить результаты с приблизительно одинаковым средним уровнем погрешности, причем на основании расчетных данных не во всех случаях может быть правильно установлена последовательность элюирования изомеров: идентификация может быть ошибочной для трех-четырех изомеров C₈ из 18.

При переходе к углеводородам с большим числом углеродных ато-

мов в молекулах вследствие увеличения числа изомеров погрешность результатов, естественно, растет (табл.6).

Таблица 6
Точность аддитивных методов расчета индексов удерживания
изомерных парафиновых углеводородов $C_9 - C_{10}$ на колонке
№6 сиваламом при $100^{\circ}C$

Углеводороды	Среднее значение ($I_{расч} - I_{эксп}$)			
	Код 4	Код 9	Код 12	Код 10
C_8	$\pm 16,2$	$\pm 1,9$	$\pm 2,7$	$\pm 1,9$
C_9	$\pm 19,6$	-	$\pm 4,9$	$\pm 5,5$
$C_8 + C_9$	-	-	$\pm 5,6$	$\pm 5,1$
C_{10}	-	$\pm 8,2$	-	-

Поэтому применение аддитивных схем для углеводородов C_9 и C_{10} может дать лишь ориентировочную оценку удерживания сорбатов. Точность расчетных данных отвечает возможностям разделения на насадочных колонках обычной эффективности, но не на высокоэффективных капиллярах.

Примером использования инкрементов структурных групп молекул для идентификации компонентов углеводородных смесей может служить работа [137], посвященная исследованию примесей ароматических углеводородов, присутствующих в жидких парафинах. При анализе смеси выделенных ароматических углеводородов на насадочной колонке длиной 3 м с полиэтиленгликольдиаципнатом была получена хроматограмма, свидетельствующая о том, что смесь состоит из повторяющихся групп по 3 компонента. Расчеты показали, что индексы удерживания соответствующих компонентов соседних групп различаются приблизительно на 100 единиц, а разность индексов второго и первого и третьего и первого компонентов внутри группы сохранилась в пределах $4I \pm 2$ и $7I \pm 2$ единицы. Это дало основание отнести компоненты анализируемой смеси к трем гомологическим рядам и далее идентифицировать 1-фенилалканы, 2-метил-2-фенилалканы и 2-фенил-3-метилалканы от C_{14} до C_{21} .

К рассмотренным расчетным методам идентификации близки методы, основанные на корреляция между величинами удерживания и такими топологическими критериями, как квадратичный радиус молекулы [135].

топологический индекс и "индекс связности" [138-142]. Так, по Альтенбургу [124], квадратичный радиус молекулы рассматривается по аддитивной схеме в соответствии с кодом n :

$$R^2 = \frac{1}{Z^2} \sum n_i a_i, \quad (124)$$

где a_i - расстояния между атомами углерода, разделенными i последовательными углерод-углеродными связями; n_i - число таких параатомов; Z - общее число атомов в молекуле (при наличии в молекуле гетероатомов в уравнение вводятся соответствующие слагаемые).

Связь между a_i и a_1 (длиной простой углерод-углеродной связи) определяется исходя из взаимного расположения атомов в пространстве (принимая, что атомы представляют собой точечные массы) по уравнению

$$a_i^2 = \frac{i(1 - \cos^2 \psi) - 2 \cos \psi + 2 \cos^{i+1} \psi}{(1 - \cos \psi)^2} a_1^2, \quad (125)$$

где ψ - дополнительный угол валентного угла, равный для парафиновой цепи $180^\circ - 109^\circ 28' = 70^\circ 32'$. Так, для 3-метилпентана

$$R^2 = \frac{1}{6^2} (6a_1^2 + 5a_2^2 + 4a_3^2 + a_4^2) = 1,1965 a_1^2$$

и отношение $K_R^2 = R^2/a_1^2 = 1,1965$. Значения R^2 и K_R^2 углеводородов различного строения даны в работе [124].

Уравнение

$$I = A_R + B_R (T_{\text{кип}} - 273,15) + C_R K_R^2, \quad (126)$$

где A_R и B_R и C_R - константы [118], обеспечивают определение индексов удерживания изопарафиновых углеводородов $C_8 - C_9$ на колонке со сиваланом с погрешностью $\pm 1,4 - \pm 1,7$.

Топологический индекс (число Винера) W_G [143], определяемый как сумма расстояний между любыми двумя углеродными атомами в единицах С-С - связей, а также индекс связности χ [141], рассчитываемый по аддитивной схеме на основе типов связей, дают возможность определять индексы удерживания с погрешностью в несколько единиц.

Для повышения надежности методов расчетной идентификации целесообразно осуществление ее в пределах более узких групп сорба-

тов, т.е. использование инкрементов, отвечающих не всем, а лишь некоторым структурным элементам молекул.

В работах [131, 132] расчетная идентификация изомерных парафиновых углеводородов проводилась в пределах групп сорбатов, имеющих одинаковые коды 4, принимая во внимание вклад, который вносят в удерживание метальные группы, связанные со вторичными углеродными атомами (другими словами, связи между первичными и вторичными углеродными атомами). Таким образом, здесь для осуществления индивидуальной идентификации требуется значительный объем априорной информации. В качестве примера в табл.7 приводятся данные [132] по удерживанию группы нонанов, для которых код 4 имеет вид 4401.

Таблица 7

Индексы удерживания и величины $I_{1,2}$ для изомерных нонанов, имеющих код 4401 (колонка со связываюм) [132]

Углеводород	$I_{1,2}$	Код 9	I при 30°C
2-2-Диметилгептан	1	103301000	814,9
4,4-Диметилгептан	2	202202000	825,3
3,3-Диметилгептан	2	202202000	833,8
3-Метил-3-этилгексан	3	301103000	850,0
3,3-Диметилпентан	4	400004000	871,8

Разработаны также методы графической идентификации в пределах "изокодальных" групп [144].

Вариант расчета индексов удерживания изомерных парафинов, предложенный Шомбургом [145-147], предусматривает использование инкрементов, равных разности индексов удерживания нормального парафина (т.е. 100 Z) и монозамещенного изомера (I). Так, для 2-метилалкана (2-Me)

$$A_{2-Me} = 100 Z - I_{2-Me} \quad (127)$$

Как видно из табл.8, индексы удерживания соответствующих монозамещенных октана и нонана различаются на величину, близкую к 100 единицам. Таким образом, инкременты для заместителей имеют постоянные (с определенной точностью) значения. Однако использование этих инкрементов для определения индексов удерживания дизамещенных парафинов (путем вычитания из 100 Z значений двух инкрементов) дает погрешность, величина которой в каждом случае близка для диметил-

гептанов и диметилгептанов. Если эту разность считать дополнительным инкрементом, характеризующим вклад двойного замещения (инкрементом второго порядка), то индексы удерживания могут быть рассчитаны с погрешностью порядка 1-3 единиц.

Таблица 8
Индексы удерживания изомерных парафинов (C_9) на колонке со сиваланом при $80^{\circ}C$ [146]

Углеводород	I			Углеводород	I		
	эксп.	расч.	разн.		эксп.	расч.	разн.
2-Метилгептан	865	-	-	2-Метилнонан	964	-	-
3-Метилгептан	871	-	-	3-Метилнонан	970	-	-
4-Метилгептан	863	-	-	4-Метилнонан	961	-	-
2,2-Диметилгептан	817	830	-13	2,2-Диметилгептан	916	928	-12
2,3-Диметилгептан	857	836	+21	2,3-Диметилгептан	953	934	+19
2,4-Диметилгептан	822	828	-6	2,4-Диметилгептан	916	925	-9
2,5-Диметилгептан	834	835	-1	2,5-Диметилгептан	922	925	-3
2,6-Диметилгептан	827	830	-3	2,6-Диметилгептан	932	934	-2
4,4-Диметилгептан	827	826	+1	4,4-Диметилгептан	921	922	-1

Для других типов углеводородов также возможен расчет величин удерживания по аддитивным схемам, однако здесь число инкрементов, естественно, увеличивается. Кроме того, следует иметь в виду, что непостоянство инкремента A_{22} (т.е. коэффициента δ в уравнении (45)) может быть весьма существенно для нефтяных и ароматических углеводородов. Так, в работе [148] показано, что зависимость отношения приведенных времен удерживания соседних гомологов от числа углеродных атомов в молекуле одного из них имеет вид кривой I на рис. 14. Искривление зависимости обусловлено закономерностью изменения величины давления насыщенного пара сорбатов, а не их взаимодействием с неподвижной фазой (см. уравнение (44)), и поэтому наблюдается при использовании различных неподвижных жидкостей. Аналогичная зависимость наблюдается, если использовать разности логарифмических индексов удерживания ΔI_r - соседних гомологов (табл. 9). Эта разность минимальна для пары n-пропилбензол - n-этилбензол.

Детальное исследование этого эффекта проведено также в работе [153].

Таблица 9
Значения разности индексов удерживания I_T для соседних членов гомологического ряда алкилбензолов при 120°C [148; 149]

Неподвижная фаза	ΔI_T			
	толуол-бензол	этилбензол-толуол	н-пропилбензол-этилбензол	н-бутилбензол - н-пропилбензол
Полипропиленгликоль	100	89	81	97
ПЭГ 1500	93	83	75	93
ПЭГ 4000	97	84	77	96
Реолекс 400	102	81	75	94

Таблица 10
Сравнение величин относительного удерживания циклопентанов и циклогексанов [148]

Неподвижная фаза	Температура, °C	Z	
		этилциклопентан-метилциклопентан	этилциклогексан - метилциклогексан
Сивала [150]	25	3,25	3,33
Сивала [16]	49	2,78	2,85
Сивала [16]	86	2,36	2,38
Силикон SF -96 [151]	25	2,85	2,87
Силикон SF -98 [151]	51	2,43	2,50
Силикон DC -703 [152]	100	2,13	2,18
Триэтилфосфат [152]	100	2,15	2,19
β, β' -Дивинилэтиловый эфир [152]	67	1,89	1,90

Отношение приведенных удерживаемых объемов соседних гомологов метилциклопентана близко к отношению приведенных удерживаемых объемов соответствующих алкилциклогексанов (табл. 10).

Тем не менее в литературе имеется расчетные методы, с помощью которых может быть проведено более или менее удовлетворительное определение величин удерживания циклических и ненасыщенных углеводородов в пределах групп близкого строения (главным образом на во-

ленках с неполярными неподвижными фазами). Так, метод расчета индексов удерживания на основе инкрементов первого и второго порядков (см. уравнение (I27) и табл.8) распространён [I45-I47] на моно- и диолефины, циклоолефины, циклоолефины, циклодиены и даже циклостриены.

Из этих данных видно, что погрешность расчетного определения логарифмического индекса удерживания может достигать нескольких единиц (таковы различия в ΔA_i для соответствующих метилгептенон и метилоктенон). Такие же погрешности характерны для расчета индексов удерживания неразветвленных и разветвленных β - и γ -алкенов (с учетом цис-транс-изомерии), цикленов и циклодиенов.

Высокая точность была получена в работах [I54, I55] при идентификации линейных алкенов на основании логарифмических индексов удерживания на колонке со скваланом с учетом зависимости между значением инкремента A_i и числом углеродных атомов в молекуле Z (рис. I5). Такая зависимость позволила, в частности, провести идентификацию вновь синтезированных цис- и транс-изомеров гексадецена-8 на основании инкрементов, известных для вышних гомологов (рис. I5, б).

§ 5. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ

Поскольку последовательность элюирования сорбатов из колонки, их величины удерживания и продолжительность анализа зависят от природы используемого сорбента, одним из направлений развития аналитической газовой хроматографии является разработка новых неподвижных фаз с целью расширения возможностей получения разнообразных картин разделения веществ различной химической природы. К настоящему времени число неподвижных фаз составило более 1000 [I56] и стало очевидным, что многие из них практически дублируют друг друга. Таким образом, даже в масштабе всей совокупности сорбатов, анализируемых методом газовой хроматографии, возникла проблема оптимизации ассортимента неподвижных фаз с учетом как природы межмолекулярных взаимодействий, так и других характеристик: термостабильности, возможности получения равномерной пленки на стенках капиллярной колонки, вязкости, влияющей на размытие зон, и т.д. [I]. Применительно к углеводородным объектам, для которых разнообразие типов межмолекулярных взаимодействий не характерно, круг используемых неподвижных фаз может быть значительно сужен без ущерба для разделительных возможностей. Здесь существенную роль играет метод бинарных сорбентов, детально разработанный, в частности, в [I, I57].

Колонки, содержащие два индивидуальных сорбента (или несколько), могут быть подготовлены следующим образом:

секции с индивидуальными сорбентами соединяется последовательно (составная колонка);

индивидуальные неподвижные фазы наносятся на твердый носитель, подученные сорбенты перемешиваются и загружаются в колонку (колонка со смешанным сорбентом);

смесь неподвижных фаз наносится на твердый носитель или на стенки капилляра (сорбент со смешанной фазой).

К числу бинарных сорбентов относятся также адсорбенты, модифицированные неподвижными жидкостями.

В случае составных колонок, например, для абсолютного удельного удерживаемого объема справедливо соотношение:

$$V_g = \frac{g_1}{g_2} V_{g1} \frac{j}{j_1} \frac{P_{01}}{P_0} + \frac{g_2}{g} V_{g2} \frac{j}{j_2}, \quad (I28)$$

где V_{g1} и V_{g2} - абсолютные удельные удерживаемые объемы сорбента на колонках с индивидуальными неподвижными фазами I и 2; $g = g_1 + g_2$; g_1 и g_2 - массы индивидуальных неподвижных фаз; j - фактор градиент давления для составной колонки; j_1 и j_2 - соответствующие факторы для отдельных секций; P_0 - давление на выходе из колонки; P_{01} - давление в точке соединения секций. Для смешанных сорбентов, а также для смешанных неподвижных фаз, при отсутствии их взаимной растворимости, уравнение упрощается, так как не требуется введение поправки на перепад давления:

$$V_g = \frac{g_1}{g} V_{g1} + \frac{g_2}{g} V_{g2}. \quad (I29)$$

Зависимость между удерживанием сорбатов и составом смешанной неподвижной фазы становится более сложной, если индивидуальные неподвижные жидкости взаимно растворимы и, особенно, если между ними наблюдается специфические взаимодействия [158-163]. Изменение мольной свободной энергии при переходе сорбата из смешанной неподвижной фазы в газообразную можно представить как

$$\Delta F^0 = X_1 \Delta F_1^0 + X_2 \Delta F_2^0 + \Delta f' + \Delta f'', \quad (I30)$$

где X_1 и X_2 - мольные доли смешиваемых неподвижных жидкостей,

ΔF_1^0 и ΔF_2^0 - изменения мольной свободной энергии сорбата, соответствующие индивидуальным неподвижным фазам; $\Delta f'$ - свободная энергия смешения индивидуальных неподвижных фаз; $\Delta f''$ - дополнительная энергия взаимодействия сорбата со смешанной неподвижной жидкостью.

Из уравнения (41) следует зависимость между мольным удерживанием сорбата и мольным составом смешанной неподвижной фазы:

$$\ln V_{MM} = x_1 \ln V_{MM1} + x_2 \ln V_{MM2} + \frac{\Delta f'}{RT} + \frac{\Delta f''}{RT}, \quad (131)$$

где V_{MM1} и V_{MM2} - мольное удерживание сорбата индивидуальными неподвижными фазами.

Если сорбатами служат нормальные парафины, то $\Delta f'' = 0$ [162, 163]. Отсюда следует, что расчет относительного удерживания сорбатов, если стандартом является нормальный парафин, может проводиться по уравнению:

$$\ln z = x_1 \ln z_1 + x_2 \ln z_2 + \frac{\Delta f'}{RT} \quad (132)$$

(z_1 и z_2 - относительное удерживание на колонках с индивидуальными неподвижными фазами), причем при анализе неполярных веществ влияние последнего слагаемого существенно уменьшается.

Приведенные соотношения доказывают, что использование метода бинарных сорбентов позволяет, варьируя соотношением между количествами неподвижных фаз, например, неполярной и полярной, обеспечивать получение промежуточной селективности и, тем самым уменьшить требуемый ассортимент фаз. Это становится более ясным при рассмотрении метода классификации сорбентов на основе условной хроматографической полярности.

Действительно, выбор неподвижной фазы для анализа сложных смесей может быть существенно упрощен, если известна непосредственная связь между удерживанием сорбатов и какой-либо характеристикой неподвижной фазы. При анализе веществ одного класса, например, углеводов, такой характеристикой может служить условная хроматографическая полярность P неподвижной фазы [75, 165-170], которая впервые была введена Рортнайдером [165]. Классификация неподвижных фаз по их условной хроматографической полярности заключается в построении графика (рис.16) [1], на левой ординате которого нанесены

значения Z сорбатов на колонке со скваланом при 30°C , на правой ординате - значения Z на колонке с β, β' - диметилдисульфидом также при 30°C , которым соответствуют значения условной полярности 0 и 100. Точки, отвечающие каждому из сорбатов (углеводородов), соединены прямыми. На оси абсцисс точки, соответствующие различным неподвижным фазам, располагают так, чтобы, восстановив из них перпендикуляры, можно было определять относительные удерживаемые объемы анализируемых сорбатов.

Следует иметь в виду, что условная полярность является лишь эффективной величиной, она характеризует только положение данной неподвижной фазы на графике типа I6 и ее значение зависит от исследуемого класса сорбатов и выбранных стандартных жидкостей с нулевой и 100-процентной условной полярностью. Графики $\lg z - R$ (аналогично и для индекса удерживания) справедливы не только для индивидуальных неподвижных фаз при фиксированной температуре, но также для достаточно широкого интервала температур и для бинарных неподвижных фаз [169, 170]. Действительно, как видно из уравнения (132), при $\Delta f' \approx 0$, что справедливо для углеводородов, графики $\lg z - R$ и $\lg z - X_i$ имеют идентичный характер. Отсюда следует возможность замены широкого ассортимента неподвижных фаз, используемых обычно для анализа, лишь двумя - неполярной и сильно полярной и имитацией неподвижных фаз промежуточной селективности бинарными смесями.

Таким образом, если, например, график показывает, что для разделения исследуемой смеси необходима неподвижная фаза, имеющая условную полярность 20, то может быть использована либо индивидуальная фаза с таким значением R при какой-либо приемлемой температуре, либо бинарная смесь неподвижных фаз, имеющих соответственно большее или меньшее, чем 20, значения R (состав этой смеси также может быть определен из графика типа I6).

Процесс выбора неподвижной фазы оптимальной селективности может быть автоматизирован, если использовать вычислительную технику. Так, с помощью электронно-вычислительной машины были рассчитаны зависимости числа пиков на хроматограмме от условной полярности R для сложной смеси углеводородов [170].

Аналогичные зависимости справедливы и для адсорбентов. Так, на рис. 17 приведен график [171], связывающий линейные индексы удерживания ароматических углеводородов и условную хроматографическую полярность адсорбентов различной природы. Как видно из рисунка,

диапазон отрицательных значений R расширился до -15 , в то время как область положительных значений реализуется до $R = 61$.

Дополнительные возможности регулирования селективности появляются при использовании сорбентов, изменяющих свое фазовое состояние в рабочем интервале температур, поскольку в этом случае наблюдается аномальная температурная зависимость характеристика удерживания сорбатов. Так, на сорбенте, который получают отверждением полиэфирной смолы непосредственно на поверхности твердого носителя [172], можно провести быстрое разделение углеводородов C_6-C_{10} при $28^{\circ}C$, причем сорбент обладает умеренной селективностью при разделении парафинов и алкилбензолов (индекс удерживания бензола - около 750). В то же время при повышении температуры селективность сорбента возрастает, и при 200° индекс удерживания бензола составляет около 1100. Это связано с переходом смолы в жидкое состояние.

Селективность можно регулировать в широких пределах, если использовать бинарные или полиарные сорбенты, составляющие которых имеют разные точки фазовых переходов [173]. На рис.18 приведены графики зависимости между удельным удерживаемым объемом (в логарифмическом масштабе) и обратной абсолютной температурой колонки со скваланом, полиэтиленгликолем и их смесью [174]. Поскольку в исследованном интервале температур агрегатное состояние сквалана остается неизменным, соответствующая зависимость для него имеет обычный линейный характер. В случае же полиэтиленгликоля в температурном интервале перехода его из жидкого состояния в твердое ($36-56^{\circ}C$) происходят аномальные изменения сорбционной емкости, что выражается, в частности, в изменении последовательности элюирования парафиновых и ароматических углеводородов. При этом могут наблюдаться изменения сорбционной емкости в три и более раз. Очевидно, если использовать бинарный сорбент, включающий сквалан и полиэтиленгликоль (рис.18), то при низких температурах сорбент является практически неполярным, так как влияние твердого полиэтиленгликоля на характеристики удерживания невелико. По мере повышения температуры и перехода полиэтиленгликоля в жидкое состояние селективность сорбента увеличивается.

Значительный интерес для хроматографического разделения ароматических изомеров представляет использование в качестве неподвижных фаз тех веществ, которые в определенном интервале температур находятся в жидкокристаллическом состоянии [175-186]. На рис.19 приведен график температурной зависимости удерживания сорбатов, на

котором видны три температурные области существования неподвижной фазы: в виде твердого кристалла Т.К., в виде жиднокристаллического расплава Ж.К. (в данном случае — нематического типа) и в виде изотропной жидкости И.Ж. Нематические жидкие кристаллы обеспечивают высокую селективность при разделении ароматических мета- и пара-изомеров. Так, на колонке с n, n' - метоксиэтоксизаизоилбензолом отношение удерживаемых объемов изомерных ксилолов достигает 1,13 [183]. Кроме того, поскольку при переходе из одного фазового состояния в другое изменяется селективность и по отношению к другим сорбатам, жиднокристаллические неподвижные фазы можно считать универсальными: их условная полярность при изменении температуры может изменяться на 60 и более единиц.

С целью универсальной классификации неподвижных фаз по их селективности Роршвайдером [187] и Мак-Рейнольдсом [188] были разработаны многофакторные системы, основанные на измерении индексов удерживания стандартных сорбатов различной химической природы.

Из углеводородов в качестве стандарта используется лишь бензол, на основании индексов удерживания которого на колонках с исследуемой неподвижной фазой (I) и экваленом (I_0) вычисляется фактор $x = I - I_0$ (или величина в 100 раз меньшая). Величина x соответствует одному из вариантов условной хроматографической полярности.

Для более полной характеристики неподвижных фаз, с учетом их структурной селективности, в работе [186] было предложено дополнить классификацию значением фактора g , равного разности индексов удерживания мета- и пара-ксилолов. На рис.20 в координатах $x - g$ даны точки, отвечающие различным неподвижным фазам, в частности, жиднокристаллическим [186]. Это дает возможность оценить как способность фаз к разделению углеводородов различных групп, так и их селективность при анализе структурных изомеров.

§ 6. ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Использование газовой хроматографии для определения примесей сопряжено с преодолением трудностей, связанных с наличием предела чувствительности детектирующих систем и влиянием основного (матричного) компонента пробы на четкость проявления зоны примеси:

- отсутствие достаточно четкого пика на хроматограмме (когда концентрация вещества в элюате не позволяет получить сигнала, который

был бы существенно выше уровня шумов системы детектирования и регистрации) и регистрация "ложных" пиков, вызванная гидродинамическими и сорбционными факторами (в частности, наличием примесей в газе-носителе) [189] ;

- маскировка пика примеси на хроматограмме вследствие сильного размытия зоны матричного компонента;

- искажение величины удерживания пика примеси на хроматограмме вследствие сильного размытия зоны матричного компонента;

- искажение величины удерживания пика примеси на хроматограмме при перекрывании его с пиком матричного компонента (геометрическое искажение)';

- искажение величины удерживания примеси вследствие влияния матричного компонента на коэффициент распределения ее в системе газ-сорбент (для примеси сорбентом является смесь неподвижной жидкости с растворенной в ней частью движущейся зоны матричного компонента или модифицированный последним адсорбент) [190] ;

- наличие на хроматограмме большого числа других примесей, пики которых перекрываются с пиком исследуемого вещества, что заставляет рассматривать пробу как сложную смесь;

- обратимая или необратимая адсорбция примесей в микрпорах твердых носителей и адсорбентов [191] .

Основными приемами, которые позволяют преодолеть указанные трудности, являются:

- использование высокочувствительных и, если необходимо, селективных детекторов, позволяющих достаточно четко проявить пик исследуемой примеси на фоне нулевой линии и на фоне пиков других веществ (примесей и матричного компонента) [192, 193] ;

- применение инертных твердых носителей и однороднопористых адсорбентов [193] ;

- применение различных методов предварительного концентрирования, включая сорбционное, сорбционно-термическое и термическое обогащение [195,196] , препаративное хроматографическое выделение [197] , реакционные методы [192, 198] ;

- многоступенчатое разделение на высокоэффективных колонках с промежуточными системами концентрирования и без них [75] ;

- анализ с помощью различных вариантов хроматографии без газаносителя [199] или неизотермических методов (программирование температуры [21] , хрома термография [200]), обеспечивающих одновременное концентрирование зоны примеси и отделение ее от других составляющих пробы.

При осуществлении хроматографической идентификации примесей и микропримесей на основе их величин удерживания нужно стремиться к надежной регистрации соответствующих пиков, которая обеспечивается достаточной амплитудой сигнала (высотой пика) и отсутствием искажающего влияния других веществ на время удерживания примеси.

Эти искажения, как видно из изложенного выше, могут обуславливаться как особенностями процесса хроматографического разделения смеси, так и недостаточной чувствительностью системы регистрации.

Если пик примеси регистрируется на нисходящей ветви пика матричного компонента, то в зависимости от наклона этой ветви произойдет некоторая деформация пика примеси, приводящая к сдвигу δl максимального сигнала по оси абсцисс (рис.21). Аппроксимируя продолжение контура пика матричного компонента (являющегося основанием пика примеси) отрезком прямой с углом наклона к оси абсцисс φ , можно определить [190] величину максимального сигнала (кажущуюся высоту пика примеси) как

$$y = h + \delta l \operatorname{tg} \varphi, \quad (133)$$

где действительная высота пика (которая была бы зарегистрирована в том случае, если основанием пика была горизонтальная прямая) связана с величиной h соотношением:

$$h = h_{max} \exp\left[-(\delta l)^2 / 0.85 \mu_{0.5}^2\right], \quad (134)$$

если допустить, что распределение концентраций примеси отвечает гауссовой кривой; $\mu_{0.5}$ - полуширина пика примеси.

Отсюда, если приравнять нулю производную от y по расстоянию удерживания l , можно получить соотношение для расчета сдвига максимума:

$$1,206 x^2 - \operatorname{tg} \varphi x - 0,745 + \operatorname{tg} \varphi m' = 0, \quad (135)$$

где $x = \delta l / \mu_{0.5}$; $m' = \operatorname{tg} \varphi \mu_{0.5} / h$.

На рис.22 приведена зависимость для определения величины $\delta l / \mu_{0.5}$ (соответствующий ему график для определения сдвига максимума при сравнимых концентрациях компонентов дан на рис.7). Однако расчеты показывают, что вклад геометрического фактора в суммарное искажение величины удерживания примеси не является определя-

тами. Значительно большую роль играет концентрационный фактор.

Элимирование примеси осуществляется в значительной степени вдоль слоя бинарной жидкой фазы, состоящей из неподвижной жидкости и растворенной в ней части матричного компонента. Состав этой смеси изменяется как по длине колонны, так и во времени. Аналогичное явление наблюдается в газодсорбционной хроматографии, когда неподвижной фазой служит адсорбент с поглощенной им частью матричного компонента.

На фоне замыкающей ветви матричного компонента различные участки зоны примеси будут по-разному взаимодействовать с сорбентом и, следовательно, будут передвигаться по слою с различной скоростью. В большинстве случаев фронт зоны примеси сорбируется на участке с большей концентрацией матричного компонента, и его скорость замедляется по сравнению со скоростью тила. В связи с этим происходит некоторое сжатие зоны.

Эффект концентрирования примеси и четкого отделения ее при вогнутой изотерме сорбции матричного компонента был обнаружен авторами работы [201]. На рис. 23 приведены совмещенные хроматограммы *o*-ксилола при отсутствии и при наличии матричного компонента (*m*-ксилола). Время удерживания *o*-ксилола зависит от того, элимируется он индивидуально или в качестве примеси, а также от количества *m*-ксилола, причем четкость разделения с ростом пробы практически не ухудшается и, кроме того, происходит сжатие пика примеси. Последнее обстоятельство приводит к возрастанию формальной величины эффективности колонны, рассчитываемой по пилу *o*-ксилола. Так, если для пробы β число теоретических тарелок составляет около 1000, то для пробы ν оно увеличивается до 18000.

При переходе к более сильно сорбирующимся примесям эффект концентрирования уменьшается, так как уменьшается доля длины сорбционного слоя, которую примесь проходит на фоне зоны матричного вещества.

Аналогичным образом в работе [202] осуществлено торможение и сжатие зоны примеси додекана в удерживке на колонке с 1,2,3-трис-(β - цианатокси)пропаном.

Таким образом, вследствие отмеченных эффектов и идентификации примесей по величинам удерживания следует подходить с большой осторожностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. Изд. 2-е. М.: Химия, 1974.
2. James A.T., Martin A.J.P. // *Biochem. J.* 1952. V. 50. P. 679.
3. Young C.L. // *Chromatogr. Rev.* 1968. V. 10. P. 129.
4. Wicar S., Novak J., Ruseva-Rakshieva N. *Advances in Chromatography*, 1971, ed. A. Zlatkis. Texas Univ., Houston, 1971, P. 21.
5. Rakshieva N.R., Wicar S., Novak J., Janak J. // *J. Chromatog.* 1974. V. 91. P. 59.
6. Киря С.И., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С. // *Успехи газовой хроматографии*. Казань, 1978. Вып. 5. С. 58.
7. Everett D.H. // *Trans. Faraday Soc.* 1965. V. 61. P. 1637.
8. Schettler P.D., Eikelberger M., Giddings J.C. // *Analyt. Chem.* 1967. V. 39. P. 146.
9. Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.F. // *J. Chem. Soc.* 1955. P. 1680.
10. Вигдергауз М.С., Измайлов Р.И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970.
11. Киселев А.В., Янин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
12. Борезкин В.Г. // *Успехи хроматографии*. М.: Наука, 1972. С. 215.
13. Льюис Д.Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. М.: ОНТИ-Химтеорет, 1936.
14. James M.R., Giddings J.C., Keller R.A. // *J. Gas Chromatog.* 1965. V. 3. P. 57.
15. Хермингтон Э.Ф.Г. // *Успехи и достижения газовой хроматографии*. М.: Гостоптехнадат, 1961. С. 67.
16. Hively R.A., Hinton R.E. // *J. Gas Chromatog.* 1968. V. 6. P. 209.
17. *Gas Chromatographic Data Compilation*, ed. O.E. Schupp. J.S. Lewis. Philadelphia. ASTM Spec. Techn. Publ., DS 25A, 1967; AMD 25A-SI, 1971.
18. Богословский В.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии: Углеводороды и кислородсодержащие соединения: Справочник. М.: Изд. Стандартов, 1978.
19. Kovats E. // *Helv. Chim. Acta.* 1958. V. 41, P. 1915.
20. Louis R. // *Erdöl und Kohle.* 1972. V. 25. P. 582.
21. Харрис В., Хебгуд Г. Газовая хроматография с программированием температур. М.: Мир, 1968.

22. Черопков В.А., Остапенко Э.Г., Гвердцетели Д.Д., Лягин-нов В.П. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1970. С.2417.
23. Вигдергауз М.С., Семкин В.И. // Успехи химии. 1971. Т.40, С.1073.
24. Сахаров В.М. // Нефтехимия. 1965. Т.5. С.771.
25. Wiggergaus M.S. Gas-Chromatographie 1968. Vorträge des VI. Symposiums über Gas-Chromatographie in Berlin. Mai 1968. Hrag. H.G. Struppe. Berlin: Academic-Verlag, 1968. S.625.
26. Rogozinski M. // Chem. and Ind. 1962. P.817.
27. Вигдергауз М.С. // Журнал физ. химии. 1971. Т.45. С.645.
28. Иванов А., Эйзен О., Орав А. // Изв. АН СССР, хим. геолог. 1971. Т.20. С.78.
29. Wiggergaus M.S., Martynov A.A. // Chromatographia. 1971. V.4. P.463.
30. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.
31. Schaefer B.A. // J. Chromatog. Sci. 1971. V.9. P.612; 1972. V.10. P.110.
32. Hilmi A.S.-K. // J. Chromatog. 1965. V.17. P.407.
33. Versino R. // Chromatographia. 1970. V.3. P.231.
34. Kaiser R. Chromatographie in der Gasphase. II. Kapillar-Chromatographie. Mannheim. Bibliographisches Institut, 1961.
35. Peterson H.L., Hirsch J. // J. Lipid Research. 1959. V.1. P.132.
36. Gold H.J. // Analyt. Chem. 1962. V.34. P.132.
37. Hansen H.L., Andersen K. // J. Chromatog. 1968. V.34. P.246.
38. Guberska L. // Chemia Analit. 1973. V.18. P.1059.
39. Ettre L.S. Open Tubular Columns in Gas Chromatography. N.Y. Plenum Press 1965.
40. Kaiser R.E. // Chromatographia. 1974. V.7. P.251.
41. Ebel S., Kaiser R.E. // Chromatographia. 1974. V.7. P.696.
42. Gramers C.A., Rijks J.A., Pacakova V., Ribeiro de Andrade I. // J. Chromatog. 1970. V.51. P.13.
43. Вигдергауз М.С. // Журнал анал. химии. 1975. Т.30. С.2229.
44. Grobler A., Balizs G. J. Chromatog. Sci. 1974. V.12. P.57.
45. Guardino X., Albañes J., Firpo G., Rodrigues-Vinals R., Gassiod M. // J. Chromatog. 1976. V.118. P.13.
46. Haken J.K., Wainwright M.S., Smith R.J. // J. Chromatog. 1977. V.133. P.1.
47. Wainwright M.S., Haken J.K. // J. Chromatog. 1980. V.184. P.1.
48. Дисклина Д.Е., Соля Л., Ройс Б.А., Вигдергауз М.С. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973. Вып.3. С.14.

49. Heeg F.J.; Zinburg R., H.-J. New, Ballachmiter K. // *Chromatographia* 1979. V. 12. P. 451-790.
50. Khan M.A. // *Lab. Practice*. 1961. V. 10. P. 547; 1962. V. 11. P. 120; 195.
51. Littlewood A.B. // *Analyt. Chem.* 1963. V. 36. P. 1441.
52. Burrows G., Preece P.H. // *J. Appl. Chem.* 1963. V. 13. P. 430.
53. Вигдергауз М.С. // *Успехи химии*. 1967. Т. 36. С. 1810.
54. Takacs J., Mazor L. // *J. Chromatog.* 1968. V. 34. P. 1571.
55. Etire L.S., Billeb K. // *J. Chromatog.* 1967. V. 30. P. 112.
56. Saha N.C., Mitra G.D. // *J. Chromatog.* 1970. V. 8. P. 84.
57. Mitra G.D., Saha N.C. // *Technology (India)*. 1970. V. 7. P. 312.
58. Takacs J., Mazor L., Olasci I. // *Magyar kém. folyóirat*. 1969. V. 75. P. 282; 1972. V. 78. P. 409.
59. Mitra G.D., Saha N.C. // *Chromatographia*. 1973. V. 6. P. 93.
60. Головня Р.В., Арсеньев Д.Н. // *Докл. АН СССР*. 1970. Т. 192. С. 1064.
61. Вигдергауз М.С. // *Теория и применение неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии*. Киев: Общество "Знание" УССР, 1971. С. 7.
62. Вигдергауз М.С. // *Журнал физ. химии*. 1973. Т. 47. С. 1660.
63. Saha N.C., Mitra G.D. // *Technology (India)*: 1971. V. 8. P. 3.
64. Вигдергауз М.С. // *Журнал анал. химии*. 1976. Т. 31. С. 2222.
65. Van den Dool H., Kratz P. // *J. Chromatog.* 1963. V. 11. P. 463.
66. Guiochon G. // *Analyt. Chem.* 1964. V. 36. P. 661.
67. Giddings J.C. // *J. Chromatog.* 1960. V. 4. P. 11.
68. Головня Р.В., Уралец В.Н. // *Докл. АН СССР*. 1968. Т. 182. С. 589.
69. Erdely L., Takacs J. // *Magyar kem Folyóirat*. 1970. V. 76. P. 49; *Magyar kemik Lapja*. 1971. V. 26. P. 68.
70. Erdely L., Takacs J., Szalanczy E. // *J. Chromatog.* 1970. V. 46. P. 29.
71. Дюерфель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир, 1969.
72. Wicarova O., Novak J., Janak J. // *J. Chromatog.* 1970. V. 51. P. 3.
73. Dondi F., Bitti A., Bighi C. // *J. Chromatog.* 1971. V. 60. P. 1.
74. Kaiser R. // *Chromatographia*. 1970. V. 3. P. 383.
75. Вигдергауз М.С. *Газовая хроматография как метод исследования нефти*. М.: Наука, 1973.
76. Ezretz V.A., Vigdergauz M.S. // *Chromatographia*. 1976. V. 9. P. 205.

77. Desty D.H., Goldup A. *Gas Chromatography 1960* ed. R.P.W. Scott
London: Butterworths, 1960. P.162.
78. Pease E.C., Thorburn S. // *J.Chromatog.* 1967. V.30. P.344.
79. Вигдергауз М.С., Помазанов В.В. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1969. Вып. I, С.107.
80. Giddings J.C., Mallik R.L. // *Ind. Eng. Chem.* 1967. V.59. P.18.
81. Vigdergaus M., Semkin V. // *J.Chromatog.* 1971. V.58. P.95.
82. Cruickshank A.J., Windsor M.I., Young C.L. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V.62. P.2341; 1968. V.64. P.337.
83. Everett D.H., Gainey E.W., Yong C.L. // *Trans. Faraday Soc.* 1968. V.64. P.2667.
84. Uhdeová J. // *J.Chromatog.* 1970. V.51. P.23.
85. Гавричев В.С., Березкин В.Г. // Заводская лаб. 1974. Т.40. С.14.
86. Groenendijk H., van Kamenade A.W.C. // *Chromatographia.* 1968. V.1. P.472.
87. van Kamenade A.W.C., Groenendijk H. // *Chromatographia.* 1969. V.2. P.148.
88. Soják L., Vigdergaus M.S. // *J.Chromatog.* 1978. V.148. P.159.
89. Tourres D.A. // *J.Chromatog.* 1967. V.30. P.357.
90. Bellas T.E. // *Chromatographia.* 1975. V.8. P.38.
91. Вигдергауз М.С., Семкин В.И. // Журнал физ. химии. 1971. Т.45. С.931. 1972. Т.46. С.691.
92. Вигдергауз М.С., Семкин В.И. // Журнал физ. химии. 1972. Т.45. Вып.14. С.947.
93. Vigdergaus M.S., Semkin V.L. // *J.Chromatog.* 1978. V.158. P.57.
94. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. М.: Изд. иностр. лит., 1954.
95. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: Сборник/Под ред. В.М.Татевского. М.: Гостоптехмадат, 1960.
96. Funnell J.H. *Vapour Phase Chromatography*. ed. D.H.Desty. London: Butterworths, 1957. P.52.
97. Jentzsch D., Bergmann G. // *Z.analyt.Chem.* 1959. V.165. P.401.
98. Pearce M.R., Funnell J.H. // *Research.* 1955. V.8. P.41; *Trans. Faraday Soc.* 1956. V.52. P.222.
99. Bonastre J., Grenier P. // *Bull.Soc.Chim.France.* 1968. V.116. P.1292. *J.Chromatog.* 1975. V.110. P.197.
100. Dimov N., Petkova T., Shopov D. // *J.Chromatog.* 1974. V.91. P.691.
101. Dimov N., Petkova T., Shopov D. // *J.Chromatog.* 1972. V.74. P.165.

102. Namberg W.E., de Ligny C.L. // *Rec. Trav. chim.* 1971. V. 90. P. 175.
103. Сидоров Р.И., Хвостикова А.А., Иванова М.П. и др. Новые сорбенты в хроматографии. / М.: НИИХИ им. И.Я. Карпова, 1972. Вып. 18. С. 44.
104. Вигдергауз М.С., Лезина С.К. // *Успехи газовой хроматографии.* Казань, 1973. Вып. 3. С. 22.
105. Вигдергауз М.С., Насирова Ф.К. // *Материалы научной конференции ИОХ им. А.Е. Арбузова АН СССР.* Казань, 1971. С. 146.
106. Higgins M.L. // *J. Polymer Sci.* 1955. V. 16. P. 209.
107. Tenney H.M. // *Analyt. Chem.* 1958. V. 30. P. 2.
108. Вигдергауз М.С. // *Успехи химии.* 1961. Т. 31. С. 73.
109. Мартынов А.А., Вигдергауз М.С. // *Нефтехимия.* 1970. Т. 10. С. 768.
110. Белополюский С.И., Бадягина Л.И., Ходжаев Г.Х. и др. // *Каталитическая переработка углеводородного сырья.* М.: ЦНИТНЕФТЕХИМ, 1968. Вып. 2. С. 197.
111. Сидоров Р.И., Иванова М.П. // *Нефтехимия.* 1967. Т. 7. С. 640.
112. Desty D.H., Swanton W.T. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 766.
113. Мусаев И.А., Гу Ци-Вей, Топчиев А.В., Санян П.И. // *Нефтехимия.* 1961. Т. 1. С. 457.
114. Влодавец М.Д. // *М. Физ. химия.* 1970. Т. 44. С. 1464.
115. Куликов В.И., Сорокин М.Е. // *Журнал анал. химии.* 1975. Т. 30. С. 1594.
116. Parazova D.I., Pankova M.C. // *J. Chromatog.* 1975. V. 105. P. 411.
117. Сахаров В.М., Леонтьева С.А., Лукова Н.И. // *Химия и технол. топлив и масел.* 1967. № 1. С. 59.
118. Вигдергауз М.С., Мартынов А.А., Лезина С.К., Гупченко Э.И. // *Химия и технол. топлив и масел.* 1972. № 10. С. 55.
119. Луховицкий А.А., Селенкина М.С., Туркельтауб Н.М. // *Химия и технол. топлив и масел.* 1960. № 11. С. 57.
120. Луховицкий А.А., Селенкина М.С., Серенкова А.Г., Туркельтауб Н.М. // *Органический анализ. Труды Комиссии по анал. химии.* М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 13. С. 216.
121. Татевский В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953.
122. Benson S.W., Russ J.B. // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. P. 546.
123. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M., Haugen G.R., Neal H.E., Rodgers A.S., Shaw R., Walsh R. // *Chem. Rev.* 1969. V. 69. P. 279.

124. Altenburg K. // *Kolloid-Z.* 1961.V.178.P.II2; 1963.V.189.P.IA4;
Z.Phys.Chem. (DDR); 1965.V.228.P.I20; 1965.V.230 .P.I3; 1966.V.231.P.77;
 1967.V.234.P.I36.
125. Martin A.J.P. // *Biochem.Soc.Symposia; Cambridge* 1950.V.3.P.4;
Am.n.Rev .Biochem. 1950.V.19.P.517.
126. Березкин В.Г. // *Нефтехимия.* 1961. Т.1. С.169.
127. Березкин В.Г., Кругликова В.С. // *Нефтехимия.* 1962. Т.2.
 С.845.
128. Березкин В.Г., Мысак А.Е., Полак Л.С., Янотовский М.Ц. // *Нефтехимия.* 1965. Т.5. С.430. Фрейдлин Г.Н., Высоцкий Ю.Д. Газо-
 вая хроматография. М.: НИИТЭХим, 1964. Вып.2. С.109.
129. Evans M.B. & Smith J.F. // *J.Chromatog.* 1962.V.8.P.303.
130. Вигдергауз М.С. // *Газовая хроматография: Труды НИИГНИ.* М.,
 1970. Вып.64. С.82.
131. Walraven J.J. & Ladou A.W. & Keulemans A.I.M. // *Chromatographia.*
 1968 .V.I.P.195-433.
132. van Kamende A.W.C. & Groenendijk H. // *Chromatographia.* 1969.
 V.2.P.316.
133. Allinger N.L. & Nakazaki M. // *J.Am.Chem.Soc.* 1959.V.81.P.4074.
134. Сахаров В.М., Леонтьева С.А., Духова Н.И. // *Нефтехимия.*
 1970. Т.10. С.126.
135. Altenburg K. *Gas-Chromatographie 1968, Vorträge des V Symposi-
 umes über Gas-Chromatographie.* Hrg H.-G.Struppe. Berlin: Akademie-
 Verlag, 1968. S.I.
136. Matukuma A. *Gas Chromatography 1968, ed.C.L.A.Harbour* &
 R.Stock. London: Inst.Petrol. & 1969.P.55.
137. Вигалок Р.В., Банковская Т.Р., Гелетий Я.Г. и др. // *Химия
 и технол. топлив и масел.* 1977. № 12. С.21.
138. Bonchev D., Mekenjan O., Pratic G., Trinajstic N. // *J.Chromatog.*
 1979.V.149.P.149.
139. Takács J.M. // *J.Chromatog.Sci.* 1973.V.II.P.210.
140. Castello G., Lunardelli M., Berg M. // *J.Chromatog.* 1973.V.76.
 P.31.
141. Randic M. // *J.Amer.Chem.Soc.* 1975.V.97.P.6609; *J.Chromatog.*
 1978.V.161.P.I.
142. Castello G., Amato G.D. // *J.Chromatog.* 1975.V.107.P.I; Gassiot-
 Matos M., Firpo-Pomies G. // *J.Chromatog.* 1980.V.187.P.I.
143. Wiener H. // *J.Amer.Chem.Soc.* 1947.V.69.P.17; *J.Phys.Coll.Chem.*
 1948.V.52.P.425; *J.Phys.Chem.* 1948.V.52.P.1082.

144. Walraven J.J., Ladon A.W. // Gas Chromatography 1970, ed. R. Stock. London: Inst. Petrol., 1971. P. 368.
145. Schomburg G. // J. Chromatog. 1967. V. 14. P. 157; 1966. V. 1. P. 18; Separ. Sci. 1966. V. 1. P. 339; Z. analyt. Chem. 1968. V. 236. P. 279; Chromatographia. 1971. V. 4. P. 286.
146. Schomburg G. // Analyt. chim. acta. 1967. V. 38. P. 45.
147. Schomburg G.; Dielmann G. // Analyt. Chem. 1973. V. 45. P. 1647.
148. Анзаер В.И., Вигдергауз М.С., Сежкин В.И. // Новые сорбенты для хроматографии. М.: НИИТИ им. И.Я. Карпова, 1972. Вып. 18. С. 38.
149. Bonastre J.; Gremier P. Bull. Soc. Chim. France. 1967. P. 1395.
150. Desty D.H.; Goldup A.; Swanton W. Gas Chromatography 1961, ed. N. Brenner; J. E. Callen; M. D. Weiss; N. Y. Acad. Press; 1962. P. 105.
151. Polgar A.G.; Holst I.I.; Groenings S. // Analyt. Chem. 1962. V. 34. P. 1226.
152. Байер Э. Хроматография газов М.: Изд-во иностр. литер., 1961.
153. Soják L.; Zahradník P., Leska J., ^{Janák J.} // J. Chromatog. 1979. V. 174. P. 97.
154. Soják L.; Hrivnák J.; Majer P.; Janák J. // Analyt. Chem. 1973. V. 45. P. 293.
155. Soják L.; Hrivnák J.; Ostrovsky L.; Janák J. // J. Chromatog. 1974. V. 91. P. 613.
156. Дурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978.
157. Laub R.J.; Purnell J.H. // J. Chromatog. 1975. V. 112. P. 71; 1978. V. 161. P. 59.
158. Kamala W.; Buchowski H. // Roczniki Chem. 1955. V. 29. P. 713.
159. Waksman dzki A.; Suprynowicz Z. // Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 1962. V. 27. P. 2001.
160. Вигдергауз М.С., Афанасьев М.И. // Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим, 1964. № 4. С. 22.
161. Резников С.А. // Журнал физ. химии. 1965. Т. 39. С. 1577. 1968. Т. 42. С. 522, 1730.
162. Вигдергауз М.С., Помазанов В.В. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. С. 2854.
163. Выгалок Р.В., Вигдергауз М.С. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1972. С. 718.
164. Rohrschneider L. // Z. analyt. Chem. 1959. V. 170. P. 256.
165. Chovin P. // J. Gas Chromatog. 1964. V. 2. P. 88; Bull. Soc. Chim. France. 1964. P. 1800.

166. Сидоров Р.И., Кабаев И.И. Изв.Сибирского отд. АН СССР. Сер.хим. 1965. Вып.2. № 7. С.101.
167. Maier J.,Karpathy O.C.//J.Chromatog.1962.V.8.P.308.
168. Сахаров В.М.// Нефтехимия. 1965. Т.5. С.762.
169. Белопольская С.И., Вигдергауз М.С., Ходжаев Г.Х.// Уэб. хим.журн. 1971. № 4. С.20; Химия и технол.топлив и масел. 1972. № 4. С.56.
170. Афанасьев М.И., Ройз В.А., Вигдергауз М.С., Мороз П.А.// Нефтехимия. 1971. Т.11. С.282.
171. Вигдергауз М.С., Подьячева Г.М.// Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973. Вып.3. С.52.
172. Вигдергауз М.С., Гольберт К.А., Зимин Р.А.// Химия и технол.топлив и масел. 1962. № 4. С.69.
173. Вигдергауз М.С. Авт.свид. СССР № 234741, 28.07.1967.// Бюлл.изобр. № 4. 1969.
174. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В.// Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим. 1970. № 12. С.38.
175. Kelker H.// Ber.Bunsenges.Phys.Chem.1963.V.67.P.698;Z.analyt.chem.1963.V.198.P.254;1966.V.200.P.1;Gas-Chromatographie.Vorträge des V Symposiums.Berlin. 1965.S.271.
176. Kelker H.Schivizhoffen E.// Adv.Chromatog. ed J.C.Giddings. R.A.Keller.1968.V.6.P.247.
177. Dewar M.,Schroeder J.F.// J.Amer.Chem.Soc.1964.V.86.P.5235; J.Org.Chem.1965.V.30.P.3485.
178. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В.// Нефтехимия. 1971. Т.11. С.141; Материалы научной конференции. ИОФХ им.А.К.Арбузова АН СССР. Казань, 1970. С.166; Изв. АН СССР. Сер.хим. 1972. С.715, 718; Успехи газовой хроматографии: Сборник статей. Казань, 1975. Вып.4.С.27; Вестник АН СССР. 1977. № 10. С73.
179. Вигалок Р.В., Цибулевский А.М., Вигдергауз М.С. Нефтепереработка и нефтехимия: XI Международный газовый конгресс. 1970. С.12; Нефтепереработка и нефтехимия. 1972. № 3. С.17.
180. Вигалок Р.В., Палихов Н.А., Вигдергауз М.С.// Кристаллография. 1972. Т.17. С.837.
181. Вигалок Р.В., Палихов Н.А., Сейчасова Г.А. и др.// Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973. Вып.3. С.34.
182. Марьякин Р.Х., Езрец В.А., Вигалок Р.В., Вигдергауз М.С.// Успехи газовой хроматографии. 1973. Вып.3. С.43.

183. Вигалок Р.В., Майдаченко Г.Г., Сейчасова Г.А. и др. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1975. Вып.4. С.115.
184. Вигалок Р.В., Габитова Р.К., Аношина Н.Н. и др. // Журн. анал. химии. 1976. Т.31. С.644.
185. Габитова Р.К., Вигдергауз М.С. // Журн. физ. химии. 1977. Т.51. С.1205.
186. Вигдергауз М.С., Габитова Р.К., Вигалок Р.В., Новикова И.Р. Завод. лаб. 1979. Т.45. С.894.
187. Roh-rechneider L. // J.Chromatog. 1965. V.17. P.1; 1966. V.22. P.6.
188. McReynolds W.O. // J.Chromatog.Sci. 1970. V.8. P.685.
189. Smith E.D., Grossnell A.B. // Analyt.Chem. 1962. V.34. P.646.
190. Вигдергауз М.С., Рахманкулов Ш.М., Марьякин Р.Х. // Материалы научной конференции ИОБХ им. А.Е.Арбузова АН СССР, 1971. С.137.
191. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодинский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975.
192. Ancillary techniques of gas chromatography / Ed. L.S. Ettre / W.H. McFadden. N.Y. Wiley-Interscience, 1969.
193. Krejci M., Dressler M. // Chromatog.Rev. 1970. V.13. P.1.
194. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Ред. А.В.Киселев, В.П.Древинг. М.: Изд-во МГУ, 1973.
195. Березкин В.Г., Татаринский В.С. Газо-хроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970.
196. Вигдергауз М.С., Афанасьев М.И., Гольберт К.А. // Успехи химии. Т.32. С.754.
197. Serpinet J. // Chim Analyt. 1960. V.42. P.433.
198. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980.
199. Сазонов М.И. // Итоги науки и техники: Хроматография. М.: ВИНТИ, 1973. Т.1. С.62.
200. Муховицкий А.А. // Успехи хроматографии. М.: Наука, 1972. С.163. (К 100-летию со дня рождения М.С.Цвета).
201. Марьякин Р.Х., Вигдергауз М.С. // Завод. лаб. 1976. Т.42. С.1314.
202. Слесарева В.И., Решетникова Л.Е., Вигдергауз М.С. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1978. Вып.5. С.64.

ПРИЛОЖЕНИЕ

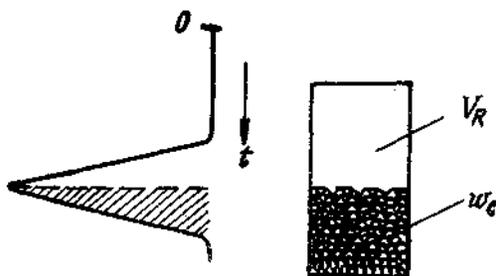


Рис.1. Распределение сорбата между газовой и сорбирующей фазами в зарегистрированный пени

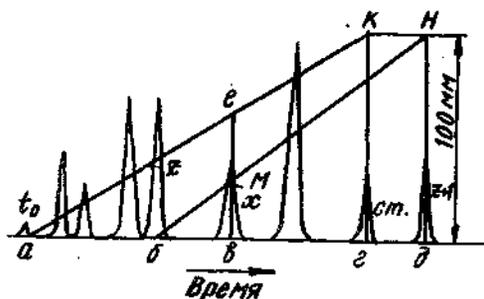


Рис.2. Графическое определение относительного удерживания и линейного индекса удерживания

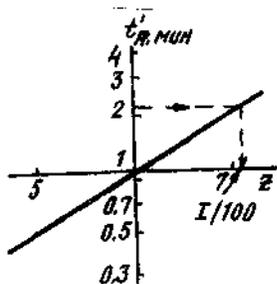


Рис.3. Графическое определение логарифмического индекса удерживания на основе зависимости между приведенным временем удерживания и числом углеродных атомов χ в молекулах нормальных парафинов

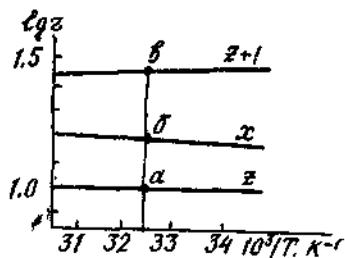


Рис.4. Графическое определение логарифмического индекса удерживания на основе температурной зависимости относительного удерживания

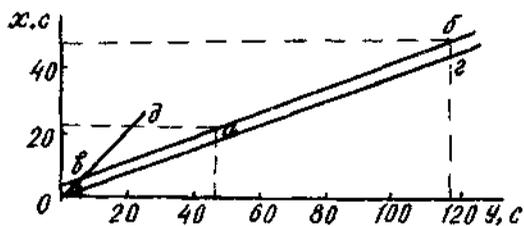


Рис.5. Графическое определение времени удерживания несорбирующегося газа

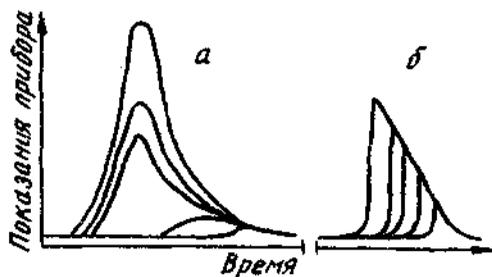


Рис.6. Пики асимметричные и с растянутым тылом

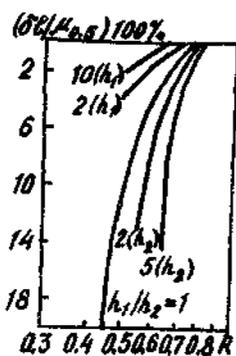


Рис.7. Зависимость относительного сдвига максимумов соседних пленок от степени разделения R

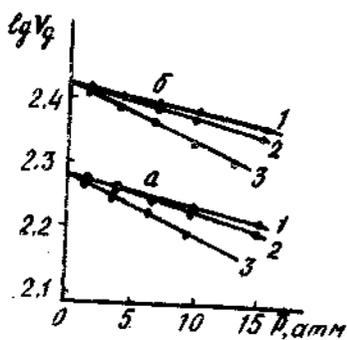


Рис.8. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема сорбатов от среднего давления в колонне с 30% дивинилфталата на хромсорбсе W .
 а - аргон, б - двуокись углерода. Температура 80°C

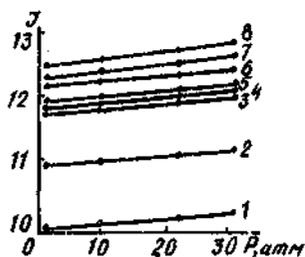


Рис.9. Зависимость линейного индекса удерживания ароматических углеводородов от среднего давления в колонке:
 1 - бензол, 2 - толуол, 3 - этилбензол,
 4 - п-ксилол, 5 - м-ксилол, 6 - изопропилбензол,
 7 - о-ксилол, 8 - н-пропилбензол. Неподвижная фаза - полиэтиленгликоль 400, газ-носитель - аргон, температура 80°C

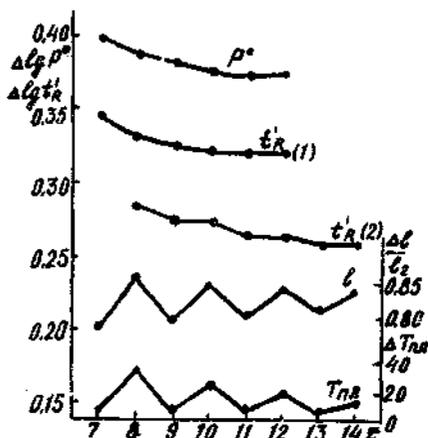


Рис.10. Графики, показывающие влияние четности числа углеродных атомов в молекулах на некоторые свойства нормальных парафинов. Линии, обозначенные P° , $T_{пл}$, $t_{R(1)}$ и $t_{R(2)}$, соответствуют гомологической разности соответственно логарифма давления насыщенного пара (при 80°C), температуры плавления, логарифма приведенного времени удерживания (при 80°C) на колонках с дибутиратом триэтилглицероля (1) и полиэтиленгликоля 400 (2). Линия l соответствует вкладу CH_2 -группы в расстояние между крайними углеродными атомами молекулы Δl , деленному на длину C-C-связи l_2

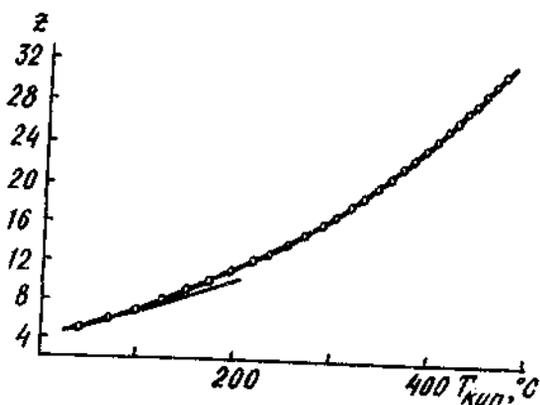


Рис. II. Зависимость между числом углеродных атомов z в молекуле нормального парафина и его температурой кипения

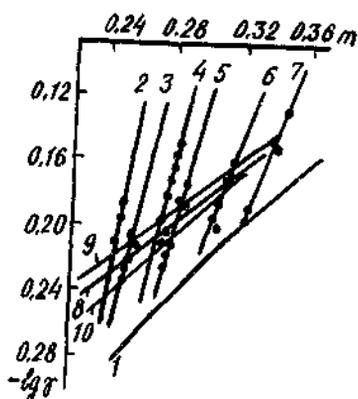


Рис. I2. Зависимость логарифма коэффициента активности углеводородов в растворе циклогексана от отношения молярных объемов сорбата и циклогексана:
 I - кривая, соответствующая уравнению (II0);
 2 - гексаны, 20°C; 3 - гексаны, 50°C; 4 - гептаны, 20°C; 5 - гептаны, 50°C; 6 - октаны, 50°C;
 7 - нонаны, 80°C; 8 - н-алканы, 50°C; 9 - 2-метилалканы, 50°C; 10 - 3-метилалканы, 50°C

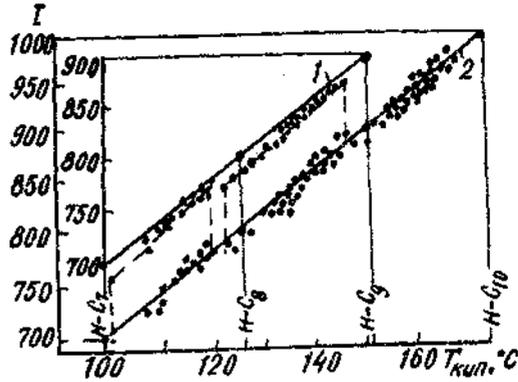


Рис.13. Зависимость индекса удерживания изомерных парафиновых углеводородов C_8-C_{10} на колонке со скваланом от температуры кипения. Температура колонки: 1 - $30^{\circ}C$; 2 - $100^{\circ}C$

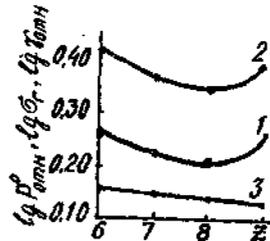


Рис.14. Зависимость отношений приведенных времен удерживания (1), давления насыщенного пара (2) и коэффициентов активности (3) соседних членов гомологического ряда n -алкилбензолов от числа углеродных атомов в молекуле. неподвижная фаза - полиэтиленгликоль 400, температура $80^{\circ}C$;

$$\begin{aligned}
 1 - \lg \sigma_1 &= \lg (t'_{kz} / t'_{kz}) \\
 2 - \lg P_{отн} &= \lg (P_z / P_{z+1}) \\
 3 - \lg \sigma_{отн} &= \lg (\sigma_{z+1} / \sigma_z)
 \end{aligned}$$

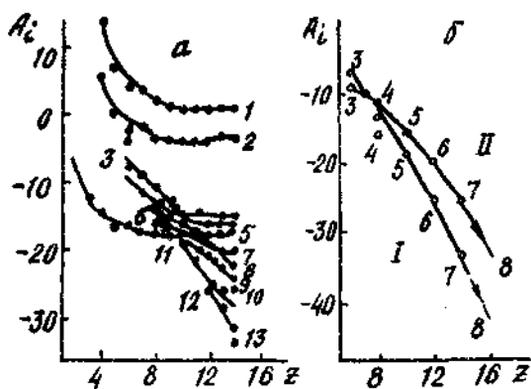


Рис.15. Зависимость значений инкремента A_i от числа углеродных атомов в молекулах для нормальных алкенов. Колонна со сваланом, 100°C :
 а: I - цис-алкены-2; 2-транс-алкены-2;
 3-цис-алкены-3; 4 -транс-алкены-3; 5-алкены-I;
 6-транс-алкены-4; 7 -транс-алкены-5; 8-цис-алкены-4; 9 - транс-алкены-6; 10 - транс-алкены-7; II - цис-алкены-5; 12 - цис-алкены-6; 13 - цис-алкены-7.
 б: I - цис-изомеры; II - транс-изомеры. Цифрами на кривых указано положение двойных связей

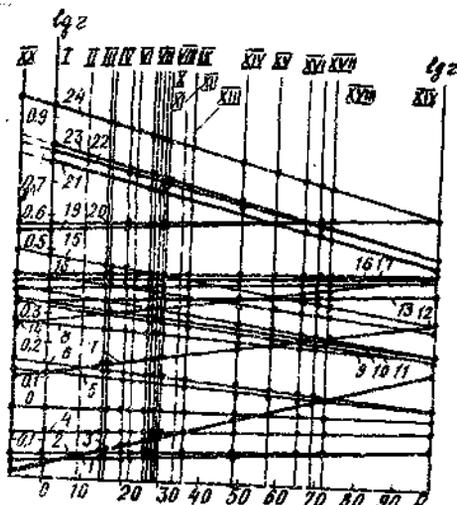


Рис. 16. Обобщенный график зависимости логарифма относительного удерживания углеводородов (стандарт-н-гексан) от условной хроматографической полярности неподвижной фазы:

I - 2,3-диметилбутан; 2 - 2-метилпентан;
 3 - циклопентан; 4 - 3-метилпентан; 5 - 2,2-диметилпентан; 6 - 2,4-диметилпентан;
 7 - метилциклопентан; 8 - 3,3-диметилпентан;
 9 - 2-метилгексан; 10 - 2,4-диметилгексан;
 11 - 3-метилгексан; 12 - 3-этилгексан; 13 - 1,1-диметилциклопентан; 14 - циклогексан;
 15 - н-гептан; 16 - цис-1,3-диметилциклопентан;
 17 - транс-1,3-диметилциклопентан; 18 - транс-1,2-диметилциклопентан; 19 - цис-1,2-диметилциклопентан; 20 - метилциклогексан;
 21 - 2-метилгептан; 22 - 3-метилгептан;
 23 - 2-этилгексан; 24 - нонан.

Неподвижные фазы: I - сквалан, 30°C; II - сквалан, 80°C; III - динонилфталат, 30°C; IV - трибутилфосфат, 30°C; V - динонилфталат, 50°C; VI - диоктилфталат, 30°C; VII - диоктилфталат или диэкозилфталат, 50°C; VIII - смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 54:46), 30°C; IX - динонилфталат, 70°C; X - смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 50,5:49,5), 30°C; XI - диоктилфталат, 70°C; XII - диоктилфталат, 90°C; XIII - смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 37:63); 30°C; XIV - смешанная фаза (сквалан + трикрезилфосфат, 37:63), 70°C; XV - трикрезилфосфат, 30°C; XVI - трикрезилфосфат, 50°C; XVII - трикрезилфосфат, 30°C; XVIII - трикрезилфосфат, 70°C; XIX - 9,9'-дициандигексульфид, 30°C; XX - н-октадецен-1, 30°C.

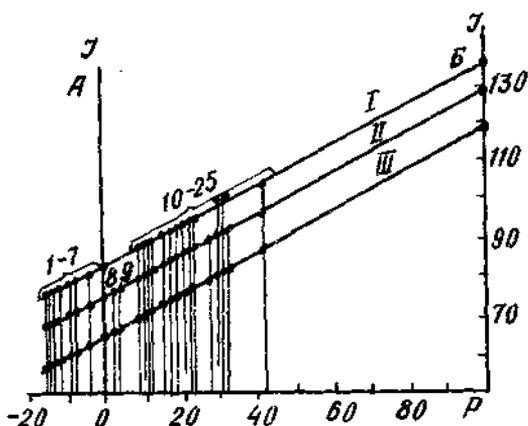


Рис.17. Зависимость линейных индексов удерживания бензола (I), толуола (II), этилбензола (III) от условной хроматографической полярности адсорбентов:

A - сивалан, 100°C; Б - 1,2,3-трисβ-диантокси) пропан, 100°C:

I- сажа ПМ-30В, 200°C; 2 - карбохром (образец № 17), 200°C; 3 - карбохром (образец № 16), 220°C; 4 - карбохром (образец № 18), 240°C; 5 - сажа ПМ-15, 160°C; 6 - сажа ПМ-15, модифицированная силиконом, 160°C; 7 - карбосил; 200°C; 8 - полимер А, 70°C; 9 - порепак Q-5, 200°C; II - полимер Б, 70°C; 12 - силохром С-120, 200°C; 13 - силохром С-80, 220°C; 14 - порепак Р-5, 180°C; 15 - порепак Р-5; 200°C; 16 - пальмитат холестерина 80°C; 17 - порепак Р-5, 220°C; 18 - полимер А + ПЭГ, 600°C; 19 - окись алюминия, 200°C; 20 - полимер Б + ПЭГ 600, 100°C; 21 - окись алюминия 200°C; 22 - гидроксидированный силохром С-80, 200°C; 23 - гидроксидированный силохром С-80, 240°C; 24 - полимер В + ПЭГ 1500, 120°C; 25 - полимер В + ПЭГ 1500, 120°C

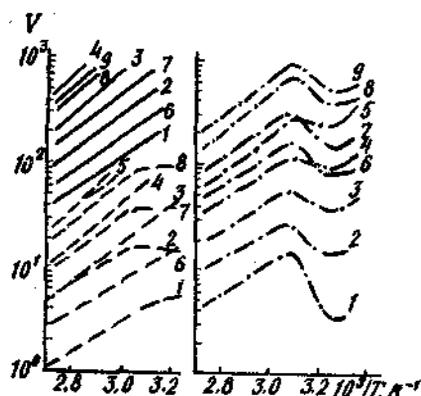
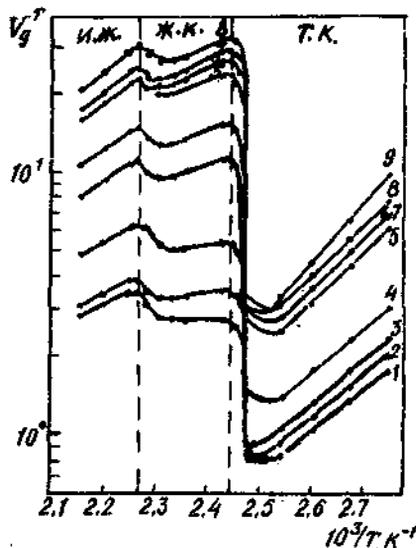


Рис.18. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема от температуры колонки со сиваланом (оплошные линии), полиэтиленгликолем (пунктирные) и их смесью в соотношении 1:4 (штрих-пунктирные):

1 - н-гексан; 2 - н-гептан; 3 - н-октан;
 4 - н-нонан; 5 - н-декан; 6 - бензол;
 7 - толуол; 8 - п-ксилол; 9 - о-ксилол



84

Рис.19. Зависимость удельного удерживаемого объема от обратной абсолютной температуры колонки с п, д-азооксифенатом; 1 - метилциклогексан; 2 - н-гептан; 3 - н-октан; 4 - толуол; 5 - этилбензол; 6 - м-ксилол; 7 - п-ксилол; 8 - о-ксилол; 9 - н-нонан.

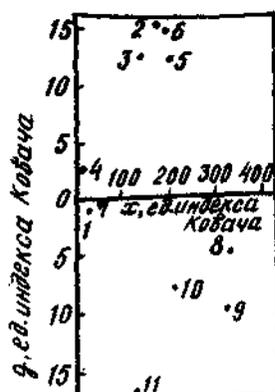


Рис.20. Расоение неподвижных фаз в координатах:
 фактор g - фактор полярности x :
 1 - силикаля; 2 - п,п'-метоксизаоксизбензол;
 3 - биварная фаза (п,п'-метоксизаоксизбензол + п,п'-дибутоксизаоксизбензол), температура 70°C ; 4 - п,п'-азоксифенетол, температура 100°C ; 5 - п,п'-азоксифенетол, температура 150°C ; 6 - п,п'-азоксифенетол, температура 140°C ; 7 - апмазон \mathcal{L} ; 8 - ПЭГ-4000; 9 - реоплакс-400; 10 - кинон-50НВ-2000; 11 - биварная фаза (динонил-фталат + бектон-34)

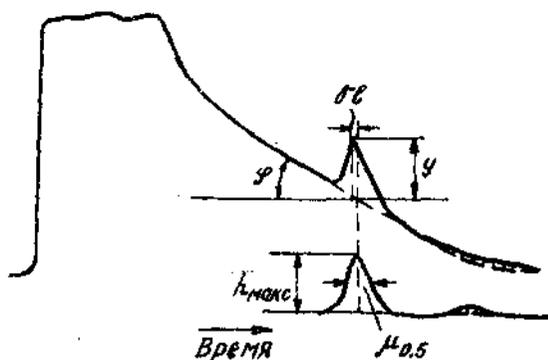


Рис.21. Хроматограмма примесей, элюируемых после матричного вещества

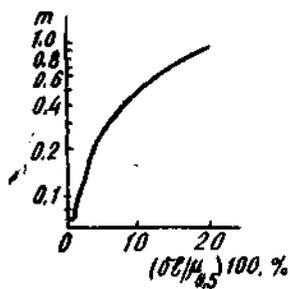


Рис.22. График для определения сдвига максимума пика примеси

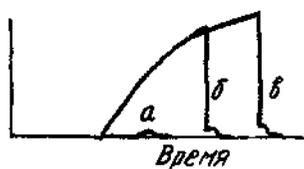


Рис.23. Совмещенные хроматограммы 0,02 см³ о-ксилола (а), 5 см³ (б) и 10 см³ (в) м-ксилола с 0,5% примеси о-ксилола. Колонка с 25% полиэтиленгликольацетилята на сферохроме, длина 6,4, внутренний диаметр 14 мм. Температура 90⁰С

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
§ 1. Методы оценки хромаатографического удерживания	5
§ 2. Термодинамическая интерпретация и температурная зависимость величины удерживания	24
§ 3. Точность и воспроизводимость определения величин удерживания	31
§ 4. Связь удерживания сорбатов со строением их молекул и физико-химическими свойствами	41
§ 5. Влияние природы неподвижной фазы на удерживание сорбатов	57
§ 6. Особенности хромаатографического удерживания примесей	62
Литература	66
Приложение	75

Мерк Соломонович Вигдергауз

**КАЧЕСТВЕННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Редактор	Н.А.Сидоренко
Техн. редактор	И.С.Колышева
Корректор	Т.И.Щелокова

Подписано в печать 14.08.87. БО 10130. формат 60x84/16.
Печать оперативная. Бумага оберточная белая. Объем 5,5 п.л.,
5 уч.-изд.л. Тираж 200 экз. Цена 20 коп. Темплан 1987 г.,
поз. 1773. Заказ № 6953.

Куйбышевский государственный университет,
443011. Куйбышев, ул. ак. Павлова, 1.
Куйбышевское полиграфическое объединение,
443099, Куйбышев, ул. Венцева, 60.