

9. Степанченко В.Е. // Журн. аналит. химии. 1982, 37, 12. С. 2230.
10. Езрец В.А., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1976, 31, 10. С. 2013.
11. Вигдергауз М.С., Буланова А.В. // Журн. аналит. химии. 1988, 43, 1. С. 10.
12. Буланова А.В., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1988, 43, 8. С. 1447.
13. Буланова А.В., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1988, 43. С. 1177.
14. McReynolds W.O. // J. Chromatogr. Sci., 1970, 8, 12. P. 686.

*Е.В.РЕВИНСКАЯ, А.Л.ЛОБАЧЕВ, И.В.ЛОБАЧЕВА\**  
*Самарский государственный университет*

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Ранее нами [1] подробно описано устройство и принцип работы многоколоночной хроматографической системы – идентифицирующего модуля. Использование величин относительного удерживания для идентификации возможно путем:

1. Создания базы данных по удерживанию на основе экспериментально определенных значений  $\rho$ . Для этого необходимо иметь все возможные компоненты анализируемой смеси в чистом виде, смесь заведомо известно состава, либо воспользоваться способом, описанным в [2].

2. Использования колоссального массива данных по хроматографическому удерживанию (абсолютные, относительные, интерполяционные величины удерживания), содержащегося в работах [3-7], а также разнообразных корреляций.

В связи с явной предпочтительностью второго варианта несомненный интерес представляла попытка связать величину  $\rho$  с какой-либо из величин хроматографического удерживания, что позволило бы использовать для расчета  $\rho$  многочисленные литературные данные. Проведенный анализ данных по удерживанию показал, что наиболее четко прослеживается связь между экспериментально определенными величинами  $\rho$  и литературными данными, содержащими величины удельного удерживаемого объема  $V_g$  и индексы удерживания  $I$  [3]. Как видно из рис. 1, 2, для гомологов совокупность отношений удельного удерживаемого объема, определенного на од-

---

\* © Ревинская Е.В., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., 1999

ной неподвижной фазе к сумме удельных удерживаемых объемов, определенных на фазах, «входящих» в состав идентифицирующего модуля ( $\Delta F_g$ ), в целом соответствует  $\Delta\rho$  (рис. 1-2):

$$\rho \cong F_g \cong V_{g_i} / \sum V_{g_i}, \quad (1)$$

где  $V_{g_i}$  - удельный удерживаемый объем компонента на  $i$ -й колонке (фазе);  $n$  - число используемых неподвижных фаз, «входящих» в состав модуля.

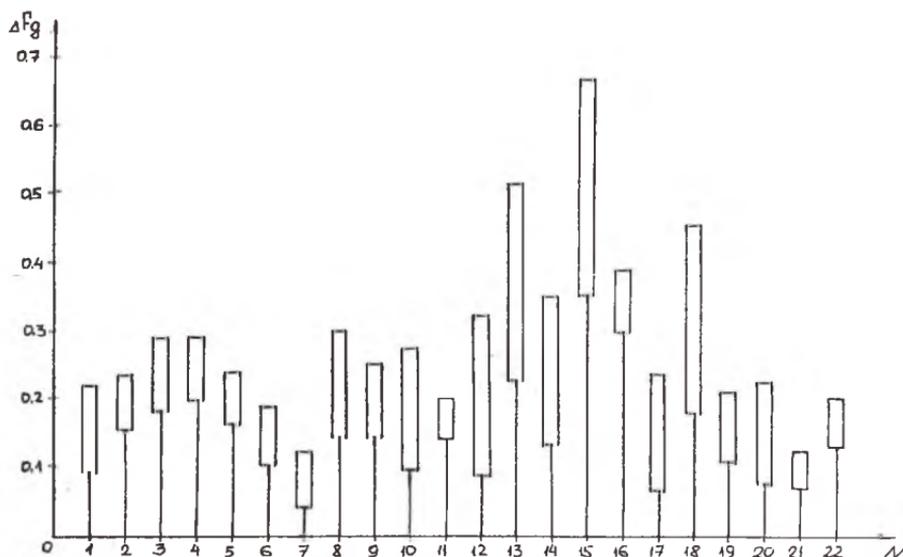


Рис. 1. Хроматографический спектр для групповой идентификации НФ-Апиезон-Л: 1 – н-алканола, 2 – изоалканола, 3 – втор-алканола, 4 – трет-алканола, 5 – циклоалканола, 6 – алкенола, 7 – алкинола, 8 – альдегида, 9 – непредельные альдегида, 10 – кетона, 11 – циклокетона, дикетона, непредельные кетона, 12 – сложные эфира, 13 – простые эфира, 14 – гетероциклические соединения, 15 – н-алкана, 16 – арена, 17 – хлорзамещенные углеводорода, 18 – ацетала, 19 – оксиспирта, 20 – осиефира, 21 – гидроксикетона, 22 – оксикетона, оксиальдегида.

Данные обозначения соответствуют всем рисункам.

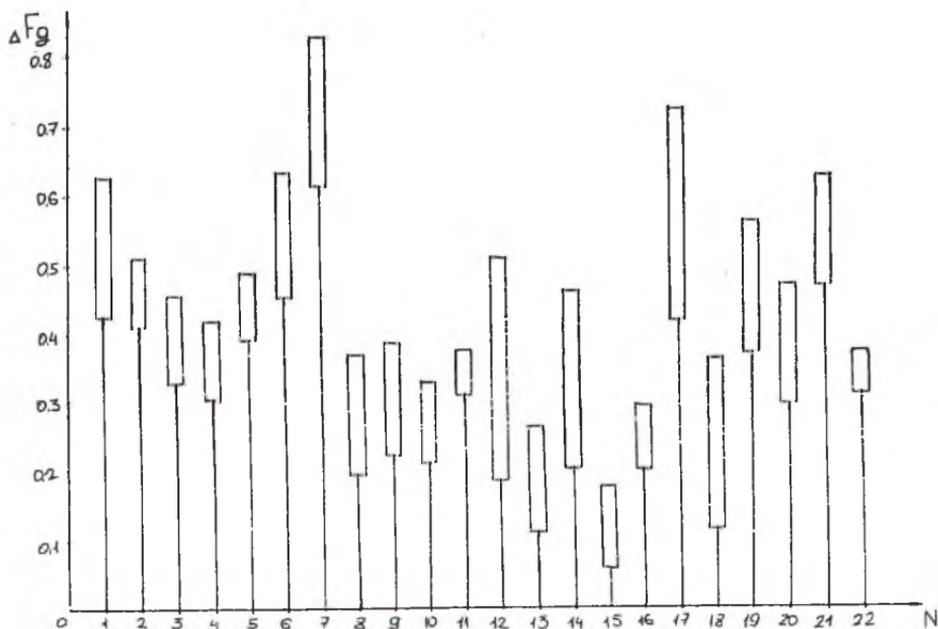


Рис. 2. Хроматографический спектр для групповой идентификации НФ - ПЭГ-20М

Известно, что зависимость  $\lg t'_R = a + vI$ , где  $a$  и  $v$  - константы, носит линейный характер для  $n$ -парафинов. Находя из графика зависимости  $\lg t'_R - z$  величины констант  $a$  и  $v$  для гомологического ряда на каждой из неподвижных фаз, используемых в модуле, можно рассчитать  $t'_R$  любого сорбата по формуле:

$$t'_{R(\text{рас.})} = 10^{(a + vI)}. \quad (2)$$

Затем по найденным значениям  $t'_R$  сорбатов рассчитывали величину  $F_I$  по формуле:

$$F_I = t'_{R(\text{рас.})} / \sum t'_{R(\text{рас.})}. \quad (3)$$

Нами были определены величины  $F_I$  и  $F_g$  (рис. 3, 4) для широкого круга сорбатов (табл. 1). Использование графического представления величин  $F_g$  и  $F_I$  позволяет, таким образом, проводить групповую идентификацию.

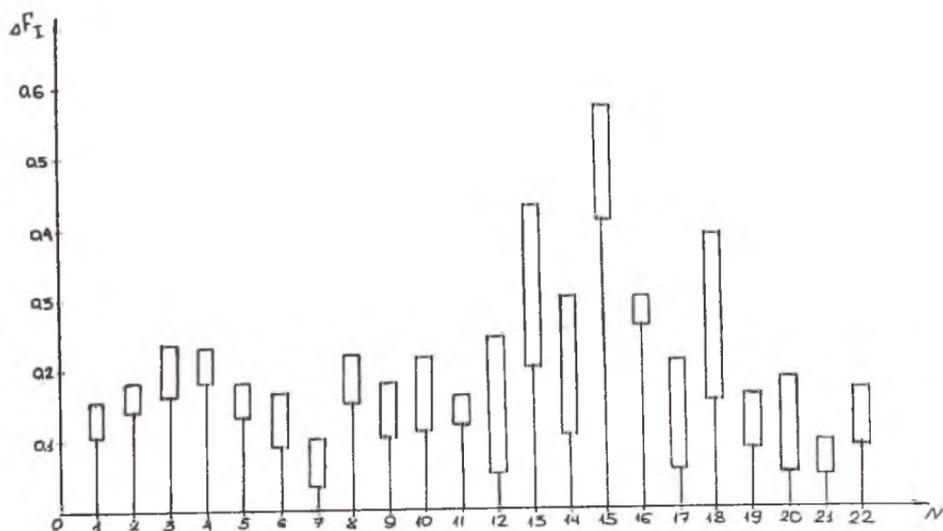


Рис. 3. Хроматографический спектр для групповой идентификации НФ - Алиэзон-Л

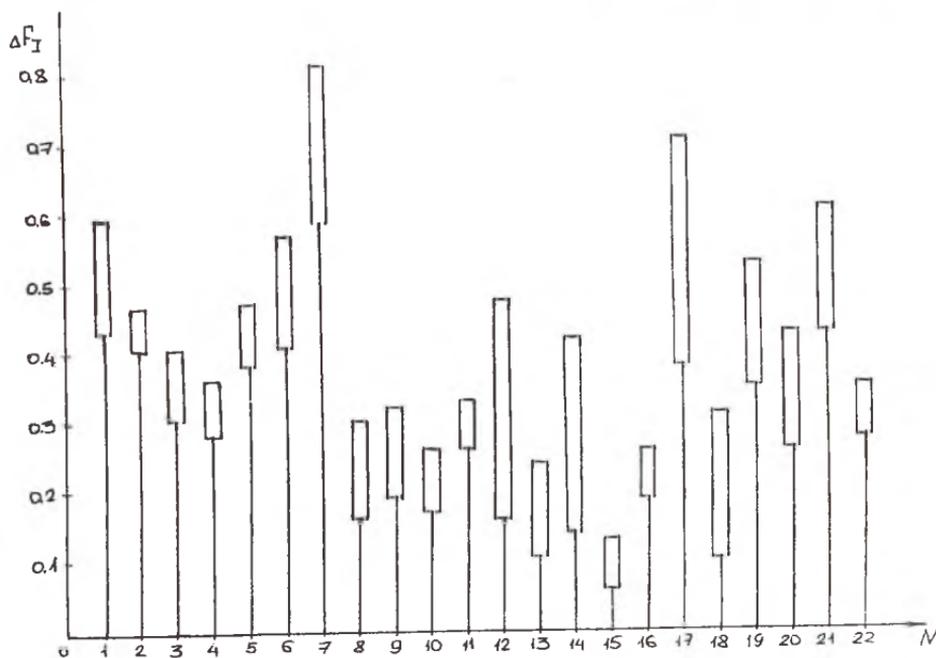


Рис. 4 Хроматографический спектр для групповой идентификации НФ - ПЭГ-20М

Значения относительного удерживания  $\rho$ , определенные экспериментально, и результаты расчета  $F_I$  и  $F_g$  для четырехлопного модуля состава: 1-ПЭГ-20М, 2-пентафениловый эфир (5Ф4Э),

3-QF-1, 4-Apiezon L,  $T_{\text{кол}}=120^\circ\text{C}$ ,  $\rho = t'_{RI} / \Sigma t'_{RI}$ ,  $n=4$ ,  $F_I = t'_{RI}(\text{рас.}) / \Sigma t'_{RI}(\text{рас.})$ ,  $F_g = Vg_i / \Sigma Vg_i$

№ п/п	Сорбаты	ПЭГ-20М			QF-1			5Ф4Э			Apiezon L		
		$\rho$	$F_g$	$F_I$	$\rho$	$F_g$	$F_I$	$\rho$	$F_g$	$F_I$	$\rho$	$F_g$	$F_I$
1	Пропанол	0.580	0.546	0.493	0.090	0.102	0.138	0.210	0.215	0.241	0.120	0.137	0.129
2	Бутанол	0.520	0.515	0.475	0.093	0.097	0.131	0.240	0.232	0.260	0.140	0.155	0.134
3	Пентанол	0.480	0.485	0.461	0.084	0.092	0.124	0.260	0.250	0.275	0.160	0.173	0.140
4	Гексанол	0.440	0.465	0.452	0.084	0.082	0.113	0.290	0.262	0.288	0.180	0.190	0.147
5	Гептанол	0.420	0.441	0.435	0.081	0.076	0.105	0.300	0.277	0.307	0.190	0.206	0.152
6	Октанол	0.390	0.424	0.428	0.081	0.069	0.092	0.320	0.287	0.321	0.210	0.220	0.154
7	Гексан	0.094	0.116	0.103	0.150	0.127	0.166	0.270	0.225	0.252	0.470	0.533	0.479
8	Октан	0.086	0.099	0.091	0.120	0.095	0.134	0.270	0.227	0.267	0.510	0.580	0.508
9	Декан	0.054	0.085	0.079	0.097	0.070	0.106	0.290	0.230	0.281	0.560	0.614	0.534
10	Бензол	0.170	0.290	0.257	0.130	0.100	0.135	0.420	0.306	0.346	0.280	0.304	0.262
11	Толуол	0.130	0.253	0.230	0.110	0.097	0.135	0.440	0.313	0.355	0.310	0.336	0.280
12	о-Ксилол	0.110	0.240	0.223	0.120	0.087	0.123	0.450	0.332	0.384	0.300	0.342	0.270
13	м-Ксилол	0.098	0.235	0.218	0.130	0.084	0.118	0.450	0.333	0.383	0.320	0.348	0.280
14	п-Ксилол	0.110	0.234	0.216	0.120	0.085	0.120	0.450	0.328	0.378	0.320	0.353	0.286
15	Этилбензол	0.110	0.234	0.216	0.120	0.089	0.125	0.460	0.333	0.379	0.310	0.343	0.279

Величины  $F_g$  были рассчитаны также для модуля, содержащего следующие неподвижные фазы: полиэтиленгликоль-1540, трикрезилфосфат, SE-30, неопентилгликольадипинат, диоктилфталат. Были исследованы классы соединений: n-парафины, спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, ароматические углеводороды (табл. 2).

Таблица 2

**Значения относительного удерживания  $F_g$  при  $T_{\text{кол}}=120^{\circ}\text{C}$  для неподвижных фаз: 1-ПЭГ-1540, 2-неопентилгликольадипинат (НПГА), 3-трикрезилфосфат, 4-диоктилфталат, 5-SE-30**

Сорбаты	Неподвижные фазы				
	ПЭГ-1540	НПГА	Трикрезил фосфат	Диоктил-фталат	SE-30
Метанол	0.385	0.229	0.191	0.130	0.064
Этанол	0.338	0.228	0.205	0.155	0.074
Пропанол	0.307	0.225	0.216	0.173	0.079
Изопропанол	0.288	0.227	0.214	0.180	0.091
Бутанол	0.283	0.216	0.229	0.192	0.080
Изобутанол	0.278	0.217	0.225	0.195	0.084
Вторбутанол	0.256	0.220	0.225	0.206	0.091
Третбутанол	0.237	0.231	0.214	0.211	0.108
Пентанол	0.263	0.209	0.238	0.209	0.080
Изопентанол	0.262	0.209	0.236	0.210	0.083
Ацетальдегид	0.260	0.229	0.229	0.184	0.099
Пропиональдегид	0.223	0.214	0.232	0.221	0.110
Бутиральдегид	0.193	0.205	0.243	0.243	0.116
Изобутиральдегид	0.186	0.202	0.237	0.248	0.128
Ацетон	0.228	0.224	0.234	0.212	0.102
2-Бутанон	0.202	0.211	0.243	0.236	0.108
2-Пентанон	0.180	0.201	0.250	0.256	0.113
3-Пентанон	0.176	0.197	0.254	0.258	0.116

С целью расширения базы данных по хроматографическому удерживанию, используемой при работе с идентифицирующим модулем, экспериментальные данные могут быть, таким образом, дополнены расчетными. Массив данных по определенным нами характеристикам удерживания содержит численные значения  $\rho$  для 280 веществ различных классов на 10 неподвижных фазах.

Следует подчеркнуть, что величина  $\rho$  (определенная на идентифицирующем модуле), как основа для идентификации, имеет ряд существенных преимуществ по сравнению, например, с индексами Ковача:

- получение достаточной информации для надежной идентификации за один цикл хроматографирования;
- отпадает необходимость введения в анализируемую смесь дополнительно двух веществ-стандартов;
- существенно сокращается время анализа за счет того, что процедура идентификации сводится к определению времени удерживания компонента и элементарным арифметическим действиям;
- простота расчета и аппаратурного оформления;
- возможность проведения одновременной групповой и индивидуальной идентификации.

### *Библиографический список*

1. Вигдергауз М.С., Ревинская Е.В., Лобачев А.Л. и др. // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 1995. № 1.С. 35-42.
2. Лобачев А.Л. Получение и представление многомерной хроматографической информации: Дис. д-ра хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1996. 247 с.
3. Mc.Reynolds W.O. Gas Chromatographie Retention Data. Evanston Dreston Technical Absrachts. Co., 1966. 335 p.
4. Rohrschneider I. // J.Chromatogr. 1969. V. 39. № 4. P. 383-397.
5. Golovnya R.V., Garbuzov V.G. // Chromatographia. 1975. V. 8. P. 265.
6. Asher J.R., Haken J.K.//J.Chromatogr. 1974. V. 101. P. 103.
7. Asher J.R., Haken J.K.//J.Chromatogr. 1975. V. 111. P. 171.

*С.В.АВДЕЕВ, Ю.И.АРУТЮНОВ, С.Ю.КУДРЯШОВ, Л.А.ОНУЧАК\**  
*Самарский государственный университет*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА И ДЕТЕКТОРА ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ НЕИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ**

Одной из проблем количественного анализа сложных смесей, содержащих неидентифицированные компоненты, является необходимость их предварительной идентификации с последующим использованием известных коэффициентов чувствительности детектора. Обычно их определяют путём

---

\* © Авдеев С.В., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., 1999