

## **КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОСТАВНЫХ КОЛОНОК, РАБОТАЮЩИХ В РЕЖИМЕ ГРАДИЕНТНОЙ БАРОХРОМАТОГРАФИИ**

Применен метод градиентной барохроматографии на составных колонках, позволяющий плавно изменять селективность системы и на основании данных, полученных в одном цикле анализа, проводить идентификацию компонентов сложных смесей. Рассмотрена возможность автоматической идентификации на основе хроматографических спектров.

Качественный анализ сложных смесей методом газовой хроматографии связан с рядом трудностей, обусловленных объективными причинами. В первую очередь это возможное большое количество компонентов исследуемой смеси, достигающее иногда нескольких тысяч [1], присутствие в смеси веществ с близкими физико-химическими свойствами и в широком диапазоне концентраций. Наличие в анализируемом объекте веществ различной химической природы дополнительно усложняет задачу идентификации. Полное разделение таких смесей не всегда возможно даже на капиллярных колонках с большим числом теоретических тарелок. Если колонка высокоэффективна и на ней полностью разделяется многокомпонентная смесь, то полученная информация не всегда может служить основанием для однозначной идентификации компонентов.

Для увеличения достоверности качественного газохроматографического анализа, как показано в [2], необходимо иметь данные по удерживанию смеси на фазах различной полярности или на системах с изменяющейся селективностью [3].

В литературе существуют работы, в которых авторы используют для качественного анализа данные по удерживанию веществ на колонках с тремя или четырьмя неподвижными фазами различной полярности, при этом идентификация осуществляется либо графическими методами [4, 5], либо с учетом постоянства разности значений индексов удерживания гомологов на фазах различной полярности [6, 7], или с использованием статистических

---

\* © Каледина Е.А., Буланова А.В., Ларионов О.Г., 1999

методов [8, 9]. Однако существенными недостатками использования для качественного анализа нескольких колонок являются, во-первых, их замена во время анализа, во-вторых, необходимость поддержания идентичного рабочего режима. Поэтому более подходящими для этих целей являются хроматографические системы с изменяющейся селективностью, позволяющие получать в одном цикле анализа данные по удерживанию веществ на сорбентах различной полярности. К таким системам относятся составные колонки, работающие в режиме барохроматографии.

Метод был предложен в [2] и развит в работах [3, 11, 12]. На рис. 1 представлена схема такой составной колонки. Последовательное изменение отношения давлений между секциями составной хроматографической колонки, осуществляемое с помощью вентиля, позволяет, как показано в [10], плавно регулировать ее селективность. Таким образом, получают серию хроматограмм, с помощью которой формируют так называемые хроматографические спектры, используемые в качественном газохроматографическом анализе для идентификации. Диапазон селективности такой системы находится в пределах хроматографических свойств индивидуальных неподвижных фаз. Преимущество использования хроматографических систем с изменяющейся селективностью заключается ещё и в том, что при работе с ними можно проследить «путь» пика анализируемого сорбата на полученной серии хроматограмм и установить взаимно однозначное соответствие между пиками даже при изменении порядка элюирования компонентов анализируемой смеси.

Очень важно при использовании таких систем иметь возможность предсказывать их хроматографические свойства, что позволит оптимизировать процессы разделения и идентификации.

В работе [11] предложено уравнение для расчета удерживания составными колонками, а в [12] показано, что оно с некоторыми поправками применимо и для составных колонок, работающих в режиме барохроматографии, т.е. с резким перепадом давления между секциями. Уравнение имеет вид

$$I = I_1 + X_{эфф2}(I_2 - I_1) / (1 - B(1 - X_{эфф2})), \quad (1)$$

где  $X_{эфф2}$  - эффективная массовая доля, количественно характеризующая состав бинарного сорбента при изменении соотношения средних давлений газа-носителя в секциях,  $I_1$ - индекс удерживания на стандартной неподвижной фазе (в работе в качестве таковой принята Апиэзон-L),  $I_2$ - индекс удерживания на полярной неподвижной фазе,  $B$  - коэффициент корреляции.

Целью данной работы явилось исследование возможностей использования уравнения (1) в качестве математической основы алгоритма идентификации.

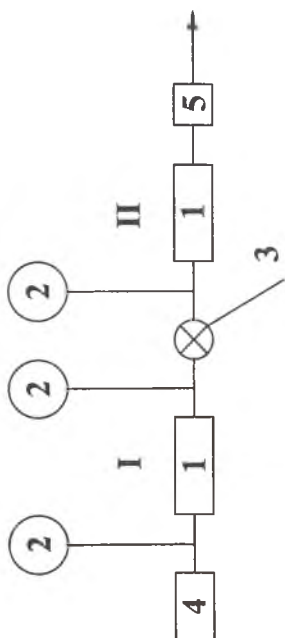


Рис. 1. Схема составной колонки, работающей в режиме барохроматографии: 1 – составная колонка, содержащая секции I и II; 2 – манометры; 3 – вентиль тонкой регулировки; 4 – испарительная камера; 5 – детектор

### Экспериментальная часть

Для проверки уравнения (1) в качестве математической основы алгоритма идентификации получали данные по удерживанию веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений. Эксперименты проводили на хроматографе ЛХМ-80 М6 с детектором по теплопроводности. Секциями составной колонки служили стальные трубки (1 м × 3 мм).

Были выполнены 5 серий опытов на пяти составных колонках. Одна из секций (1) всегда содержала выбранную нами в качестве стандартной неполярной неподвижной фазы Апиэзон-Л, а вторая (2) – неподвижные фазы различной полярности: ПЭГ-20М, ПЭГ-600, Гипроз SP-80, Диглицерин, OV-275. Неподвижные фазы были нанесены на Хроматон N-AW в количестве 20% от массы твердого носителя. Сорбатами служили n-парафины,

спирты нормального и изостроения, кетоны, альдегиды, эфиры, циклические углеводороды.

Из экспериментальных данных рассчитывали значения индексов удерживания. Хроматографические свойства системы при различных перепадах давления характеризовали эффективной массовой долей  $X_{эфф2}$  [13], которую рассчитывали как отношение произведения массовых долей индивидуальных неподвижных фаз, содержащихся в секциях составной колонки и средних давлений в них

$$X_{эфф2} = X_2 P_2 / (X_1 P_1 + X_2 P_2),$$

где  $X_1$  и  $X_2$  – массовые доли неподвижных фаз в секциях 1 и 2,  $P_1$  и  $P_2$  – соответствующие средние давления в них.

$X_i$  рассчитывали по формуле:

$$X_i = g_i / \sum g_i,$$

где  $g_i$  – масса неподвижной фазы в  $i$ -й секции колонки.

Таблица

**Значения факторов полярности, полученные на составной колонке Апиэзон-L – Диглицерин, работающей в режиме градиентной барохроматографии, и соответствующие им индивидуальные полярные фазы, T=393 К**

$X_{эфф2}$	Факторы полярности					Неподвижные фазы [15]
	x	y	z	u	s	
0.1	66	166	107	178	118	Динонилсебацат
0.2	97	194	157	246	174	Бутилоктилфталат
0.3	132	297	180	275	235	Ucon LB-1715
0.4	168	366	227	350	308	Polytergent J-300
0.5	202	395	251	395	344	Emulphor ON-870
0.6	234	425	312	462	438	Неопентилглицольадипинат
0.7	269	446	328	493	481	Циклогександиметанолсукцинат
0.8	308	520	470	669	528	XF-1150 (цианоэтил 50%)
0.9	335	553	449	652	543	Сорбита гексаацетат

Селективность хроматографической системы при различных перепадах давления характеризовали факторами полярности Мак-Рейнольдса, значения которых представлены в таблице. Здесь же приведены названия индивидуальных неподвижных фаз, хроматографические свойства которых характеризуются этими наборами факторов полярности [14].

## Обсуждение результатов

На основе литературных данных по удерживанию исследуемых сорбатов неподвижными фазами, представленными в таблице, и на Апиезоне-L проводили расчет индексов удерживания по уравнению (1). Затем расчетные данные сравнивали с экспериментальными. На рис. 2 и 3 представлены графические зависимости индексов удерживания от эффективного массового состава бинарного сорбента, полученные с использованием барохроматографической системы Апиезон-L – Диглицерин и Апиезон-L – ПЭГ-20М, рассчитанные на основе литературных и экспериментальных данных. Нетрудно видеть, что сходимость экспериментальных и расчетных значений хорошая. Подобные зависимости получены для 200 веществ различных классов на 5 составных колонках, работающих в режиме барохроматографии. Таким образом очевидно, что уравнение (1) может служить математической основой для идентификации веществ. Подтверждением этому служит эксперимент по разделению модельной смеси, состоящей из веществ, принадлежащих к четырем различным классам органических соединений (гептанол, гексанол, изопентилацетат, 2,3-диметил-2-бутанол, 2-пентанол, этилпропионат, ацетон). На рис. 4 представлена зависимость удерживания этих веществ от эффективной массовой доли.

Из рисунка видно, что смесь не разделяется полностью на индивидуальных фазах и частично разделяется на промежуточных полярностях. Но в интервале  $X_{эфф2}=0.35-0.8$  смесь разделяется полностью. Для осуществления качественного анализа построен алгоритм с использованием уравнения (1) и создана программа автоматической идентификации компонентов сложной смеси. Программа предполагает использование банка данных, содержащего на данный момент информацию по удерживанию 200 веществ на пяти составных колонках, а также справочные данные о молекулярной массе, количестве атомов углерода в молекуле, температуре кипения сорбатов.

Интервал поиска при идентификации задали в 5 единиц индексов Ковача. И если количество совпадений экспериментальных данных с данными, хранящимися в банке, выразить в процентах, то результаты идентификации модельной смеси можно представить следующим образом: гептанол –100%, гексанол -100%, изопентилацетат -100%, 2,3-диметил-2-бутанол -98%, 2-пентанол -100%, этилпропионат -100%, ацетон -100%.

Это, безусловно, говорит о том, что предлагаемый алгоритм вполне пригоден для качественного анализа с использованием составных колонок, работающих в режиме барохроматографии.

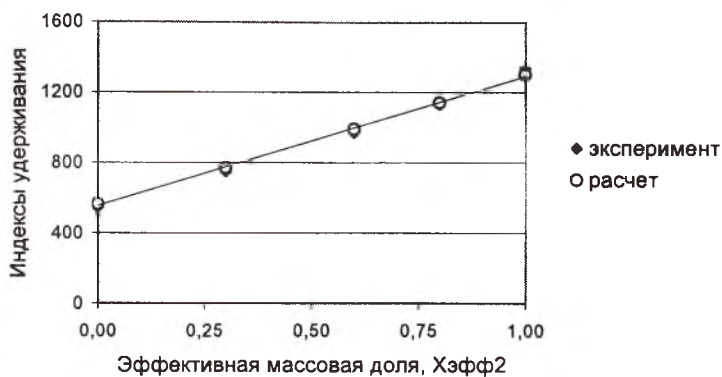


Рис. 2. Зависимость индексов удерживания от  $X_{эфф2}$  втор-бутанола на системе Апиэзон L – Диглицерин,  $T=393\text{ K}$

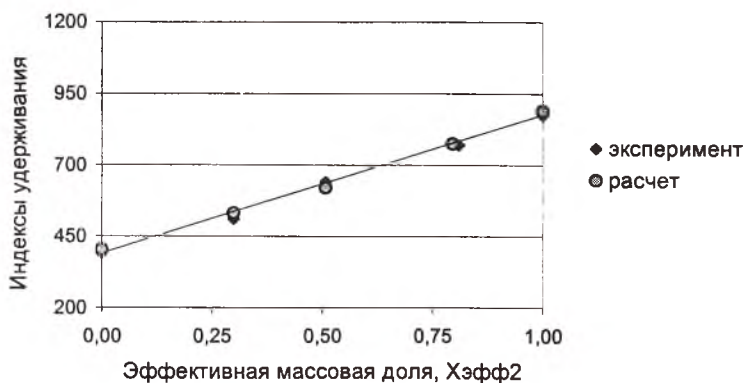


Рис. 3. Зависимость индексов удерживания от  $X_{эфф2}$  этанола на системе Апиэзон L – ПЭГ-20М,  $T=393\text{ K}$

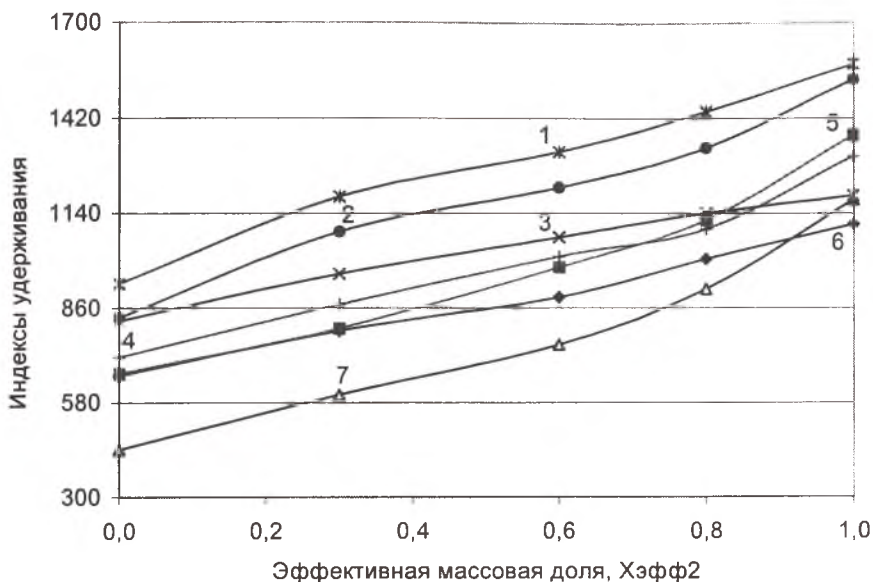


Рис. 4. Зависимость индексов удерживания компонентов модельной смеси от  $X_{эфф2}$ . Неподвижные фазы: Апиезон L – Диглицерин,  $T=393$  К; 1 - гептанол, 2 - гексанол, 3 - изопентилацетат, 4 - 2,3-диметил-2-бутанол, 5 - 2-пентанол, 6 - этилпропионат, 7 - ацетон

### Библиографический список

1. Rakshieva N.R., Wicar S., Novak J. // J.Chromatogr. 1974, 91. P. 59.
2. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.В. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 243 с.
3. Буланова А.В., Безрукова О.Н. // Изв. Акад. Наук. 1996, 12. С. 2941.
4. Сидоров Р.И., Хвостикова А.А., Вахруглева Г.И. // Журн. аналит. химии, 1973, 28, 1. С. 159.
5. Березкин В.Г., Вальравен Д.Д. // Журн. аналит. химии. 1971, 26, 9. С. 1442.
6. Журавлева И.Л., Головня Р.В., Теренина А.В. // Журн. аналит. химии. 1981, 36, 4. С. 742.
7. Журавлева И.Л., Головня Р.В., Теренина А.В. // Журн. аналит. химии. 1981, 36, 5. С. 968.
8. Степанченко В.Е. // Журн. аналит. химии. 1980, 35, 3. С. 582.

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