

УДК 539.541 539.543

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ НЕИЗВЕСТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ<sup>1</sup>**© 2005 Ю.И. Арутюнов, С.Ю. Кудряшов, Л.А. Онучак, И.А. Платонов<sup>2</sup>

Предложены новые методы качественного и количественного анализа сложных смесей, основанные на использовании комплексной газохроматографической информации, включающей индексы удерживания исследуемых веществ, индексы молекулярной массы, температуры кипения и чувствительности детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора, а также значения молекулярной массы, температуры кипения и относительных коэффициентов чувствительности применяемых детекторов для анализируемых компонентов.

**Введение**

Традиционные задачи качественного и количественного анализа в газовой хроматографии в последнее время формулируют как задачи "подтверждающего" анализа, когда исследуют заранее известные или предполагаемые вещества известного происхождения и "разведочного" анализа смеси веществ неизвестного происхождения [1]. Идентификацию компонентов сложных смесей осуществляют с применением различных методов [2, 3]. Наиболее широко в газохроматографической практике используются многоэлементные спектры удерживания, основанные на логарифмических индексах Ковача [4]. Однако их получение требует многократного хроматографирования анализируемой пробы на колонках с неподвижными фазами различной полярности. При этом проблематичными являются обеспечение полного разделения компонентов смеси на всех колонках и установление взаимно однозначного соответствия между пиками на полученных хроматограммах [5]. Для устранения этих осложнений при формировании спектральной информации М.С. Вигдергаузом предложено использовать колонки с последовательно изменяющейся селективностью или схемы с переключе-

<sup>1</sup>Представлена доктором химических наук профессором П.П. Пурыгиным.

<sup>2</sup>Арутюнов Юрий Иванович, Кудряшов Станислав Юрьевич (kstasu@mail.ru), Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Платонов Игорь Артемьевич (pia@ssu.samara.ru), кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

чением колонок [2, 5]. Различные варианты многоколоночного разделения рассмотрены также в работе [6].

Основным недостатком многоколоночных методов разделения для получения хроматографических спектров являются ухудшение эффективности хроматографической системы и воспроизводимости результатов анализа, обусловленное наличием дополнительных коммутирующих устройств; понижение точности измерения хроматографических сигналов, связанное с недостаточной стабильностью поддержания от анализа к анализу заданных параметров, например, среднего давления и объемной скорости газа-носителя в колонке; значительное усложнение аппаратуры и увеличение трудоемкости проведения анализов.

В связи с этим возможность расширения газохроматографической информации получения многоэлементных спектров удерживания и чувствительности из одного цикла хроматографирования является весьма актуальной. В работе [7] М.С. Вигдергауз предложил методику одновременно качественного и количественного анализа с помощью совмещенных графиков зависимости относительного удерживания и относительной мольной чувствительности детектора по теплопроводности для исследуемых компонентов. Позднее при разработке концепции универсальной системы химического анализа [8, 9] он показал целесообразность использования в качестве дополнительной информации относительного коэффициента чувствительности двух наиболее распространенных в хроматографической практике детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного детектора (ПИД). В работе [10] рассмотрена возможность представления информации в интерполяционной форме в виде индексов не только хроматографического удерживания, но также и характеристик чувствительности различных детекторов и любых других физико-химических свойств исследуемых веществ.

Однако используемые в газохроматографическом анализе методы и аппаратура не реализуют в полной мере всех возможностей газовой хроматографии.

Известные мультidetекторные методы газохроматографического анализа решают отдельные, частные задачи и содержат, как правило, специальные селективные детекторы для исследования узкого круга органических веществ. Информация о качественном и количественном составе пробы рассматривается в большинстве случаев независимо при решении конкретно поставленной задачи.

Оптимальным, на наш взгляд, является систематизация всей получаемой хроматографической информации, включающей как совокупные характеристики сорбируемости исследуемых веществ, так и величины чувствительности различных детектирующих устройств к этим веществам относительно стандартного вещества (бензола). Использование такой комплексной газохроматографической информации позволило разработать новые методы определения молекулярной массы и температуры кипения

неизвестных компонентов сложных смесей из одного цикла газохроматографического анализа с помощью индексов удерживания исследуемых соединений на колонке с неполярной неподвижной фазой и индексов чувствительности детекторов ДТП и ПИД к этим соединениям [11–14].

Возможность получения по результатам однократного хроматографирования исследуемой пробы дополнительной информации о молекулярной массе и температуре кипения неизвестных компонентов создает реальную основу для разработки принципиально новых методов качественного газохроматографического анализа, которые существенно отличаются от известных. Так, например, они позволяют:

1) проводить идентификацию без формирования справочных массивов по удерживанию индивидуальных сорбатов различными неподвижными фазами. Исследуемые вещества идентифицируются только на основании значений молекулярной массы, температуры кипения и при необходимости с использованием характерных для гомологических рядов и классов соединений значений разности индексов удерживания на колонках с различными полярными фазами;

2) определять суммарное содержание в смеси неподеленных компонентов, а также их суммарные физико-химические свойства, включая молекулярную массу и температуру кипения;

3) рассчитывать количественное содержание в смеси неизвестных или неоднозначно идентифицированных веществ.

Следует заметить, что некоторые задачи, выполняемые предложенными методами, включая определение температуры кипения неизвестных компонентов пробы, а также возможность расшифровки неподеленных на хроматограмме пиков, не могут быть однозначно решены даже с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Что касается количественного анализа сложных смесей, содержащих неизвестные компоненты, то подобные задачи часто возникают при определении степени чистоты реактивов, сырья и целевых продуктов в различных отраслях промышленности [15–17]. В этом случае используют контролируемую внутреннюю нормализацию для одного или суммы нескольких анализируемых компонентов смеси [15], равночувствительное детектирование для всех анализируемых компонентов или в пределах узких фракций близких по физико-химическим свойствам веществ [10, 18], совокупные измерения [16, 18] и другие известные методы [10, 15].

Настоящая работа является продолжением начатых исследований [11–14] и посвящена изучению новых методов качественного и количественного газохроматографического анализа смесей, содержащих неизвестные компоненты. Эти методы основаны на концепции спектрального подхода при однократном хроматографировании исследуемых проб совместно с двумя или более стандартными веществами сравнения и несорбирующимся веществом (газом) с использованием двух детекторов ДТП и ПИД.

## Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на хроматографе "Цвет-560" в изотермическом режиме. Использовали две колонки, одна из которых была заполнена неполярной неподвижной фазой (колонка №1), а вторая — полярным сорбентом (колонка №2). Для повышения точности анализа хроматограф был дополнительно оснащен новым дозирующим устройством, обеспечивающим одновременный ввод независимо в каждую колонку как жидких проб, так и несорбирующегося газообразного вещества, например, метана [19]. Выход одной хроматографической колонки соединяли с рабочей, а второй — со сравнительной камерой ДТП, а затем общий поток из ДТП направляли в ПИД. Хроматографические сигналы двух последовательно соединенных детекторов измеряли независимо с помощью системы автоматизации анализа САА-06.

В исследуемую модельную смесь, содержащую неизвестные компоненты, вводили фиксированное количество двух стандартных веществ сравнения. Стандартные вещества подбирали для каждой колонки так, чтобы компоненты анализируемой смеси элюировались после пика первого стандарта и до пика второго стандарта. Полученные из одного цикла анализа хроматограммы ДТП и ПИД для колонки использовали следующим образом:

1. Определяли логарифмический индекс удерживания (Ковача) по уравнению [20]:

$$I_i = (I_{st2} - I_{st1}) \frac{\lg t'_{R_i} - \lg t'_{R_{st1}}}{\lg t'_{R_{st2}} - \lg t'_{R_{st1}}} + I_{st1}, \quad (1)$$

где  $I_i$ ,  $I_{st1}$ ,  $I_{st2}$  — логарифмические индексы удерживания  $i$ -го компонента и стандартных веществ сравнения соответственно;

$t_{R_i}$ ,  $t_{R_{st1}}$ ,  $t_{R_{st2}}$  — приведенные времена удерживания для хроматограммы ДТП.

2. Определяли относительный коэффициент чувствительности двух детекторов для  $i$ -го компонента, приведенный к стандартному веществу бензолу, по уравнению [10, 11]:

$$K_{r,i}^{I/II} = \left( \frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}} \right)'' \left( \frac{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}{Q_i} \right)' \sqrt{K_{r,st1}^{I/II}} \sqrt{K_{r,st2}^{I/II}}, \quad (2)$$

где  $\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}$  — интерполяционный хроматографический сигнал  $i$ -го компонента относительно двух стандартных веществ (для ДТП — верхний индекс I и для ПИД — верхний индекс II);

$K_{r,i}^{I/II} = \frac{K_i^I}{K_i^{II}}$ ,  $K_{r,st1}^{I/II}$ ,  $K_{r,st2}^{I/II}$  — относительные коэффициенты чувствительности двух детекторов для  $i$ -го компонента и стандартных веществ сравнения;  $K_i^I$ ,  $K_i^{II}$  — коэффициенты чувствительности ДТП и ПИД для  $i$ -го компонента или стандартных веществ относительно вещества сравнения бензола;  $Q_i$ ,  $Q_{st1}$ ,  $Q_{st2}$  — площади пиков  $i$ -го компонента и стандартных веществ,

измеренные на хроматограммах ДТП (верхний индекс I) и ПИД (верхний индекс II).

3. Определяли расчетную концентрацию анализируемых неизвестных компонентов в исследуемых смесях по сигналам ДТП или ПИД по уравнению [20] без учета относительных мольных коэффициентов чувствительности детектора к этим компонентам:

$$C_{i,c}^{I,II} = \frac{Q_i^{I/II}}{\sum_N Q_i^{I/II}}, \quad (3)$$

где  $C_{i,c}^{I,II}$  — расчетная концентрация  $i$ -го компонента в смеси, определяемая по сигналам ДТП или ПИД;

$Q_i^{I/II}$  — площадь хроматографического пика  $i$ -го компонента на хроматограммах ДТП или ПИД;

$N$  — число пиков на хроматограмме.

4. Рассчитывали индексы чувствительности ДТП и ПИД, используя результаты градуировки хроматографа по  $n$ -алканам [15, 21]:

$$1/K_{M,i}^I = a^I + b^I J^I, \quad (4)$$

$$1/K_{M,i}^{II} = a^{II} + b^{II} J^{II}, \quad (5)$$

где  $a^I = 1.14 \pm 0.25$ ;  $b^I = 0.3 \pm 0.02$ ;  $a^{II} = 0.43 \pm 0.10$ ;  $b^{II} = 0.23 \pm 0.01$  — коэффициенты линейных уравнений (4) и (5) и границы доверительного интервала их измерения при  $P = 0.95$  и  $n = 16$  — число  $n$ -алканов (от пентана до пентадекана), по бинарным смесям которых с бензолом, приготовленных гравиметрическим методом, были получены зависимости (4) и (5).  $s_0^2 = 1.33 \cdot 10^{-3}$ ;  $r = 0.995$ ;  $s_0^2 = 2.24 \cdot 10^{-4}$ ;  $r = 0.998$  — дисперсии разности между опытными и расчетными по уравнениям (4) и (5) значениями и коэффициенты корреляции для этих зависимостей по сигналам ДТП и ПИД соответственно.

Уравнения (4) и (5) позволяют определить  $K_{r,i(c)}^{I/II}$ :

$$K_{r,i(c)}^{I/II} = \frac{a^{II} + b^{II} J^{II}}{a^I + b^I J^I}. \quad (6)$$

Если в уравнении (6) заменить  $K_{r,i(c)}^{I/II}$  экспериментальным значением из уравнения (2), то после преобразования можно получить зависимость между индексами чувствительности ДТП и ПИД [20]:

$$J_i^{II} = K_{r,i(c)}^{I/II} \frac{b^I}{b^{II}} J_i^I + K_{r,i(c)}^{I/II} \frac{a^I}{b^{II}} - \frac{a^{II}}{b^{II}}. \quad (7)$$

Уравнение (7) содержит две неизвестные величины, поэтому имеет бесконечное множество решений. Для получения единственного решения был разработан алгоритм, в котором использован метод подбора, включающий дополнительную информацию об индексе удерживания исследуемого вещества на колонке с неполярной неподвижной фазой, а также следующие описанные в литературе закономерности [20–22]:

— индекс удерживания большинства органических соединений на колонке с неполярной фазой больше или равен их индексам чувствительности для ДТП и ПИД при использовании азота в качестве газа-носителя ( $I_i/100 - J_i^I \geq 0$  и  $I_i/100 - J_i^{II} \geq 0$ );

— индекс удерживания и индексы чувствительности характеризуют исследуемое  $i$ -е вещество, приравнивая его свойства к свойствам гипотетических  $n$ -алканов, следовательно, индекс чувствительности можно определить по среднему из двух крайних значений в пределах "предпочтительной пары" соседних гомологов  $n$ -алканов (т.е. в пределах разности между индексами чувствительности, равной единице).

Алгоритм расчета индексов чувствительности подробно описан в работах [12, 13, 22] и предусматривает подбор с помощью итерационной процедуры двух крайних значений индексов чувствительности ПИД ( $J_{i1}^{II}$  и  $J_{i2}^{II}$ ), причем из двух возможных значений  $J_{i2}^{II}$  выбирается то, которое обеспечивает минимум величины отклонения расчетного значения относительного коэффициента чувствительности двух детекторов по уравнению (6) от экспериментальной величины (2). Окончательно  $J_i^{II}$  рассчитывается как среднее геометрическое двух крайних значений, а  $J_i^I$  вычисляется с использованием уравнения (7).

5. Вычисляли индекс молекулярной массы по корреляционному уравнению вида [13]:

$$J_{M_i} = AJ_i^I + BJ_i^{II} + C, \quad (8)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — константы, полученные методом наименьших квадратов с использованием различных литературных источников [15, 21], рассчитанных и измеренных нами значений относительных коэффициентов чувствительности ДТП и ПИД для веществ, принадлежащих к 40 гомологическим рядам органических и элементоорганических соединений, включая каркасные соединения (производные адамантана), всего более 500 соединений.

Корреляционная зависимость (8) включает два независимых параметра  $J_i^I$  и  $J_i^{II}$ , поэтому появляется возможность перехода к трем отдельным группам веществ, которые оцениваются с помощью дополнительных критериев в виде разности индексов чувствительности двух детекторов  $J_i^{II} - J_i^I$ , вычисляемых с использованием результатов хроматографирования неизвестных веществ на колонке с неполярной фазой и сигналов двух детекторов ДТП и ПИД.

Анализ упомянутых выше данных для более чем 500 различных соединений показал, что константу  $C$  в уравнении (8) можно принять равной нулю, причем если  $J_i^{II} - J_i^I < -1$ , то  $A = 1$ ,  $B = 0$ , если же  $-1 \leq (J_i^{II} - J_i^I) \leq 1$ , то наоборот  $A = 0$ ,  $B = 1$ . Относительно небольшую группу составляют соединения (преимущественно каркасные соединения), для которых в связи с особенностями формирования сигналов ДТП и ПИД ( $J_i^{II} - J_i^I > 1$ ). В этом случае  $A = -1$ ,  $B = 2$ . В целом погрешность определения  $J_{M_i}$  в пределах каждой из трех групп составляет не более  $\pm 0,5$  ед. индекса.

6. Рассчитывали индекс температуры кипения по следующим двум корреляционным уравнениям [14]:

— для углеводов, включая адамантан и его производные с коэффициентом корреляции  $r = 0.99$ :

$$J_{T_i} = J_i - 0.7 | \lg(J_i/J_{M_i}) | J_{M_i}, \quad (9)$$

где при  $P = 0.95$  доверительный интервал для коэффициента уравнения (9) составил  $0.7 \pm 9.7 \cdot 10^{-3}$ , а дисперсия  $s_0^2 = 7.8 \cdot 10^{-5}$ .

— для органических соединений, содержащих в молекулах помимо атомов углерода и водорода атомы других элементов (условно неуглеводороды) с коэффициентом корреляции  $r = 0.97$ :

$$\lg J_{T_i} = 0.0788 J_i - 0.5399 \lg J_{M_i} + 0.7706, \quad (10)$$

где  $J_i = I_i/100$  и  $J_{M_i}$  — индексы удерживания и молекулярной массы  $i$ -го вещества. При  $P = 0.95$  доверительные интервалы для коэффициентов уравнения (10) получены следующие:  $0.0788 \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$ ;  $0.5399 \pm 7.9 \cdot 10^{-3}$ ;  $0.7706 \pm 2.9 \times 10^{-2}$ ; а  $s_0^2 = 1.7 \cdot 10^{-4}$ .

Наличие зависимостей (9) и (10) было установлено методом наименьших квадратов на основании данных информационно-справочного массива (см. п. 5).

7. По рассчитанным значениям индексов чувствительности, молекулярной массы и температуры кипения вычисляли:

7.1. Мольные коэффициенты чувствительности детекторов ДТП ( $K_{M_i}^I$ ) и ПИД ( $K_{M_i}^{II}$ ) для исследуемых веществ относительно стандартного вещества сравнения бензола, используя уравнения (4) и (5).

7.2. Молекулярную массу неизвестных веществ  $M_i$  по уравнению для  $n$ -алканов:

$$M_i = 14J_{M_i} + 2. \quad (11)$$

7.3. Температуру кипения  $T_{b_i}$  по корреляционному уравнению вида [14]:

$$\lg T_{b_i} = 0.5836 \lg J_{T_i} - 0.0034 J_{T_i} + 2.1005. \quad (12)$$

Зависимость (12) с коэффициентами корреляции  $r = 0.999$  была установлена на основании данных для 22 гомологов  $n$ -алканов от пентана до гексакозана включительно. При  $P = 0.95$  были получены следующие доверительные интервалы для коэффициентов этого уравнения:  $0.5836 \pm 1.8 \cdot 10^{-3}$ ;  $0.0034 \pm 2.7 \cdot 10^{-5}$ ;  $2.1005 \pm 2.5 \cdot 10^{-2}$ , а дисперсия разности между известными и рассчитанными по уравнению (12) значениями составила  $s_0^2 = 1.14 \cdot 10^{-5}$ .

Рассчитывали концентрацию компонентов исследуемой смеси в мольных долях как среднее из двух нормированных значений концентраций, полученных при количественной интерпретации независимых хроматограмм ДТП и ПИД на колонке №1 по уравнению

$$C_i = \frac{1}{2} \left( \frac{K_i^I Q_i^I}{\sum_N K_i^I Q_i^I} + \frac{K_i^{II} Q_i^{II}}{\sum_N K_i^{II} Q_i^{II}} \right), \quad (13)$$

где  $C_i$  — среднее значение мольной концентрации  $i$ -го компонента;  
 $K_i^I, K_i^{II}$  — мольные коэффициенты чувствительности ДТП и ПИД соответственно для  $i$ -го компонента относительно бензола (см. п. 7.1);  
 $Q_i^I$  и  $Q_i^{II}$  — площади пиков  $i$ -го компонента на хроматограммах ДТП и ПИД;  
 $N$  — общее число пиков на хроматограммах.

Эксперимент проводили с тремя модельными смесями, состав которых подбирали так, чтобы, по возможности, охватить наиболее сложные варианты поведения их компонентов в хроматографической системе, когда имеют место суммарные (неподеленные) пики как на хроматограммах колонки 1, так и на хроматограммах колонки 2.

Результаты хроматографирования исследуемых смесей на колонках 1 и 2 и рассчитанные характеристики исследуемых компонентов приведены в табл. 1–6.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 и 2 представлены результаты хроматографирования модельной смеси 1 на колонках 1 (стандарты гексан и декан) и 2 (стандарты гексан и ундекан) с неполярной (SE-30) и полярной (трикрезилфосфат) неподвижными жидкими фазами. Соответствие пиков на хроматограммах для каждой колонки одному и тому же компоненту смеси устанавливали по условию одновременного выполнения следующих критериев:

$$\begin{aligned} K_{r,i,1}^{I/II} &= K_{r,i,2}^{I/II}, \\ C_{c,i,1}^I &= C_{c,i,2}^I, \\ C_{c,i,1}^{II} &= C_{c,i,2}^{II}, \end{aligned}$$

где нижние индексы 1 и 2 относятся к хроматограммам, полученным на колонках 1 и 2 соответственно.

Из приведенных хроматограмм (рис. 1–4) видно, что пик 2 колонки 1 суммарный и содержит не менее трех компонентов, а пик 4 колонки 2 содержит не менее двух компонентов. Тогда из данных табл. 1 и 2 следует, что

$$C_{c,2,1}^I = C_{c,2,2}^I + C_{c,3,2}^I + C_{c,X,2}^I,$$

$$0.77 = 0.21 + 0.26 + C_{c,X,2}^I,$$

$$C_{c,2,1}^{II} = C_{c,2,2}^{II} + C_{c,3,2}^{II} + C_{c,X,2}^{II},$$

$$0.77 = 0.21 + 0.26 + C_{c,X,2}^{II},$$

$$\text{Откуда } C_{c,X,2}^I = C_{c,X,2}^{II} = 0.3.$$

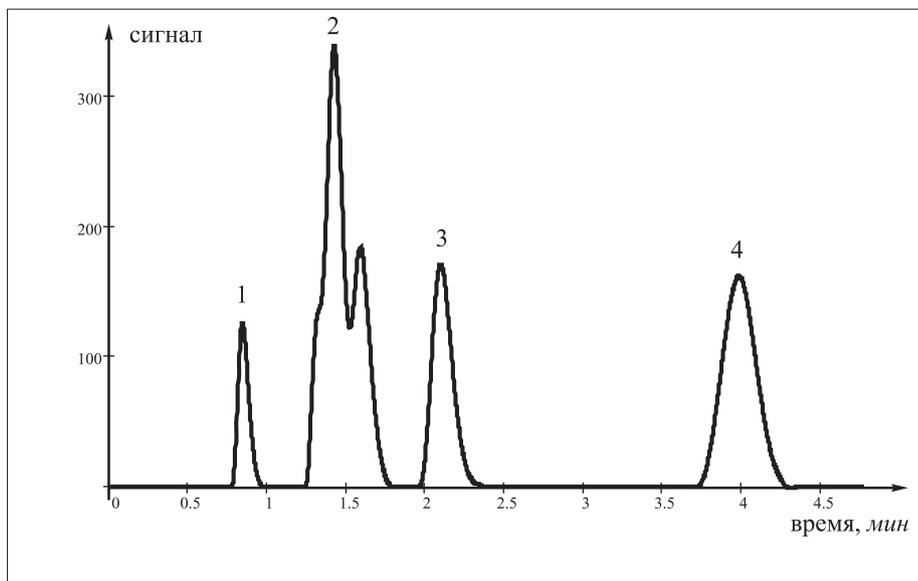


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси 1, полученная на колонке с SE-30 при 120 °С, детектор ДТП: 1—гексан, 2—пентанол, толуол, октан, 3—этилбензол, 4—декан

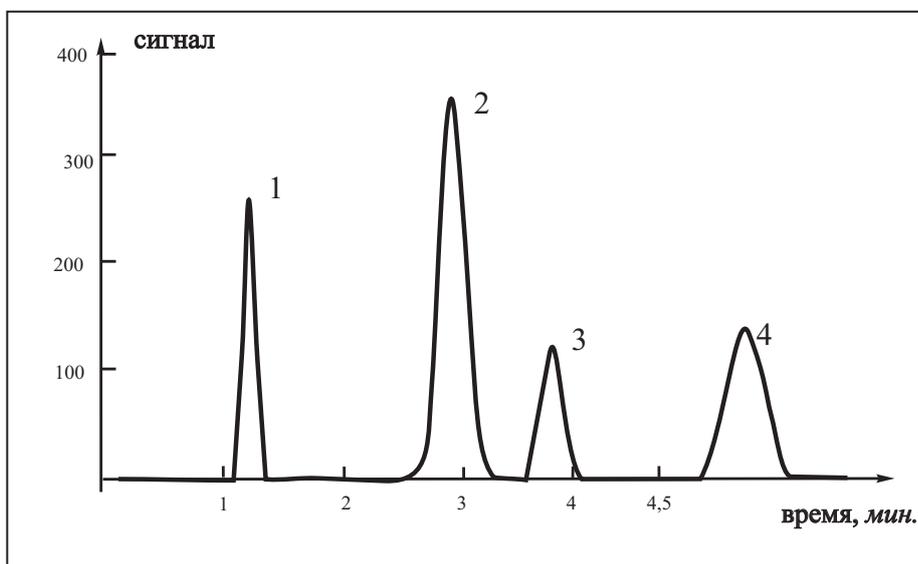


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси 1, полученная на колонке с SE-30 при 160 °С, детектор ДТП: 1—гексан, 2—пентанол, толуол, октан, 3—этилбензол, 4—декан

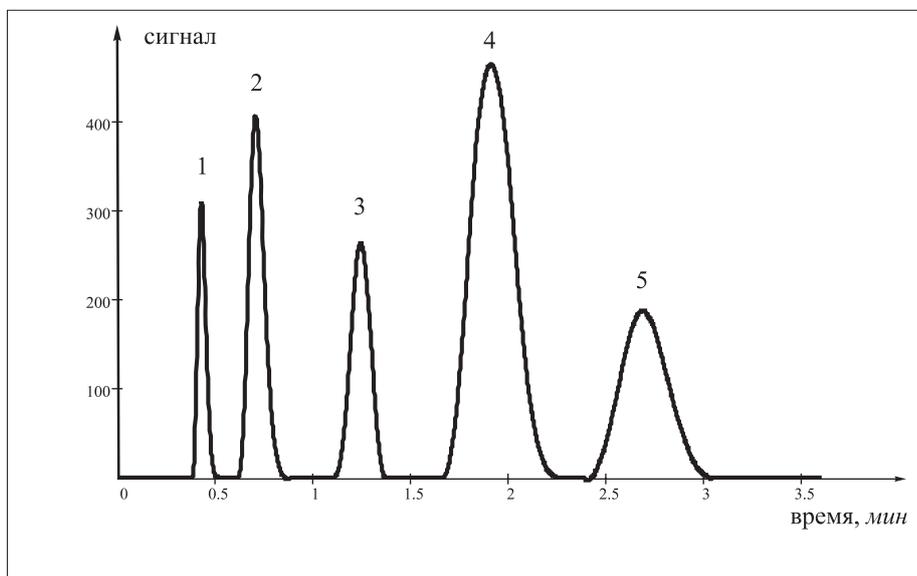


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси 1, полученная на колонке с трикрезил-фосфатом при 120 °С, детектор ПИД: 1 — гексан, 2 — октан, 3 — толуол, 4 — пентанол, этилбензол, 5 — ундекан

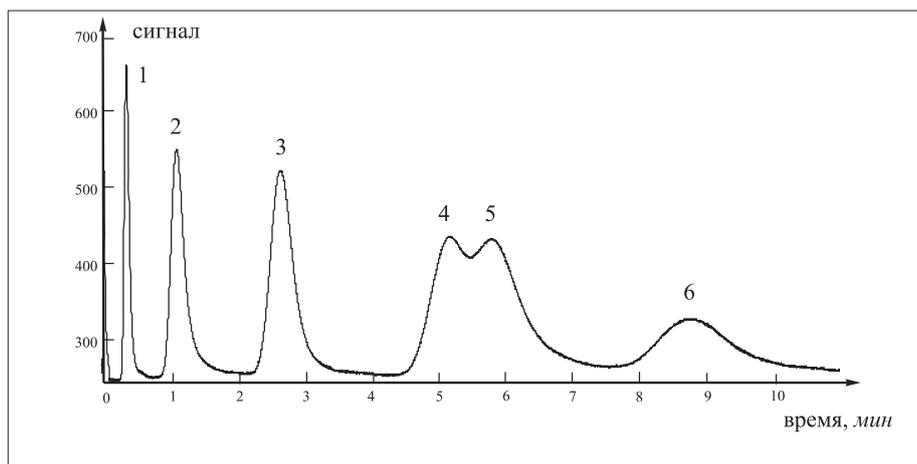


Рис. 4. Хроматограмма модельной смеси 1, полученная на колонке с трикрезил-фосфатом при 80 °С, детектор ПИД: 1 — гексан, 2 — октан, 3 — толуол, 4 — пентанол, 5 — этилбензол, 6 — ундекан

Таблица 1

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 1  
на колонке 1 с неполярной фазой SE-30**

№ п/п	Наименование	1 пик: стандарт 1 гексан	2 пик: пентанол, толуол, октан	3 пик: этилбензол	4 пик: стандарт 2 декан
1	Время удерживания, $t'_R$	44.2	78.9	119.4	232.6
2	$\left(\frac{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}{Q_i}\right)'$		4.022	1.176	
3	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}\right)''$		3.62	1.085	
4	$K_r^{I,II}$	1.035	0.828	0.850	0.817
5	$I_i/100$		7.85	8.63	
6	$C_{c,i}^I$		0.77	0.23	
7	$C_{c,i}^{II}$		0.77	0.23	
8	$J_i^I$		7.509	7.927	
9	$J_i^{II}$		6.85	7.73	
10	$J_{M_i}$		6.85	7.73	
11	$J_{T_i}$		7.57	8.37	
12	$M_i$		97.9	110.22	
13	$T_{b_i}$		387.1	407.9	

Компонент X входит в состав пика 4 колонки 2. Учитывая, что он содержит не менее двух компонентов, содержание второго равно  $C_{c,4.2}^{I,II} - C_{c,X.2}^{I,II} = 0.53 - 0.3 = 0.23$ .

Сравнивая полученное  $C_{c,4.2}^{I,II} = 0.23$  с  $C_{c,3.1}^{I,II}$ , можно предположить, что это одно и то же вещество.

Групповая идентификация компонентов смеси 1 по бинарным хроматографическим спектрам:

1.1. Пик 2 колонки 2 и пик 2 колонки 1 (суммарный)

$$\Delta I = J_{2.2} - J_{2.1} = 7.97 - 7.85 = 0.12.$$

Групповая принадлежность — алканы или цикланы.

1.2. Пик 2 колонки 2 и пик 3 колонки 1

$$\Delta I = J_{2.2} - J_{3.1} = 7.97 - 8.63 = -0.66.$$

Эта комбинация не может характеризовать одно и то же вещество и поэтому не рассматривается.

1.3. Пик 3 колонки 2 и пик 2 колонки 1 (суммарный)

$$\Delta I = J_{3.2} - J_{2.1} = 9.3 - 7.85 = 1.46.$$

Групповая принадлежность — арены.

1.4. Пик 3 колонки 2 и пик 3 колонки 1  $\Delta I = J_{3.2} = J_{3.1} = 9.31 - 8.63 = 0.68$ .

Таблица 2

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 1  
на колонке 2 с трикрезилфосфатом в качестве  
неподвижной фазы**

№ п/п	Наименование	1 пик: ст. 1 гексан	2 пик: октан	3 пик: толуол	4 пик: пентанол этилбензол	5 пик: ст. 2 ундекан
1	Время удерживания, $t'_R$	13.3	26.3	51.4	82.2	115.2
2	$\left(\frac{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}{Q_i}\right)'$		1.664	1.791	4.661	
3	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}\right)''$		1.622	1.936	3.967	
4	$K_r^{I/II}$	1.035	0.874	0.969	0.763	0.777
5	$I_i/100$		7.97	9.31	10.22	
6	$C_{c,i}^I$		0.21	0.26	0.53	
7	$C_{c,i}^{II}$		0.21	0.26	0.53	

Учитывая, что пик 3 колонки 2 и пик 3 колонки 1 принадлежат индивидуальным веществам, проверяем их соответствие одному и тому же веществу по критериям равенства коэффициентов чувствительности и расчетных концентраций. Так как  $K_{r,3.2}^{I/II} = 0.969$ , а  $K_{r,3.1}^{I/II} = 0.85$  и  $C_{c,3.2}^{I,II} = 0.26$ , а  $C_{c,3.1}^{I,II} = 0.23$ , то это разные вещества и их сочетание не рассматривается.

1.5. Пик 4 колонки 2 (суммарный) и пик 2 колонки 1 (суммарный)  
 $\Delta I = J_{4.2} - J_{2.1} = 10.22 - 7.85 = 2.37$ .

Групповая принадлежность — алканола.

1.6. Пик 4 колонки 2 (суммарный) и пик 3 колонки 1  
 $\Delta I = J_{4.2} - J_{3.1} = 10.22 - 8.63 = 1.59$ .

Групповая принадлежность — арены.

Таким образом, в состав суммарного пика 4 колонки 2 входят алканол и арен, а в состав суммарного пика 2 колонки 1 — алкан и циклан (п. 1.1.), арен (п. 1.3.) и алканол (п. 1.5.).

2. Индивидуальная идентификация компонентов смеси 1.

2.1 Возможные компоненты пика 2 колонки 1 и пика 2 колонки 2 — алканы либо циклоалканы — представлены в табл. 3.

Сравнение основных физико-химических характеристик возможных претендентов с экспериментальными данными пика 2 колонки 2 показывает, что этот пик соответствует октану.

2.2. Из возможных претендентов пика 3 колонки 2 на основании сравнения экспериментальных величин индексов удерживания со справочными значениями больше всего подходит толуол ( $J_{3.2}^{cn.} = 9.33$ ,  $J_{2.1}^{cn.} = 7.85$ ).

2.3. Из возможных претендентов компонентов (алканол, см. п. 1.5.), представленных в таблице 4 и входящих в состав суммарного пика 4

колонки 2 и суммарного пика 2 колонки 1, наиболее близким является *n*-пентанол.

Таблица 3

№ п/п	Претенденты	$J_{i,1}$	$J_{i,2}$	$M_i$	$T_{b_i}$	Предпочтит. претендент
1	Октан	8.00	8.00	114.21	398.81	Октан
2	Циклогептан	7.91		98.20	391.65	
3	Циклооктан	8.91		112.21	422.15	
4	Изооктан	7.12		114.22	372.39	
5	Этилциклогексан	8.65		112.21	404.95	
6	Цис-1,2-диметил- циклогексан			112.21	402.85	
7	Метилциклопентан	8.56		112.21	407.15	

Таблица 4

№ п/п	Претенденты	$J_{i,1}$	$J_{i,2}$	$M_i$	$T_{b_i}$	Предпочтит. претендент
1.	<i>n</i> -Пентанол	7.86	10.17	88.15	410.95	<i>n</i> -пентанол
2.	Изопентанол	7.53		88.15	404.15	
3.	<i>Втор</i> -пентанол	7.19		88.15	392.45	
4.	3-Пентанол	7.23		88.15	388.75	
5.	2-Метилбутанол-1	7.57		88.15	401.15	
6.	<i>Трет</i> -пентанол	6.63		88.15	374.95	

Таблица 5

№ п/п	Претенденты	$J_{i,1}$	$J_{i,2}$	$M_i$	$T_{b_i}$	Предпочтит. претендент
1.	Этилбензол	8.78	10.23	106.17	409.34	Этилбензол
2.	<i>o</i> -Ксилол	9.12	10.72	106.17	417.56	
3.	<i>m</i> -Ксилол	8.84	10.34	106.17	412.25	
4.	<i>n</i> -Ксилол	8.86	10.29	106.17	412.25	

3. Определение молекулярной массы и температуры кипения для компонентов суммарного пика 2 колонки 1. Расчет проводили по уравнениям:

$$M_{2,1} = \sum C_i M_i,$$

$$T_{b,2,1} = \sum C_i T_{b_i},$$

где  $C_i = C_{c,i,2}^{I,II} / C_{c,2,1}^{I,II}$  — доля компонента  $i$  колонки 2 в суммарном пике 2 колонки 1;

$M_i$  и  $T_{b_i}$  — молекулярная масса и температура кипения индивидуальных компонентов суммарного пика 2 колонки 1:

$$M_{2,1} = \frac{C_{c,2,2}^{I,II}}{C_{c,2,1}^{I,II}} M_{2,2} + \frac{C_{c,3,2}^{I,II}}{C_{c,2,1}^{I,II}} M_{3,2} + \frac{C_{c,x,2}^{I,II}}{C_{c,2,1}^{I,II}} M_{x,2},$$

$$T_{b_{2,1}} = \frac{C_{c,2,2}^{I,II}}{C_{c,2,1}^{I,II}} T_{b_{2,2}} + \frac{C_{c,3,2}^{I,II}}{C_{c,2,1}^{I,II}} T_{b_{3,2}} + \frac{C_{c,x,2}^{I,II}}{C_{c,2,1}^{I,II}} T_{b_{x,2}}.$$

Подставляя в уравнения для расчета молекулярной массы значения  $M_i$  и  $T_{b_i}$  для выбранных претендентов, получим  $M_{2,1} = 96.51$  (отклонение  $\delta = 1.4\%$  от  $M_{2,1} = 97.9$  см. табл. 1) и  $T_{b_{2,1}} = 398.7$  (отклонение  $\delta = 2.3\%$  от  $T_{b_{2,1}} = 398.7$ , см. табл. 1). Следовательно, с допустимой погрешностью не более 2.3% можно дополнительно подтвердить правильность выбранных претендентов. Таким образом, смесь 1 содержит следующие компоненты: толуол, пентанол, октан и этилбензол.

В табл. 6 и 7 представлены результаты хроматографирования модельной смеси 2 на колонках 1 (стандарты гексан и декан) и 2 (стандарты гексан и додекан) с неполярной (апиэзон-L) и полярной (ПЭГ-20 М) неподвижными жидкими фазами, а на рис. 5 и 6 соответствующие хроматограммы смеси 2 на этих колонках.

Из хроматограммы рис. 6 видно, что смесь 2 содержит не менее шести компонентов, включая стандартные вещества сравнения.

Для колонки 1 (хроматограмма рис. 5) с использованием зависимости для близких по свойствам веществ показано, что пики 2 и 3 имеют значительно большую ширину полосы. Это может свидетельствовать о том, что пики содержат не одно индивидуальное вещество, а сумму двух или более компонентов.

$$W_{h_{c,2,1}} = 170.1; W_{h_{c,3,1}} = 300.1.$$

$$W_{h_{exp,2,1}} = 205.5; W_{h_{exp,3,1}} = 332.0.$$

Тогда по данным табл. 6 и 7:

$$C_{c,2,2}^{I,II} + C_{c,4,2}^{I,II} = C_{c,2,1}^{I,II} = 0.168 + 0.267 = 0.435 \text{ и}$$

$$C_{c,3,2}^{I,II} + C_{c,5,2}^{I,II} = C_{c,3,1}^{I,II} = 0.182 + 0.383 = 0.565.$$

4. Групповая идентификация компонентов смеси 2 по бинарным хроматографическим спектрам.

4.1. Пик 2 колонки 2 и пик 2 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{2,2} - J_{2,1} = 7.98 - 7.865 = 0.115.$$

Групповая принадлежность — алканы или циклоалканы.

4.2. Пик 2 колонки 2 и пик 3 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{2,2} - J_{3,1} = 7.98 - 8.858 = -0.878.$$

Эта комбинация не может характеризовать одно и то же вещество и поэтому не рассматривается.

4.3. Пик 3 колонки 2 и пик 2 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{3,2} - J_{2,1} = 9.02 - 7.865 = 1.16.$$

Учитывая, что  $C_{c,2,2}^{I,II} + C_{c,4,2}^{I,II} = C_{c,2,1}^{I,II}$ , то пик 3 колонки 2 не соответствует

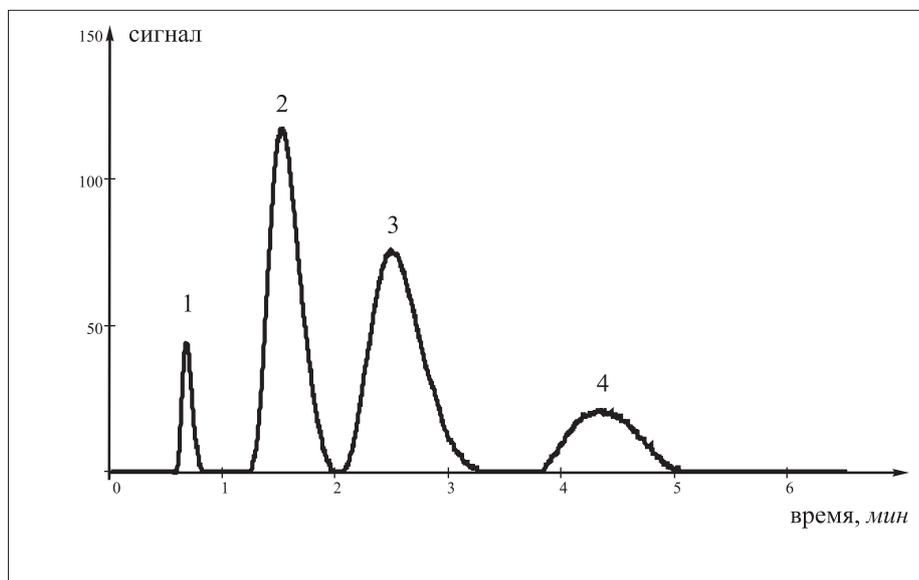


Рис. 5. Хроматограмма модельной смеси 2, полученная на колонке с апиезон-Л при 120 °С, детектор ДТП: 1 — гексан, 2 — толуол, октан, 3 — этилбензол, нонан, 4 — декан

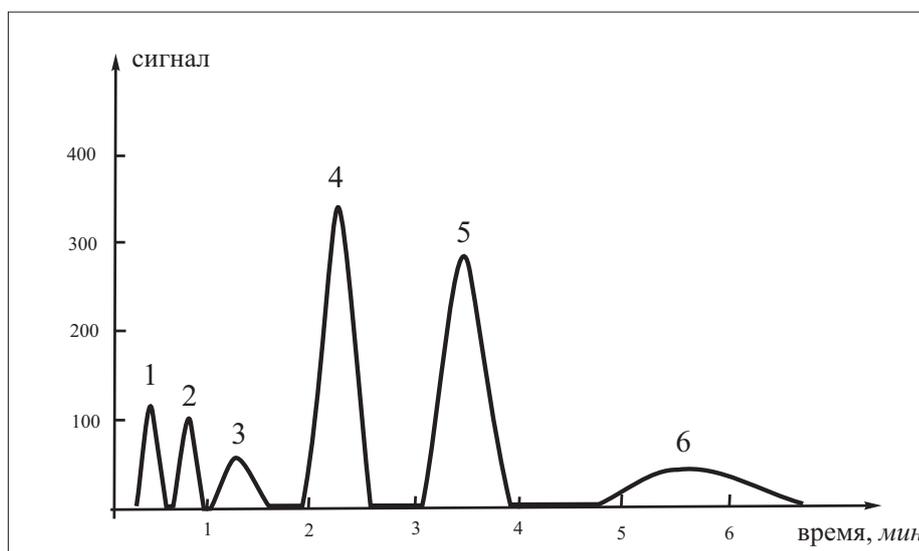


Рис. 6. Хроматограмма модельной смеси 2, полученная на колонке с ПЭГ-20М при 100 °С, детектор ДТП: 1 — гексан, 2 — толуол, 3 — октан, 4 — этилбензол, 4 — нонан, 6 — декан

Таблица 6

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 2  
на колонке 1 с неподвижной фазой апиезон-Г**

№ п/п	Наименование	1 пик: стандарт 1 гексан	2 пик: пентанол, толуол, октан	3 пик: этилбензол	4 пик: стандарт 2 декан
1	Время удерживания, $t'_R$	27.1	77.9	136.6	260.8
2	$\left(\frac{\sqrt{Q_{st1}Q_{st2}}}{Q_i}\right)'$		3.375	4.408	
3	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1}Q_{st2}}}\right)''$		3.389	4.238	
4	$K_r^{I/III}$	1.035	0.923	0.884	0.817
5	$I_i/100$		7.865	8.858	
6	$C_{c,i}^I$		0.435	0.565	
7	$C_{c,i}^{II}$		0.434	0.566	
8	$J_i^I$		7.646	8.549	
9	$J_i^{II}$		7.865	8.860	
10	$J_{M_i}$		7.865	8.860	
11	$J_{T_i}$		7.865	8.860	
12	$M_i$		112.1	126.0	
13	$T_{b_i}$		394.9	420.0	

ни одному из веществ, составляющих пик 2 колонки 1. Это подтверждает также значительная разница в величинах  $K_r^{I/III}$  (см. табл. 6 и 7). В связи с этим их сочетание не рассматривается.

4.4. Пик 3 колонки 2 и пик 3 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{3,2} - J_{3,1} = 9.02 - 7.8.858 = 0.162.$$

Групповая принадлежность — алканы или циклоалканы.

4.5. Пик 4 колонки 2 и пик 2 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{4,2} - J_{2,1} = 10.59 - 7.865 = 2.73.$$

Групповая принадлежность — арены.

4.6. Пик 4 колонки 2 и пик 3 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{4,2} - J_{3,1} = 10.59 - 8.858 = 1.732.$$

Учитывая, что  $C_{c,3,2}^{I,II} + C_{c,5,2}^{I,II} = C_{c,3,1}^{I,II}$ , то пик 4 колонки 2 не соответствует ни одному из веществ, составляющих пик 3 колонки 1. Это подтверждает также значительная разница в величинах  $K_r^{I/III}$  ( $K_{r,3,1}^{I/III} = 0.884$ ), поэтому данная комбинация пиков не рассматривается.

4.7. Пик 5 колонки 2 и пик 2 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{5,2} - J_{2,1} = 11.51 - 7.865 = 3.645.$$

Пик 5 колонки 2 не является составляющим компонентом пика 2 колонки 1, так как  $C_{c,2,2}^{I,II} + C_{c,4,2}^{I,II} = C_{c,2,1}^{I,II}$  и  $K_{r,5,2}^{I/III} = 0.854$  не равен  $K_{r,2,1}^{I/III} = 0.923$ ,

Таблица 7

Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 2  
на колонке 2 с полярной фазой ПЭГ-20М

№ П/П	Наименование	1 пик: ст. 1 гексан	2 пик: октан	3 пик: нонан	4 пик: толуол	5 пик: ст. этилбензол	6 пик: ст. 2 додекан
1	Время удерживания, $t'_R$	49.2	65.9	102.3	126.2		
2	$\left(\frac{\sqrt{Q_{ст1}Q_{ст2}}}{Q_i}\right)'$		0.567	0.575	3.357	3.783	
3	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{ст1}Q_{ст2}}}\right)''$		0.556	0.538	3.662	3.640	
4	$K_r'''$	1.035	0.871	0.831	0.969	0.854	0.762
5	$I_i/100$		7.98	9.02	10.59	11.51	
6	$C_{c,i}^I$		0.168	0.182	0.267	0.383	
7	$C_{c,i}^{II}$		0.167	0.181	0.268	0.384	

то эта комбинация не рассматривается.

4.8. Пик 5 колонки 2 и пик 3 колонки 1 (суммарный):

$$\Delta I = J_{5,2} - J_{3,1} = 11.51 - 7.865 = 2.652.$$

Групповая принадлежность — арены.

5. Индивидуальная идентификация компонентов смеси 2.

5.1. Возможные претенденты пика 2 колонки 2 (см. п. 4.1.) представлены в табл. 8.

Таблица 8

№ П/П	Претенденты	$J_{i,1}$	$J_{i,2}$	$M_i$	$T_{b_i}$	Предпочтит. претендент
1.	Октан	8.00	8.00	114.21	398.81	Октан
2.	Циклогептан	7.91		98.20	391.65	
3.	Циклооктан	8.91		112.21	422.15	
4.	Изооктан	7.12		114.22	372.39	
5.	Этилциклогексан	8.65		112.21	404.95	
6.	Метилциклопентан	8.56		112.21	407.15	

Сравнение характеристик возможных претендентов с экспериментальными значениями пика 2 колонки 2 (см. табл. 7) показывает, что этот пик соответствует октану.

5.2 Из возможных претендентов пика 3 колонки 2 (см. п. 4.4), приведенных в табл. 9, наименьшие отклонения от экспериментальных данных имеет нанан.

Таблица 9

№ п/п	Претенденты	$J_{i,1}$	$J_{i,2}$	$M_i$	$T_{b_i}$	Предпочтит. претендент
1.	Нонан	9.00	9.00	128.26	423.94	Нонан
2.	Циклононан	9.91		126.24	451.55	
3.	Циклооктан	8.91		112.21	422.15	
4.	Этилциклогексан	8.65		112.21	404.95	
5.	Метилциклопентан	8.56		112.21	407.15	

5.3. Из возможных претендентов пика 4 колонки 2 (см. п. 4.5) на основании сравнения экспериментальных данных (см. табл. 6 и 7) со справочными значениями для толуола и других веществ класса аренов ( $J_{4,2}^{cn} = 9.33$ ,  $J_{2,1}^{cn} = 7.84$ ) выбран толуол.

Возможные претенденты пика 5 колонки 2 (см. п. 4.8) представлены в табл. 10, из которых выбран этилбензол.

Таблица 10

№ п/п	Претенденты	$J_{i,1}$	$J_{i,2}$	$M_i$	$T_{b_i}$	Предпочтит. претендент
1.	Этилбензол	8.78	10.23	106.17	409.34	Этилбензол
2.	<i>o</i> -Ксилол	9.12	10.72	106.17	417.56	
3.	<i>m</i> -Ксилол	8.84	10.34	106.17	412.25	
4.	<i>n</i> -Ксилол	8.86	10.29	106.17	412.25	

Таким образом, модельная смесь 2 содержит следующие компоненты: октан, толуол, нонан, этилбензол.

В табл. 11–14 представлены результаты хроматографирования модельной смеси 3 на колонках 1 и 2 с неполярной (апиезон L) и полярной (ПЭГ-20м) неподвижными фазами.

Из приведенных в табл. 11–14 данных видно, что пик 2 колонки 1 соответствует 5 пику колонки 2, пик 3 колонки 1—пику 6 колонки 2, пик 4—пику 2, а пик 6—пику 8. При этом выполняются равенства для относительных коэффициентов чувствительности двух детекторов и расчетных концентраций компонентов ( $KI/II_{r,i,1} = KI/II_{r,i,2}$ ,  $C_{c,i,1}^I = C_{c,i,2}^I$  и  $C_{c,i,1}^{II} = C_{c,i,2}^{II}$ ).

Сопоставление значений  $C_{c,i}^I$  по хроматограммам колонок 1 и 2 отдельно для каждого детектора показывает, что сумма пика 7 и 8 колонки 1 соответствует 4 пику колонки 2:

$$C_{c,7+8(1)}^I = 0.11, \quad C_{c,4(2)}^I = 0.11,$$

$$C_{c,7+8(1)}^{II} = 0.13, \quad C_{c,4(2)}^{II} = 0.13.$$

Таблица 11

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 3  
на колонке 1 с неполярной фазой апиезон-Г**

№ п/п	Наименование	1 пик: ст. 1 этанол	2 пик: этил- формиат	3 пик: пропанол-1	4 пик: диметил- бутан	5 пик 2-метилпро- панол-1, циклопен- тан
1	$\left(\frac{\sqrt{Q_{ст1}Q_{ст2}}}{Q_i}\right)'$		1.85	2.17	3.46	3.49
2	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{ст1}Q_{ст2}}}\right)''$		1.16	1.97	4.71	4.39
3	$K_r^{I/II}$	0.66	0.47	0.68	1.02	0.94
4	$I_i/100$		4.67	5.14	5.68	5.86
5	$C_{c,i}^I$		0.12	0.14	0.22	0.22
6	$C_{c,i}^{II}$		0.07	0.11	0.26	0.25
7	$J_i^I$		5.42	4.40	6.09	5.21
8	$J_i^{II}$		2.72	2.71	6.05	4.21
9	$J_{M_i}$		5.42	4.40	6.05	5.21
10	$J_{T_i}$		5.43	6.82	5.56	5.67
11	$M_i$		77.9	63.6	86.7	71.7
12	$T_{b_i}$		324.4	366.4	328.5	341.9

Кроме того,

$$K_{r,7+8(1)}^{I/II} = \sqrt{\left(\frac{C_{c,7(1)}^I}{C_{c,7+8(1)}^I} \cdot 1.07 + \frac{C_{c,8(1)}^I}{C_{c,7+8(1)}^I} \cdot 0.88\right)} \times \\ \times \sqrt{\left(\frac{C_{c,7(1)}^{II}}{C_{c,7+8(1)}^{II}} \cdot 1.07 + \frac{C_{c,8(1)}^{II}}{C_{c,7+8(1)}^{II}} \cdot 0.88\right)} = 0.975$$

— также соответствует  $K_{r,4(2)}^{I/II} = 0.98$ . Первый этап качественного анализа смеси 3 (или точнее "разведочного" анализа по критериям равенства относительного коэффициента чувствительности двух детекторов расчетных концентраций) позволяет, используя разность индексов удерживания найденных компонентов  $\Delta I = I_{i(2)} - I_{i(1)}$  и значение  $K_{r,i}^{I/II}$ , оценить групповую принадлежность отдельных компонентов исследуемой смеси. Так, компоненты 4, 7 и 8 колонки 1 принадлежат к различным классам углеводов, за исключением ароматических и непредельных соединений, компоненты 3 и 6 к спиртам, а компонент 1 к сложным эфирам [23].

Дальнейшую индивидуальную идентификацию проводили с помощью дополнительной информации об индексах чувствительности, молекулярной массы и температуры кипения, полученной из хроматограмм ДТП и ПИД

Таблица 12

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 3  
на колонке 1 с неполярной фазой апиэзон-Г**

№ п/п	Наименование	6 пик: бутанол-1	7 пик: метил- цикло- пентан	8 пик: 2,2,4,-три- метил- пентан	9 пик: толуол	10 пик ст. 2 нонан
1	$\left(\frac{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}{Q_i}\right)'$	1.41	0.84	0.97	1.58	
2	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1} Q_{st2}}}\right)''$	1.26	1.20	1.14	2.00	
3	$K_r^{I/II}$	0.67	1.07	0.88	0.95	0.83
4	$I_i/100$	6.19	6.51	6.87	7.97	
5	$C_{c,i}^I$	0.09	0.05	0.06	0.10	
6	$C_{c,i}^{II}$	0.07	0.07	0.06	0.11	
7	$J_i^I$	5.34	4.96	7.44	6.50	
8	$J_i^{II}$	3.51	5.68	8.23	6.61	
9	$J_{M_i}$	5.34	5.68	8.23	6.61	
10	$J_{T_i}$	7.65	6.25	6.50	7.51	
11	$M_i$	76.8	81.5	117.2	94.5	
12	$T_{b_i}$	389.3	349.7	357.1	386.5	

на колонке 1 (см. табл. 11–12).

Претендентами компонента 2 могут быть этилформиат:  $M_{cn.} = 74.08$ ,  $M_{exp} = 77.9$ ,  $T_{b.cn.} = 327.7$ ,  $T_{b.exp} = 324.4$ ,  $J_{exp}^{II} = 2.72$  или метилацетат:  $M_{cn.} = 74.08$ ,  $T_{b.cn.} = 320.25$ ,  $J_c^{II} = 1.85$  (рассчитан по данным работы [13] для этилацетата и пентилацетата).

Из двух рассмотренных претендентов, благодаря различию величины индекса чувствительности ПИД для компонента 2 и метилацетата, в модельной смеси 3 подтверждается присутствие этилформиата.

Путем сравнения справочных данных по  $M_i$  и  $T_{b_i}$  для алканов, циклоалканов и алканолов с экспериментальными значениями табл. 11–12 были идентифицированы компоненты 3, 4, 5, 6 и 7, т.е. проведен "подтверждающий" анализ.

Идентификацию остальных компонентов смеси 3 проводили из предположения, что отдельные пики колонки 1 и 2 могут включать несколько неразделенных веществ с близкими значениями индексов удерживания. Качественной оценкой наличия многокомпонентного пика на хроматограмме служило заметное изменение ширины хроматографической полосы или появление видимых признаков разделения при изменении температуры колонки. Так, дополнительное хроматографирование смеси 3 на колонках 1 и 2 при повышении температуры колонки со 120 до 160 °С показало, что пик 7 колонки 2 трансформировался на два неподеленных пика с неявными мак-

Таблица 13

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 3  
на колонке 2 с полярной фазой ПЭГ-20 М**

№п/п	Наименование	1 пик: ст. 1 пентан	2 пик: 2,3-димер- тилбутан	3 пик: цикло- пентан	4 пик: 2,2,4- триметил- пентан, метилцик- лопентан	5 пик: этил- формиат
1	$\left(\frac{\sqrt{Q_{ст1}Q_{ст2}}}{Q_i}\right)'$		2.47	1.58	1.26	1.32
2	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{ст1}Q_{ст2}}}\right)''$		2.16	1.46	1.04	0.54
3	$K_r^{I/III}$	1.83	1.04	1.10	0.98	0.49
4	$I_i/100$		5.77	6.62	7.05	8.19
5	$C_{c,i}^I$		0.22	0.14	0.11	0.12
6	$C_{c,i}^{II}$		0.26	0.18	0.13	0.07

симумами, а ширина полосы пика 5 колонки 1 повысилась примерно на 25%. При этом пик 9 колонки 1 и пик 3 колонки 2 сохранили свою первоначальную форму без изменения. Это доказывает, что пики 5 и 7 колонок 1 и 2 соответственно содержат, по-видимому, сумму нескольких веществ, а пики 9 и 3 колонок 1 и 2 являются индивидуальными компонентами пробы.

С учетом вышеизложенного провели оценку значений разности индексов удерживания на двух колонках  $\Delta I_{(2)-(1)}$  для различных сочетаний этих пиков:

$$\Delta I_{(3)-(5)} = 6.62 - 5.86 = 0.76; \quad \Delta I_{(3)-(9)} = 6.62 - 7.97 = -1.35;$$

$$\Delta I_{(7)-(5)} = 10.59 - 5.86 = 4.37; \quad \Delta I_{(7)-(9)} = 10.59 - 7.97 = 2.62.$$

Значение  $\Delta I_{(3)-(9)} = -1.35$  показывает, что пики 9(1) и 3(2) принадлежат разным веществам [23], хотя по величине  $K_{r,i}^{I/III} > 0.75$  (см. табл. 11–14) их можно отнести к углеводородам [14]. Пик 5(1) содержит два компонента, один из которых пик 3(2) углеводород (алкан или циклан  $\Delta I_{(3)-(5)} = 0.76$ ), а второй — алканол ( $\Delta I_{(7)-(5)} = 4.37$ ). Пик 7(2) также содержит два компонента, один из которых алканол ( $\Delta I_{(7)-(5)} = 4.37$ ), а другой — пик 9(1) — углеводород (арен или алкен,  $\Delta I_{(7)-(9)} = 2.62$ ).

Сравнение справочных и экспериментальных данных подтверждает, что пику 9 колонки 1 соответствует толуол.

Теперь зная, какие компоненты формируют суммарные пики на каждой из колонок, можно вычислить расчетное содержание в суммарном пике алканола (*alk*) и углеводорода (*hc*), входящих в пик 5(1):

$$C_{c,alk}^I = \sqrt{(C_{c,5(1)}^I - C_{c,3(2)}^I) \sqrt{(C_{c,7(2)}^I - C_{c,9(1)}^I)}} = 0.08,$$

$$C_{c,alk}^{II} = \sqrt{(C_{c,5(1)}^{II} - C_{c,3(2)}^{II}) \sqrt{(C_{c,7(2)}^{II} - C_{c,9(1)}^{II})}} = 0.07,$$

Таблица 14

**Результаты хроматографического анализа компонентов смеси 3  
на колонке 2 с полярной фазой ПЭГ-20 М**

№П/п	Наименование	6 пик: пропанол-1	7 пик: 2-метил- пропанол-1, толуол	8 пик: бутанол-1	9 пик: ст. 2 додекан
1	$\left(\frac{\sqrt{Q_{st1}Q_{st2}}}{Q_i}\right)'$	1.55	2.00	0.96	
2	$\left(\frac{Q_i}{\sqrt{Q_{st1}Q_{st2}}}\right)''$	0.91	1.46	0.55	
3	$K_r^{I/II}$	0.70	0.87	0.68	0.77
4	$I_i/100$	10.05	10.59	11.08	
5	$C_{c,i}^I$	0.14	0.18	0.09	
6	$C_{c,i}^{II}$	0.11	0.18	0.07	

$$C_{c,hc}^I = C_{c,5(1)}^I - C_{c,alk}^I = 0.14,$$

$$C_{c,hc}^{II} = C_{c,5(1)}^{II} - C_{c,alk}^{II} = 0.18.$$

Неидентифицированный спирт на обеих колонках элюируется между пиками пропанола-1 и бутанола-1, поэтому наиболее вероятными претендентами для него будут изомерные бутанолы — 2-метилпропанол-1, бутанол-2 или 2-метилпропанол-2 (менее вероятны спирты циклического строения). Поскольку молекулярная масса для изомерных бутанолов одинакова и равна 74.12, молекулярную массу неизвестного углеводорода можно оценить:

$$M_{5(1)} = \sqrt{\left(\frac{C_{c,alk}^I}{C_{c,5(1)}^I} M_{alk} + \frac{C_{c,hc}^I}{C_{c,5(1)}^I} M_{hc}\right)} \times \\ \times \sqrt{\left(\frac{C_{c,alk}^{II}}{C_{c,5(1)}^{II}} M_{alk} + \frac{C_{c,hc}^{II}}{C_{c,5(1)}^{II}} M_{hc}\right)} = 71.7.$$

Расчеты показывают, что  $M_{hc} = 70.73$ .

Записывая аналогичное уравнение для температуры кипения  $T_b$ , получим:

$$T_{b,5(1)} = \sqrt{\left(\frac{C_{c,alk}^I}{C_{c,5(1)}^I} T_{b,alk} + \frac{C_{c,hc}^I}{C_{c,5(1)}^I} T_{b,hc}\right)} \times \\ \times \sqrt{\left(\frac{C_{c,alk}^{II}}{C_{c,5(1)}^{II}} T_{b,alk} + \frac{C_{c,hc}^{II}}{C_{c,5(1)}^{II}} T_{b,hc}\right)} = 341.9.$$

Подставляя в последнее уравнение справочные значения для изомерных бутанолов (361.35 К для 2-метилпропанола-2, 372.65 К для бутанола-2 и 381.55 К для 2-метилпропанола-1), можно рассчитать возможные значе-

ния  $T_b$  неидентифицированного углеводорода (333.5 К, 328.3 К и 324.2 К соответственно). Сопоставление рассчитанной молекулярной массы  $M_{hc} = 70.73$  с возможными значениями  $T_b$  позволяет идентифицировать углеводород, входящий в суммарный пик 5(1), как циклопентан (предположение о том, что этот углеводород — метилциклобутан не подтверждается, поскольку  $T_{b,сн.} = 315.73$  К меньше, чем вычисленное для циклопентана; маловероятно также, что этот углеводород является каким-либо из изомерных диметилциклопропанов). Таким образом, второй компонент пика 5(1) — 2-метилпропанол-1.

”Подтверждающий” и ”разведочный” анализ обеспечил идентификацию следующих компонентов смеси 3: этилформиат, пропанол-1, 2-метилпропанол-1, циклопентан, бутанол-1, метилциклопентан, 2,2,4-триметилпентан, толуол и 2,3-диметилбутан.

Количественный анализ исследуемой смеси 3 проводили по хроматограммам ДТГ и ПИД, полученным на колонке 1. Среднее значение мольной концентрации  $C_{M,i}$  определяли по уравнению (13).  $K_{M,i}^I$  и  $K_{M,i}^{II}$  — вычисляли по уравнениям (4)–(5) на основании полученных методом подбора индексов чувствительности  $J_i^I$  и  $J_i^{II}$  (см. п. 4). Среднее значение массовой концентрации  $C_{b,i}$  определяли по уравнению, подобному (13), только вместо мольных коэффициентов чувствительности  $K_{M,i}^{I,II}$  в нем использовали  $K_{B,i}^{I,II} = K_{M,i}^{I,II} \frac{M_i}{M_{benz}}$  — массовые коэффициенты чувствительности соответствующего детектора для  $i$ -го компонента относительно стандартного вещества сравнения бензола;  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента;  $M_{benz} = 78.11$  — молекулярная масса бензола.

Как видно из приведенных в табл. 15–16 данных, погрешность расчета концентрации компонентов в массовых долях ( $\delta_{max} = 24\%$  для пика 4) значительно превышает погрешность определения концентрации в мольных долях ( $\delta_{max} = 9.1\%$ ), что можно объяснить увеличением систематической составляющей общей погрешности измерения, так как для определения  $K_{B,i}$  необходимо провести дополнительные расчеты, вносящие независимый дополнительный вклад в общую погрешность измерения.

Таким образом, использование комплексной хроматографической информации по удерживанию и сигналам двух различных детекторов ДТГ и ПИД позволяет разработать новые методы газохроматографического анализа сложных смесей различных веществ и значительно расширить возможности применения газовой хроматографии как при ”разведочном”, так и при ”подтверждающем” анализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы ”Интеграция” (проект №ИО588).

Таблица 15

**Результаты определения мольных и массовых концентраций  
компонентов смеси 3 на колонке 1**

№ п/п	Компоненты	Исходная концентрация		Рассчитанная концентрация и относительная погрешность $\delta$ , %		
		$C_{B,i}$	$C_{M,i}$	$K_{M,i}^I$	$K_{B,i}^I$	$K_{M,i}^{II}$
1	Этанол			2.94	1.73	4.35
2	Этилформиат	0.13	0.11	0.35	0.35	0.95
3	Пропанол-1	0.15	0.23	0.39	0.32	0.95
4	2,3-Диметилбутан	0.25	0.19	0.13	0.14	0.55
5	2-Метилпропанол-1 + циклопентан	0.2	0.2	0.36	0.33	0.21
6	Бутанол-1	0.08	0.085	0.35	0.34	0.81
7	Метилциклопентан	0.06	0.055	0.37	0.39	0.58
8	2,2,4-Триметилпентан	0.05	0.033	0.28	0.42	0.43
9	Толуол	0.08	0.067	0.31	0.38	0.51
10	Нонан			0.55	0.8	0.66

Таблица 16

**Результаты определения мольных и массовых концентраций  
компонентов смеси 3 на колонке 1**

№ п/п	Компоненты	Рассчитанная концентрация и относительная погрешность $\delta$ , %				
		$K_{B,i}^{II}$	$\bar{C}_{M,i}$	$\delta$	$\bar{C}_{B,i}$	$\delta$
1	Этанол	2.57				
2	Этилформиат	0.95	0.12	9.1	0.11	15.4
3	Пропанол-1	0.77	0.22	4.3	0.13	13.3
4	2,3-Диметилбутан	0.61	0.18	5.3	0.31	24.0
5	2-Метилпропанол-1 + циклопентан	0.19	0.24	4.3	0.18	10.0
6	Бутанол-1	0.80	0.09	5.9	0.08	0.0
7	Метилциклопентан	0.61	0.05	9.1	0.06	0.0
8	2,2,4-Триметилпентан	0.65	0.03	9.1	0.06	20.0
9	Толуол	0.62	0.07	4.5	0.07	12.5
10	Нонан	1.09				

## Литература

- [1] Зенкевич И.Г., Максимов Б.Н., Родин А.А. // Журн. аналит. химии. 1995. 50. №2. С. 118–135.
- [2] Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А. и др. Качественный хроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 243 с.
- [3] Вигдергауз М.С., Ланге П.К. // Журн. физ. химии. 1993. 67. №4. С. 815.
- [4] Wehrli A., Kovats E. // Helv. Chim. Acta. 1959. V. 42. №7. P. 2709.
- [5] Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1993. С. 58–63.
- [6] Multidimensional Chromatography. Ed. H.I. Goates. New York, Basel: Marsel Dekker, Inc, 1990. 357 pp.
- [7] Андреев Л.В., Уткина Т.А., Вигдергауз М.С. // Журн. физ. химии. 1965. 39. №10. С. 2525–2529.
- [8] Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1984. 39. №1. С. 151.
- [9] Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1986. 41. №10. С. 1882–1889.
- [10] Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1994. 49. №8. С. 796–803.
- [11] Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В., Платонов И.А. и др. Патент РФ №2137123. Приор. от 20.05.97. // Бюл. изобр. 1999. №25.
- [12] Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. и др. Патент РФ №2145709. Приор. от 01.06.98. // Бюл. изобр. 2000. №5.
- [13] Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. // Журн. аналит. химии. 2004. 59. №4. С. 1–9.
- [14] Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. В печати.
- [15] Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 197–219.
- [16] Арутюнов Ю.И. Хроматографическое измерение состава нефтяных газов. М.: Недра, 1987. 264 с.
- [17] Зельвенский В.Ю., Лавренова А.С. Количественная газовая хроматография химических реактивов. "Хроматография". Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ АН СССР, 1988. №6. С. 154–203.
- [18] Фарзани Н.Г., Ильясов Л.В. Автоматические детекторы газов. М.: Энергия, 1972. С. 81.
- [19] Арутюнов Ю.И., Кукшалова А.И., Онучак Л.А. и др. Патент РФ №2167422. Приор. от 20.05.01. // Бюл. изобр. 2001. №14.
- [20] Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В. и др. Практикум по газовой хроматографии: Учебное пособие. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1999. С. 67–112.

- [21] Андреев Л.В., Афанасьев М.И., Чаброва О.Г. и др. // Успехи химии. 1965. 34. №5. С. 920–948.
- [22] Авдеев С.В., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. и др. // Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С.Цветом: Сборник статей. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1999. С. 73–84.
- [23] Вигдергауз М.С., Курбатова С.В. // Журн. аналит. химии. 1991. 46. №4. С. 683–694.

Поступила в редакцию 12/V/2005;  
в окончательном варианте — 12/V/2005.

### GAS-CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF THE INTERMIXTURE WITH UNKNOWN COMPONENTS<sup>3</sup>

© 2004 Yu.I. Arutyunov, S.Yu. Kudryashov, L.A. Onuchak, I.A. Platonov<sup>4</sup>

New methods of qualitative and quantitative analysis of the complex mixtures, based on using of complex gas-chromatographic information (the retention index of investigated material, the molecular weight coefficient, the boiling point coefficient and coefficient of sensitivity of the thermal-conductivity detector and the flame ionization one and also values of molecular weight, boiling point and relative coefficients of sensitivity of used detectors for analyzed components) are proposed.

Paper received 12/V/2005;  
Paper accepted 12/V/2005.

---

<sup>3</sup>Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. P.P. Purygin.

<sup>4</sup>Arutyunov Yuriy Ivanovitch, Kudryashov Stanislav Yur'evitch, (kstasu@mail.ru), Onuchak Ludmila Artemovna, (onuchak@ssu.samara.ru), Platonov Igor Artem'evich, (pia@ssu.samara.ru), Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.