

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН, АННЕ ОРАВ

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

A. IVANOV, O. EISEN, ANNE ORAV. VÄLJUMISINDEKSITE MÄÄRAMISEST

A.IWANOW, O. EISEN, ANNE ORAV. ÜBER DIE BESTIMMUNG DER RETENTIONSINDICES

За последнее время опубликовано большое количество работ [1-6], в которых для качественной интерпретации хроматограмм использовались индексы удерживания или обсуждались возможности их применения.

Известно, что индексы удерживания вычисляются по формуле [7]:

$$I_x = 100 n \frac{\lg R_x - \lg R_N}{\lg R_{N+n} - \lg R_N} + 100 N, \quad (1)$$

где R_x , R_N и R_{N+n} — приведенные параметры удерживания искомого компонента и n -алканов, принятые за стандарты, с числом углеродных атомов N и $N+n$. При расчете индексов необходимо выполнение условия $R_N < R_x < R_{N+n}$, хотя в ряде случаев и допускается некоторая экстраполяция. В рекомендациях Комитета по вопросам представления данных в газовой хроматографии [8] считается обязательным применение n -алканов в качестве стандартов. Однако последнее условие значительно увеличивает затрачиваемое на анализ сложных многокомпонентных смесей время, особенно на капиллярных колонках, так как для полной качественной и количественной интерпретации необходимо дублирование анализов с чистой смесью и с добавкой n -алканов.

Ниже представлены результаты работы по расчету индексов удерживания без применения n -алканов. Анализировалась фракция сланцевой смолы грузинского липтобиолита, выкипающая в пределах 150—200°С и содержащая 69 компонентов. Хроматограмма смеси получена на хроматографе типа Chrom-2 с капиллярной колонкой (80 м, полиэтиленгликоль 4000, 91°, N₂). Время, затрачиваемое на один анализ, составляло 6 ч.

Получение окончательных результатов в случае повторных анализов затягивается не только за счет чистого хроматографирования, но и за счет дополнительных измерений и расчетов хроматограмм.

Расчет показал, что для определения индексов удерживания неизвестных компонентов можно применять не только n -алканы, но и любые другие компоненты, индексы которых в данных условиях хроматографирования известны. В таком случае формула (1) приобретает более общий вид:

$$I_x = (I_2 - I_1) \frac{\lg R_x - \lg R_1}{\lg R_2 - \lg R_1} + I_1, \quad (2)$$

где I_x , I_1 и I_2 — индексы удерживания искомого и двух любых известных компонентов, принимаемых за стандарты; R_x , R_1 и R_2 соответствующие приведенные параметры удерживания.

Следует особенно подчеркнуть равенство значений величины b'

$$b' = \frac{100n}{\lg k_{N+n} + \lg R_N} = \frac{I_2 - I_1}{\lg k_2 - \lg R_1} \approx \text{const} \quad (3)$$

в формулах (1) и (2), а также независимость этой величины от выбора стандартов, что во втором случае особенно важно.

Большие колебания значения b' свидетельствуют о наличии значительной флуктуации условий хроматографирования и о вытекающем из этого следствии — нарушении линейности зависимости $\lg R_N$ от числа углеродных атомов n -алканов, что, как известно, является основой применения системы индексов удерживания [9].

Для иллюстрации сказанного в таблице приведены результаты расчета индекса удерживания бензола с использованием в качестве стандартных веществ как n -алканов (формула (1)), так и ряда других компонентов, присутствующих в смеси (формула (2)). Приведены также значения b' для каждого случая.

Полученные данные подтверждают применимость формулы (2), открывающей более широкие возможности расчета индексов удерживания, а также указывают на достаточно широкие возможности экстраполяции при расчетах.

Результаты расчета $I_{\text{бензол}}$ по формуле (2) ($\lg R_{\text{бензол}} = 2,0569$)

Порядковый номер стандарта 1	$\lg R_1$	I_1	Порядковый номер стандарта 2	$\lg R_2$	I_2	b'	$I_{\text{бензол}}$	Отклонение от $I_{\text{бензол}} = 961,7$
16 (n -нонан)	1,8976	900	27 (n -декан)	2,1553	1000	387	961,7	0,0
10 (n -октан)	1,6385	800	33 (толуол)	2,3139	1061,5	386,5	961,8	+0,1
6	1,3222	673,3	31 (децен-1)	2,2765	1047	392	961,3	-0,4
13	1,8228	871,5	45	2,5827	1165,6	388	962,4	+0,7
34	2,3273	1066,6	54	2,8825	1282,3	387,5	961,6	-0,1

Линейность зависимости $I = \varphi(\lg R)$ указывает на возможность графического определения индексов. Применение при этом полулогарифмического масштаба значительно упрощает графический метод, так как исключает необходимость логарифмирования.

Преимущество описанного метода в том, что часто при анализе сложных многокомпонентных смесей некоторые компоненты уже известны. В то же время добавка стандартных веществ может изменить время удерживания отдельных компонентов, влияя тем самым на результаты определения. Определение же индексов на основании параллельной хроматограммы смеси n -алканов так же может оказаться не достаточно точным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кейко В. В., Прокопьев Б. В., Кузменко Л. П., Калинина Н. А., Гусаров А. В., Трофимов Б. А., Изв. АН СССР. Сер. хим., № 4, 755 (1969).
2. Douglas A. G., J. Chromatogr. Sci., 7, 582 (1969).
3. Юфит С. С., Руденко Б. А., Красная Ж. А., Докл. АН СССР, 188, 156 (1969).

4. Березкин В. Г., Сахаров В. М., Анваер Б. И., Заводск. лаборатория, 32, 669 (1966).
5. Krupčík J., Liška O., Singliar M., *Chromatographia*, 2, 393 (1969).
6. Schömburg G., *Chromatographia*, 2, 431 (1969).
7. Kovats E., *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915 (1958).
8. Ettore L. S., *Analyt. Chem.*, 36, 31A (1964).
9. Rohrschneider L., *Chromatographia*, 2, 437 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/X 1970

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 20. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1971, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 20
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1971, № 1

УДК 541.12.034.6

О. ЭЙЗЕН, ХЕЛЮ РАУДЕ, РЕЕТ ВИИРЕС, Х. КИППЕР

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ РЯБИНОВОГО ВИНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

O. EISEN, HELJU RAUDE, REET VIIRES, H. KIPPER. PIHLAKAMARJAVEINIS SISALDUVATE LENDUVATE ÜHENDITE KOOSTISE UURIMINE GAASIKROMATOGRAAFILISEL MEETODIL.

O. EISEN, HELJU RAUDE, REET VIIRES, H. KIPPER. INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF THE VOLATILE COMPOUNDS OF ASHBERRY WINE BY GAS CHROMATOGRAPHY

Объектом данного исследования служили рябиновые вина Валгаского винного завода разной выдержки, изготовленные в 1967 и 1969 гг. Анализировались четыре пробы вина: 1967 г., 1969 г., 1969 г., выдержанное при 50—54°С в течение месяца с аэрацией, и 1969 г., выдержанное при 50—54° в течение месяца без аэрации.

Пробы экстрагировались в делительной воронке смесью пентана с диэтиловым эфиром (9:1) [1] или только диэтиловым эфиром. После отгонки основной части растворителей экстракты подвергались газохроматографическому анализу на аппарате «Хром-3», снабженном пламенно-ионизационным детектором. Для газохроматографического анализа использовалась колонка из медной трубки длиной 6 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненная полиэтиленгликолем 4000 (15%) на хромосорбе W 60—80 меш. Газом-носителем служил азот со скоростью 25 см³/мин. Температура колонки 85°. Результаты анализа приведены в табл. 1 и 2.