

Содержание спиртов в винах и коньяке, %

Марка вина	Время изготовления	Происхождение	Исходный материал	Метанол	Этанол	n-Пропанол	Изобутанол	n-Бутанол	Изопентанол	n-Гексанол	n-Гептанол
«Пыльтсамаа кульдне»*	1959	ЭССР	Белая смородина	—	10,1	0,03	0,12	0,004	0,29	0,39	0,28
«Пыльтсамаа тымму»*	1967	ЭССР	Черная смородина	—	11,1	0,03	0,14	—	0,36	0,07	0,14
Пыльтсамаа-ское столовое вино*	1967	ЭССР	—	0,04	10,8	0,02	0,20	0,02	0,55	0,23	0,33
Домашнее вино	1967	ЭССР	Рябина	0,03	10,9	0,03	0,47	—	0,60	—	0,14
Рислинг	1967	Венгерская НР	Виноград	0,04	10,1	0,06	0,15	—	0,40	0,05	0,16
Коньяк	1960	Молдавская ССР	Виноград	0,004	41,0	0,1	0,24	—	0,1	—	—

* Изготовлено на сельскохозяйственном комбинате ЭРСПО Пыльтсамаа.

80 меш). Пики спиртов были идентифицированы с помощью эталонных веществ. 500 мл вина экстрагировали 4—5 раз диэтиловым эфиром (100 мл). Полученные экстракты объединяли и из них отгоняли при 35° С эфир без потери спиртов. Получали 50—55 мл экстракта. При экстрагировании из 250 мл коньяка получали 110 мл экстракта. Экстракты анализировали газохроматографически. Результаты анализа приведены в таблице.

Выяснилось, что по содержанию этанола исследованные вина мало отличаются друг от друга. Из других нормальных спиртов идентифицированы метанол, n-пропанол, n-бутанол, n-гексанол и n-гептанол. Низким содержанием отличаются метанол, n-пропанол и n-бутанол. Изобутанол, изопентанол и высшие спирты обнаружены в довольно больших количествах. Наибольшим содержанием изопентанола характеризуется домашнее вино и Рислинг. По сравнению с винами анализируемый коньяк помимо этанола содержит очень мало других спиртов.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/XII 1969

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KOIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1970. Nr. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1970, № 2

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

К ВОПРОСУ О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ХРОМАТОГРАММ

A. IVANOV, O. EISEN. KROMATOGRAMMIDE KVANTITATIIVSEST INTERPRETEERIMISEST
A. IWANOW, O. EISEN. ÜBER DIE QUANTITATIVE INTERPRETATION DER CHROMATOGRAMME

Количественное определение содержания компонентов в сложных смесях на основании газохроматографического анализа производится обычно путем измерения площадей пиков S_i на хроматограмме. Известны также расчеты, основанные на измерении величин пропорциональ-

Относительные ошибки расчета хроматограммы двенадцатикомпонентной смеси (температура колонки 70°, гелий — 50 мл/мин)

Компоненты	Действительное содержание компонентов в смеси, вес. %	Методы расчета				
		без учета R_i		с учетом R_i		без учета R_i
		$S_i = h_i \mu_{0,5i}$	$S_i = h_i t_{уд i}$	$S_i = h_i \mu_{0,5i}$	$S_i = h_i t_{уд i}$	
1	2	3	4	5	6	7
1. <i>n</i> -Гексан	9,1	26,4	13,2	17,6	5,5	11,0
2. <i>транс</i> -1,3-Пентадиен	2,1	0,0	4,5	10,0	5,0	4,8
3. <i>цис</i> -1,3-Пентадиен	4,9	} 14,2	} 1,4	} 4,3	} 5,0	} 2,1
4. <i>n</i> -Гептан	9,2					
5. Циклогексан	8,2	2,4	4,9	0,0	2,4	3,7
6. Гептен-1	7,5	13,3	16,0	0,0	1,3	13,8
7. Метилциклогексан	9,0	6,7	8,9	1,1	4,5	7,8
8. <i>n</i> -Октан	11,8	10,2	19,5	4,2	12,7	18,7
9. Циклогексен	7,9	10,8	21,5	7,6	20,3	19,0
10. 2,4-Диметилпентадиен-1,3	8,2	26,8	30,5	2,4	2,4	29,3
11. Бензол	12,0	4,2	1,7	0,8	5,0	5,0
12. Толуол	10,1	22,3	4,0	18,8	8,9	1,0

* $t_{уд i}$ измерялось при помощи лупы Бринеля.

ных площадям пиков, таких, как высот h_i или произведений высот на время удерживания $h_i t_{уд i}$. Ввиду того что теоретически можно обосновать большую точность расчета по площадям, наибольшее распространение получили именно эти методы [1, 2].

В. Богомоловым, Х. Миначевым [3] и Н. Туркельтаубом с сотрудниками [4] проведено сравнение различных методов расчета, из которого можно сделать вывод, что количественная интерпретация хроматограмм по произведению высот на время удерживания $h_i t_{уд i}$ не уступает в точности методам расчета по площадям, в частности наиболее распространенному из них $S_i = h_i \mu_{0,5i}$ (где $\mu_{0,5i}$ — ширина пика i -го компонента на половине высоты).

В практике хроматографического анализа часто приходится сталкиваться с неполностью разделенными пиками, и вполне очевидно, что в таких случаях удобнее производить расчет по методу $h_i t_{уд i}$ [5]. В связи с этим интересно сравнить методы $h_i t_{уд i}$ и $h_i \mu_{0,5i}$ в конкретных условиях работы с хроматографом УХ-1, снабженным катарометром и насадочной колонкой (6 м × 0,4 см), заполненной полигликолем 4000 на хромосорбе W в соотношении 20 : 80.

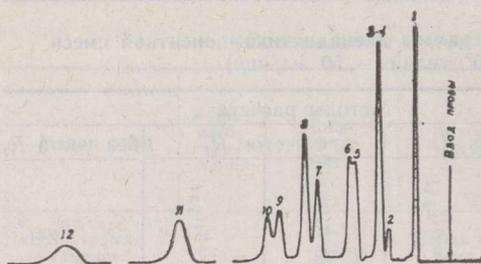
В таблице приведены относительные ошибки расчета хроматограмм двенадцатикомпонентной смеси, содержащей свыше 30% ненасыщенных углеводородов, полученные двумя методами:

$$S_i = h_i \mu_{0,5i} \quad (1)$$

и

$$S_i = h_i t_{уд i} \quad (2)$$

Ширина пиков $\mu_{0,5i}$ измерялась при помощи лупы Бринеля с точностью до 0,1 мм, а остальные величины — миллиметровой линейкой, за исключением седьмой графы, где $t_{уд i}$ определялось также лупой Бри-



Хроматограмма двенадцатикомпонентной смеси. Порядок выхода компонентов соответствует приведенному в таблице.

неля. Максимальная абсолютная ошибка не превышала 2,5%. Из представленной на рисунке хроматограммы видно, что *цис*-1,3-пентадиен и *n*-гептан выходили в виде одного пика. Пики циклогексана и гептена-1, метилциклогексана и октана, а также циклогексена и 2,4-диметилпентадиена-1,3 частично перекрывали друг друга.

Относительные ошибки анализа, приведенные в таблице, найдены на основе прямого расчета

по (1) и (2) (графы 3 и 4), и с поправкой на относительную молярную чувствительность R_i [4, 6, 7] (графы 5 и 6).

Полученные результаты показывают, что применение поправочного коэффициента R_i полностью не устраняет ошибок хроматографического анализа, а только снижает их. В случае неположительно разделенных пиков измерение хроматограмм методом $h_i t_{уд_i}$ вполне оправдано. При этом с увеличением точности измерения повышается также и точность результатов (см. таблицу; графа 7).

Следует также учесть, что метод $S_i = h_i t_{уд_i}$ менее трудоемкий, чем методы, основанные на измерении площадей. Кроме того, при этом методе определяется также время удерживания $t_{уд_i}$, которое является необходимой величиной при идентификации компонентов по относительному времени или по индексам удерживания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962, с. 241.
2. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, М., 1967.
3. Богомолов В. И., Миначев Х. М., Молекулярная хроматография, М., 1964, с. 10.
4. Туркельтауб Н. М., Шемятенкова В. Т., Паламарчук Н. А., Нечаева Л. А., Заводск. лаборатория, **26**, 1075 (1960).
5. Иванова М. П., Петрова В. И., Сидоров Р. И., Нефтехимия, **9**, 610 (1969).
6. Эйзен О. Г., Докт. диссертация. Ин-т химии АН ЭССР, 1966.
7. Rosie D., Grob R., Analyt. Chem., **29**, 1263 (1957).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/XII 1969