

УДК 543.544 (547.31)

Разделение и идентификация изомерных углеводородов методами капиллярной газовой хроматографии и сочетаниями ее с масс-спектрометрией и ИК-Фурье-спектроскопией

Л. Сояк

ЛАДИСЛАВ СОЯК — профессор факультета естественных наук Химического института Университета Коменского. Область научных интересов: теория и практика газовой хроматографии углеводородов.

Prirodovedcka fakulta UK, Chemický ústav, Mlynská dolina, CH-2, 84215 Bratislava, Slovak Republik.
E-mail: sojak@fns.uniba.sk

Представлены результаты исследований автора по газохроматографическому анализу изомерных углеводородов с помощью капиллярной газовой хроматографии (КГХ). Определены разделительные системы, сочетающие высокую эффективность капиллярных колонок с изомерной селективностью жидкокристаллических неподвижных фаз, для разделения позиционных и *цис-транс*-изомеров, а также диастереоизомерных углеводородов. Показано, что одной из причин плохой воспроизводимости индексов удерживания углеводородов является адсорбция анализируемых соединений на поверхности границы раздела полярной жидкой неподвижной фазы с газовой фазой. На основании закономерностей структура—удерживание в гомологических рядах предложен метод идентификации углеводородов по нелинейной асимптотически убывающей зависимости факторов гомоморфии от числа атомов углерода в гомологах. Эта тонкая зависимость позволила открыть аномальное поведение (пропильный эффект) в удерживании некоторых гомологов в разных гомологических рядах. Температуры кипения для изомерных углеводородов коррелируют с точностью $\pm 0,1$ °C с температурами кипения, измеренными на основе корреляционной зависимости индексов удерживания. Показано, что если масс- и ИК-спектры анализируемых изомерных углеводородов одинаковы, то система индексов удерживания является основным способом для идентификации.

Введение. Изомеры углеводородов нефти и проблема их разделения и идентификации

Углеводороды представляют собой важное природное сырье для промышленности или являются полупродуктами и продуктами. Они же вносят значительный вклад в загрязнение окружающей среды [1]. Поэтому аналитическая химия уделяет постоянное внимание развитию новых методов для их анализа. Большое число разнообразных углеводородных компонентов — основная составляющая сырой нефти и фракций ее переработки. Многообразие обусловлено изомерией углеводородов: число возможных изомеров с

ростом числа атомов углерода в молекуле увеличивается в геометрической прогрессии. Так, возможно существование более 4 миллиардов изомерных алканов C₃₀. Современная газовая хроматография имеет возможность анализировать *n*-алканы приблизительно вплоть до C₁₃₀, т.е. число анализируемых углеводородов является гигантским.

Детальный анализ индивидуальных изомеров углеводородов показывает, что изомеры имеют разную реакционную способность, образуют продукты с разными свойствами и часто проявляют разную биологическую активность или токсичность. Для разделения и идентификации изомеров требуется подбор соответствующих разделительных систем и создание методов идентификации. Сложность идентификации обусловлена близостью физико-химических характеристик изомеров углеводородов. Наиболее перспективным методом для их подробного анализа служит капиллярная газовая хроматография.

Настоящая статья содержит обзор результатов исследований автора по использованию капиллярной газовой хроматографии для анализа углеводородов [2].

Модельные смеси

Недостаток углеводородных эталонных материалов можно преодолеть путем использования специальных продуктов реакции, получаемых в основном по реакциям метиленирования (присоединения метилена), изомеризации и дегидрирования [3]. Образующиеся продукты разделяют методом препаративной вытеснительной жидкостной хроматографии на силикагеле с помощью адсорбционно-флуоресцентного метода (FIA) по типам углеводородов. Таким образом были получены модельные смеси изомеров и смеси углеводородов разных гомологических рядов, таких как алканы, алкены, алкадиены, алкины, циклоалканы, циклоалкены, циклоалкадиены и ароматические углеводороды. Эти смеси, дополненные доступными стандартными образцами углеводородов, использовались для изучения их разделения и для идентификации методом капиллярной газовой хроматографии.

Основной задачей газохроматографического анализа является разделение компонентов анализируемой смеси. Исключительно высокая эффективность капиллярных газохроматографических колонок и их изомерная селективность предоставляют такую возможность для разделения изомерных углеводородов с близкими физико-химическими свойствами. Высокоэффективные разделительные системы представляли собой длинные капиллярные колонки (вплоть до 300 м), колонки малого внутреннего диаметра (до 100 мкм), с тонкой пленкой неподвижной фазы (до 0,01 мкм) и колонки с рециклированием анализируемого компонента (циркуляционная хроматография). Так, прекрасно себя показала капиллярная колонка с *неполярной* неподвижной фазой Аполан (примерно 700000 эффективных тарелок для колонки с размерами 200 м × 0,25 мм) [4]. Ее эффективность близка к самой высокой в газовой хроматографии, в том числе и для колонок с малым внутренним диаметром [5]. Колонки такой эффективности использовали для исследования разделения позиционных и *цис-транс*-изомерных *n*-алкенов C₁₅—C₁₉ [6—8].

Позиционные изомеры

Из хроматограмм *n*-октадеценовых изомеров (рис. 1) ясно, что разделение соседних позиционных изомеров (отличающихся положением двойной связи) при перемещении двойной связи от конца в середину углеродной цепи молекулы постепенно становится все более сложным. Позиционные *цис*-, *транс*-изомеры с двойной связью в середине углеродной цепи молекулы (*цис*-9-, *транс*-9-октадецены) от соседних позиционных изомеров даже на такой исключительно эффективной колонке полностью не разделяются. Согласно оценке [6], для количественного разделения позиционных изомеров с двойной связью в середине цепи необходима эффективность 3—10 миллионов тарелок.

Факторы селективности α для *пара*-/*мета*-кислот на различных неподвижных фазах

Неподвижная фаза	Температура, °С	Фактор селективности α
Бензосульфат рубидия	80	0,79
Карбовакс 20М	80	0,96
Сквалан	80	0,98
Силикон OV-22	80	0,99
Силикон OV-101	80	1,01
α -DEX 20 (α -декстрин)	70	1,09
4-Метокси-4'-этокси-азоксибензол (МЭАБ)	80	1,14
РОВАР-20	65	1,21
α -Циклодекстрин	100	3,80

Разделение позиционных изомеров на капиллярной колонке с *полярной* неподвижной фазой Карбовакс 20М (500 000 тарелок) (рис. 1, б) [6] аналогично разделению на неполярном Аполане. По-видимому, при разделении положительный эффект увеличения экранирования полярных взаимодействий при перемещении двойной связи от конца в середину углеродной цепи полностью компенсируется усилением адсорбции позиционных изомеров на поверхности границы раздела полярная неподвижная фаза—газовая фаза. Полярность позиционных изомеров *n*-алкенов уменьшается при перемещении двойной связи от конца к середине углеродной цепи, а адсорбция увеличивается.

Эти результаты заставляют искать разделительные системы, объединяющие высокую эффективность капиллярной колонки с изомерной селективностью используемых неподвижных фаз. Изомерная селективность неподвижных фаз характеризуется фактором селективности α *пара*-/*мета*-кислота на этих фазах [7] (табл. 1). Видно, что для обычных полярных (Карбо-

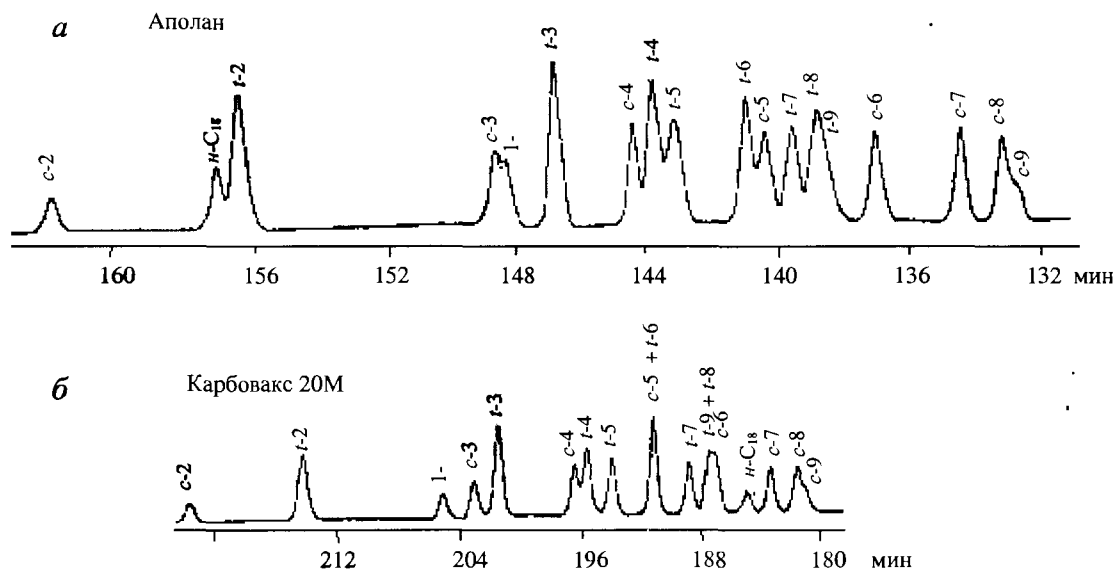


Рис. 1. Хроматограммы разделения изомеров *n*-октадецена на двух различных капиллярных колонках:

а — колонка 200 м, неподвижная жидкая фаза (НЖФ)—Аполан, 160 °С, давление газа-носителя — 0,3 МПа N₂; б — колонка 300 м, НЖФ—Карбовакс 20М, 110 °С, давление газа-носителя — 0,3 МПа N₂. Обозначения *t* — *транс*, *c* — *цис*, *n*-C₁₈—*n*-октадекан, 1- — октадецен-1

вакс 20М, Силикон OV-22) или неполярных (Сквалан, Силикон OV-1) неподвижных фаз значения α близки к 1. Самые низкие и самые высокие значения α характерны для неподвижных фаз, которые, к сожалению, непригодны для получения высокоэффективных капиллярных колонок. Однако жидкие кристаллы в качестве неподвижных фаз демонстрируют относительно высокие значения α (например, $\alpha_{\text{МЭАБ}} = 1,14$ при 80 °С) и даже вполне подходят для создания высокоэффективных капиллярных колонок. Среди исследованных жидких кристаллов самое высокое значение α (1,21) имеет неподвижная фаза из жидкокристаллического полимера 4-октилкси(4-алкил-оксифенилбензоат)полиметилсилоксана (РОВАР-20) в виде пленки оптимизированной толщины [9].

Значение вклада селективности жидкокристаллической неподвижной фазы в разделение изомеров была показана на примере *n*-додеценов на двух колонках (рис. 2). На колонке с МЭАБ все *транс*- и *цис*-позиционные изомеры, включая изомеры с двойной связью в середине углеродной цепи (*цис*-6- и *транс*-6-додецен), разделяются в течение значительно более короткого времени. Кроме того, в случае изомеров *транс*-5/*транс*-6-додеценов изменяется даже порядок элюирования позиционных изомеров.

Такое удерживание позиционных изомеров на жидкокристаллической фазе объясняется зависимостью значений α от числа атомов углерода, наблюдаемой для всех соседних позиционных изомеров *n*-алкенов C_{11} — C_{13} на жидкокристаллической (ОВО) неподвижной фазе и на Сквалане [10, 11] (рис. 3). Значения α выше для жидкокристаллической фазы, что означает: селективность по отношению к позиционным изомерам увеличивается при перемещении двойной связи от середины к концу углеродной цепи молекулы. Поскольку порядок элюирования позиционных изомеров изменяется в том же направлении, достичь их разделения на мезогенной (упорядоченной) фазе легче, чем на немезогенных фазах. Исключение представляет собой пара *транс*-5-/*транс*-6-додецены, когда изомер с положением двойной связи ближе к середине цепи удерживается сильнее. Этот эффект обуславливает изменение в монотонном удерживании *n*-алкеновых гомологов и позиционных изомеров на жидкокристаллической фазе.

Эффект альтернирования на жидкокристаллических фазах представляет собой небольшие изменения в монотонной зависимости величин удерживания гомологов и изомеров в зависимости от числа атомов углерода хроматографируемых соединений при изменении положения двойной связи, что связано с большей длиной хроматографируемых соединений. Например, для *n*-додеценов, как и для остальных *n*-алкенов с четным числом атомов углерода, эффект альтернирования проявляется в повышенном удерживании *транс*-додеценов с четным положением двойной связи и *цис*-додеценов с нечетным положением двойной связи (рис. 3 и 4).

В результате имеем обратный порядок элюирования *транс*-5- и *транс*-6-додеценов и увеличение разницы в удерживаниях *цис*-5- и *цис*-6-додеценов. Возможность разделения позиционных изомеров с двойной связью, расположенной в середине углеродной цепи молекулы (эти позиционные изомеры являются наиболее сложными для разделения на немезогенных фазах), объясняется уникальной селективностью жидкокристаллических неподвижных фаз в капиллярной газовой хроматографии.

Изменение удерживания наблюдается на жидкокристаллических фазах для всех исследованных типов углеводородов, например, рост удерживания проявляется [12] для алкинов-1 и алкинов-3 с нечетным числом атомов углерода. Увеличение удерживания характерно и для алкилбензолов и диалкилбензолов с нечетным числом атомов углерода в главной (более длинной) цепи [13].

цис-транс-Изомеры

Полученные на неполярной сквалановой фазе данные по удерживанию дают возможность для идентификации *цис-транс*-*n*-алкенов. На рис. 5 представлено удерживание соответствующих пар *цис*- и *транс*-*n*-алкенов C_6 — C_{13} с двойной связью в положении от 2 до 6 на Сквалане при 100 °С. Как видно, *транс*-изомер элюируется перед соответствующим *цис*-изомером только для алкенов до C_9 . У изомерных алкенов-2 *транс*-изомеры элюируются первыми. Однако в ряду алкенов-3 постепенно изменяется последовательность удерживания *цис-транс*-изомеров с ростом числа атомов углерода в молекуле. Так, у низших алкенов первыми элюируются *транс*-алкены-3, а для высших

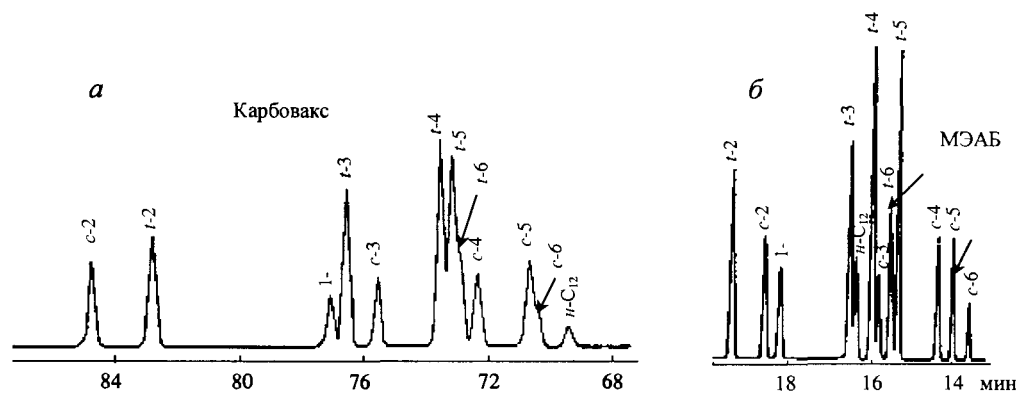


Рис. 2. Хроматограммы разделения изомеров *n*-додецена на двух различных колонках [7]:

a — колонка 300 м, НЖФ—Карбовакс 20М, 43 °С, давление газа-носителя 0,3 МПа H_2 , эффективность 500000 тарелок; *б* — колонка 90 м, МЭАБ, 90 °С, $\bar{v} = 35$ см/с H_2 , эффективность 200000 тарелок

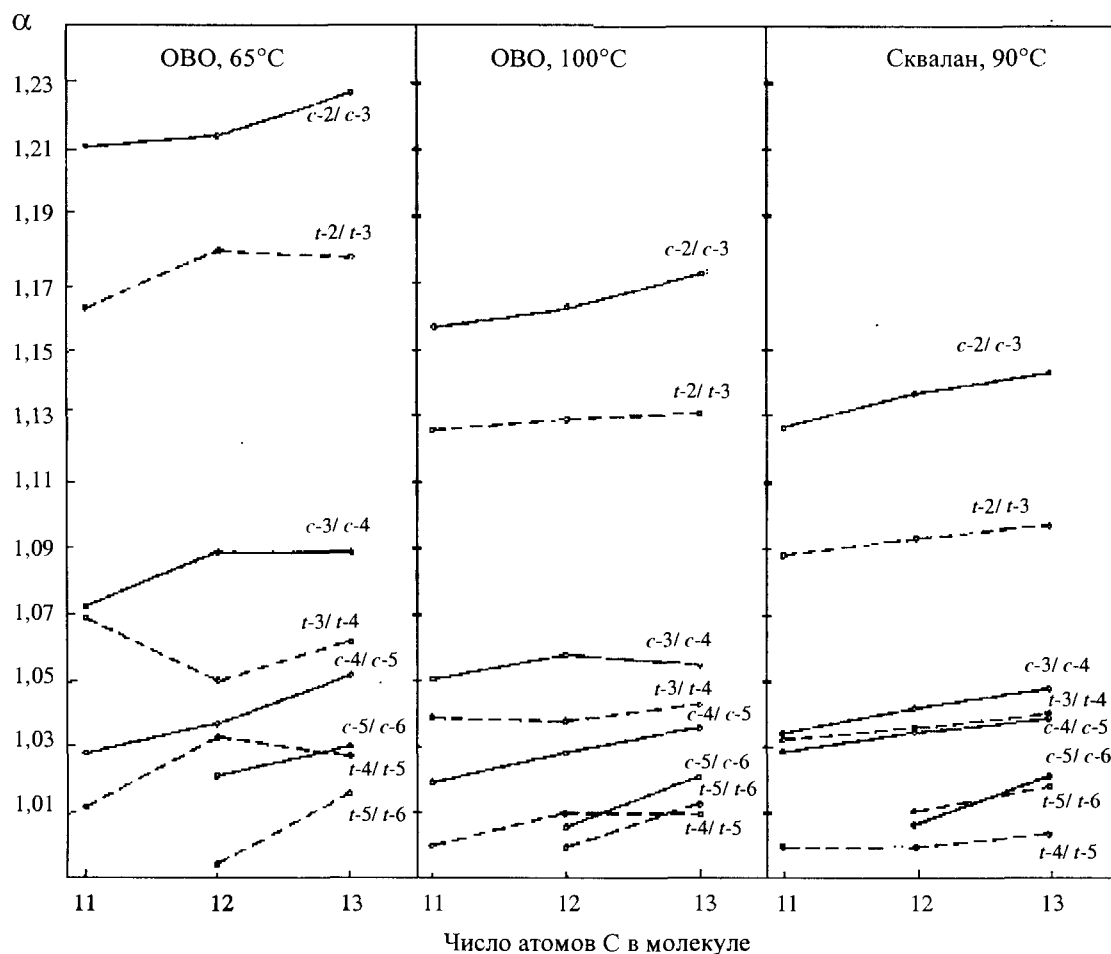


Рис. 3. Зависимость фактора селективности позиционных изомеров *n*-алкенов C_{11} – C_{13} от числа атомов углерода в алкене при разделении на двух фазах: жидкокристаллической ОВО и на Сквалане [10, 11]

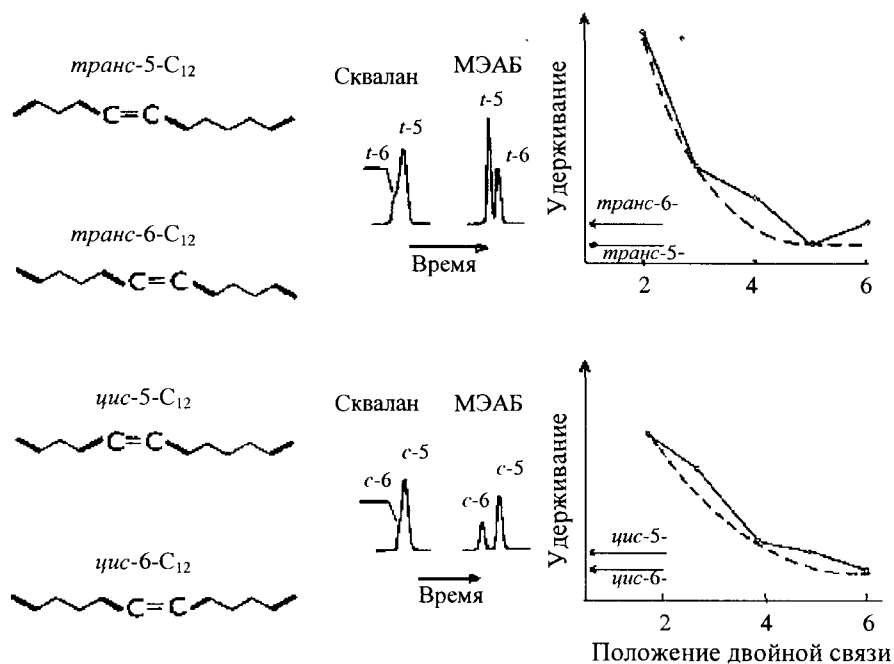


Рис. 4. Изменения в удерживании изомерных *транс*- и *цис*-додеценов при изменении в додеcene положения двойной связи при разделении на жидкокристаллическом МЭАБ

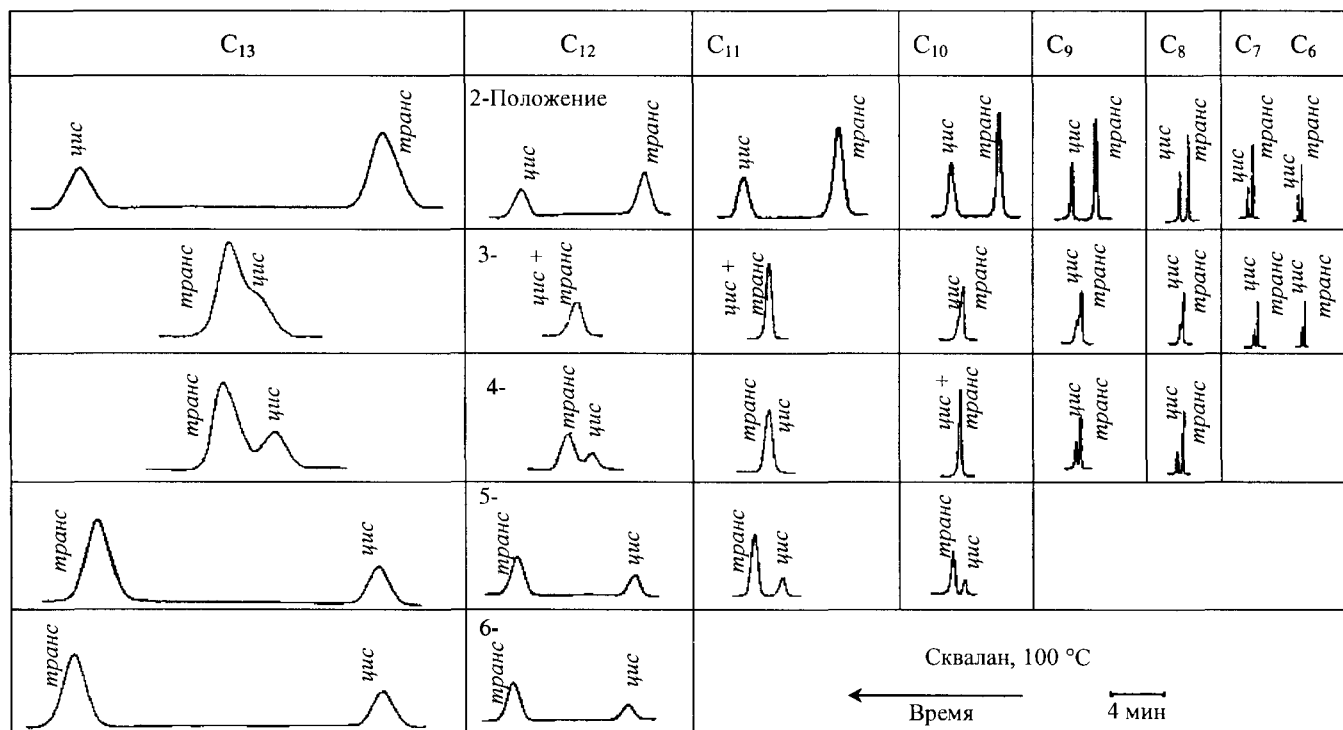


Рис. 5. Разделение *цис/транс*-*n*-алкеновых изомеров C₆–C₁₃ в зависимости от положения двойной связи и числа атомов углерода сорбатов на Сквалане при 100 °С

алкенов — *цис*-алкены-3. Наблюдаемое постепенное изменение последовательности удерживания изомеров алкенов-4 происходит быстрее, чем для изомеров алкенов-3. Среди *цис-транс*-изомеров с «более внутренней» двойной связью (например, с двойной связью в положениях 5-, 6- и 7-) *цис*-изомер элюируется первым.

Разделение *цис*- и *транс*-изомеров алкенов на мезогенной фазе может быть лучшим или худшим, чем на немезогенной фазе [14–16]. При разделении *цис-транс*-алкеновых изомеров селективность жидкокристаллической фазы выше для *транс*- вследствие более вытянутой формы их молекул [10]. На жидкокристаллической фазе МЭАБ все *транс*-*n*-додецены имеют более высокое удерживание, чем соответствующие *цис*-алкены. При сравнении разницы индексов удерживания $\Delta(\delta I)$ для *цис-транс*-изомеров *n*-додеценов на МЭАБ и на Сквалане (табл. 2) видно, что удерживание *транс*-изомеров при четном положении

Таблица 2

Разница в индексах удерживания δI *цис*- и *транс*-изомеров *n*-додеценов на МЭАБ и Сквалане при 87 °С

Изомер	δI		$\Delta(\delta I)$ между фазами
	МЭАБ	Сквалан	
<i>транс</i> -2-/ <i>цис</i> -2-	8,5	-4,2	12,7
<i>транс</i> -3-/ <i>цис</i> -3-	8,9	0,9	8,0
<i>транс</i> -4-/ <i>цис</i> -4-	22,2	1,4	20,8
<i>транс</i> -5-/ <i>цис</i> -5-	19,0	5,2	13,8
<i>транс</i> -6-/ <i>цис</i> -6-	28,2	4,9	23,3

двойной связи увеличивается и даже наблюдается изменение порядка элюирования изомеров [7]. Для оптимизации разделения *цис-транс*-изомеров на жидкокристаллической фазе можно использовать различие в температурных зависимостях их индексов удерживания. На всех исследованных неподвижных фазах температурные коэффициенты удерживания *цис*-изомеров выше, чем соответствующих *транс*-изомеров. На МЭАБ различия dI/dT для *цис*-изомеров/*транс*-изомеров составляет -0,2 е.и./град, что существенно выше, чем на неполярном Сквалане, -0,03 е.и./град (е.и. — единиц индекса).

Диастереоизомеры и энантиомеры

В результате сравнения значений удерживания самых сложных для разделения диастереомерных алканов C₈–C₁₀ на мезогенных и немезогенных фазах, приведенных в табл. 3, можно утверждать, что жидкокристаллические фазы (РВО, РгВНР) более предпочтительны, чем немезогенные фазы [17]. Разделение диастереоизомеров 3,4-диметилгексана с низкими температурами кипения и с низким фактором удерживания k на мезогенной фазе удалось провести при использовании колонки с малым внутренним диаметром (100 мкм) (рис. 6), позволяющей повысить k и тем самым эффективность колонки [18]. Как правило, лучшим будет разделение диастереоизомеров на жидкокристаллической фазе, если изомер с более вытянутой структурой молекулы имеет примерно такое же

Таблица 3

Разница в индексах удерживания δI для диастереомерных алканов C_8-C_{10} на разных неподвижных фазах при 40 °C

Диастереомерные алканы	δI				
	Сквалан	Ucon	LB SE-30	PBO	PtVHP
3,4-Диметилгексан	0,0	0,0	0,3	0,0	0,9
3,5-Диметилгептан	0,0	0,0	1,1	1,5	3,3
3,6-Диметиллоктан	0,0	0,0	0,8	1,1	2,4

удерживание, как и соответствующий диастереоизомер на немезогенной неподвижной фазе.

Применение очень высокоэффективных колонок в циркуляционной капиллярной газовой хроматографии (даже при низкой хиральной селективности неподвижной фазы) помогает решить сложную проблему разделения энантиомеров и стереоизомеров [19]. Была предложена новая система капиллярной газовой хроматографии с рециклированием, в которой кран для рециклирования был заменен на перистальтический насос. Возможности этих систем продемонстрированы на примере разделения стереоизомеров 3,4-диметилгексана. Этот углеводород состоит из пары диастереоизомеров (1:1), где один диастереоизомер представляет собой рацемическую смесь энантиомеров, а другой — ахиральную мезоформу. На их газовой хроматограмме (разделение на ахиральной и хиральной неподвижных фазах) наблюдается два пика с количественным соотношением 1:1 и три пика с отношением 1:1:2 соответственно (рис. 7). Фактор селективности для диастереоизомеров 3,4-диметилгексана на OV-1 при 30 °C составляет 1,006 (для сравнения: на жидкокристаллической фазе 4',5-*n*-гексилпиримидин-2-илфениловом сложном эфире 4-*n*-амилбензойной кислоты (PtVHP) $\alpha = 1,049$). Фактор селективности для энантиомеров 3,4-диметилгексана на Хирасил- β -Декс [30%(мас.), в OV-1701] при 50 °C составляет $\alpha = 1,08$, а для второго энантиомера и мезоформы $\alpha = 1,009$. Эффективность капиллярной ГХ-колоники с рециклированием составляла ~2 млн теоретических тарелок.

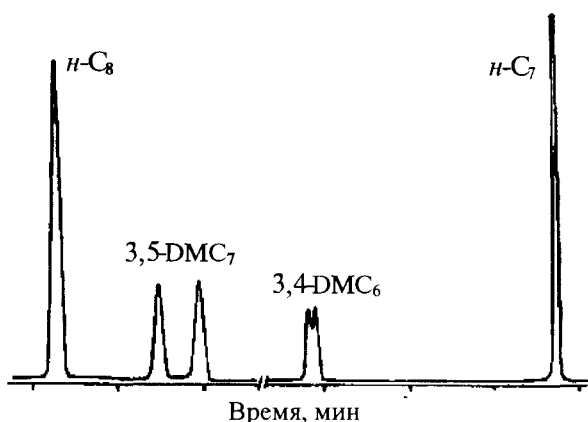


Рис. 6. Разделение диастереоизомерных 3,4-диметилгексана (3,4-ДМС₆) и 3,5-диметилгептана (3,5-ДМС₇)

Колонка 112 м × 110 мкм с жидкокристаллической фазой PtVHP при 40 °C

Стереоизомеры 3,4-диметилгексана

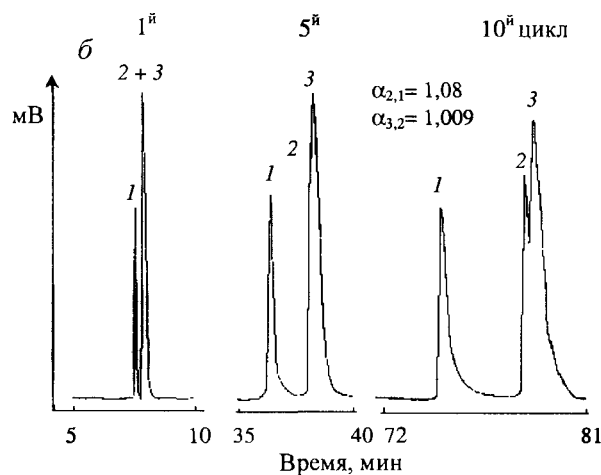
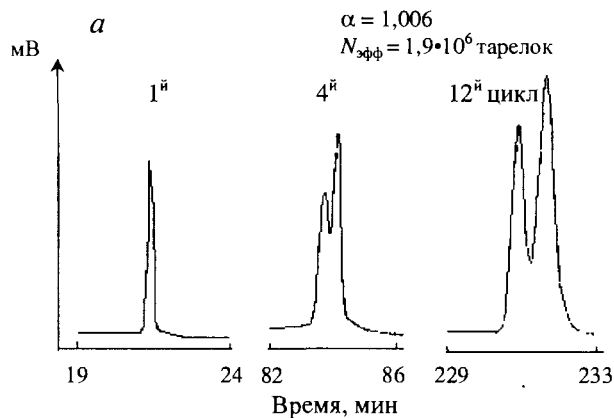
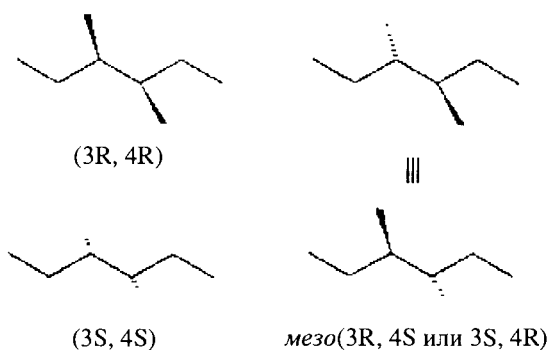


Рис. 7. Разделение стереоизомеров 3,4-диметилгексана на разных колонках:

a — 50 м × 320 мкм × 0,2 мкм OV-1, 30 °C; *б* — 50 м × 250 мкм × 0,2 мкм Хирасил- β -Декс (30% селектора) при 50 °C (1, 2 — энантиомеры, 3 — мезоформа)

Сложные смеси

Превосходство ГХ-систем, сочетающих высокую эффективность капиллярных колонок с высокой изомерной селективностью жидкокристаллических неподвижных фаз, при разделении сложных смесей было показано в результате сравнения разделения продуктов процесса OLEX (все изомерные *n*-алкены $C_{10}-C_{13}$

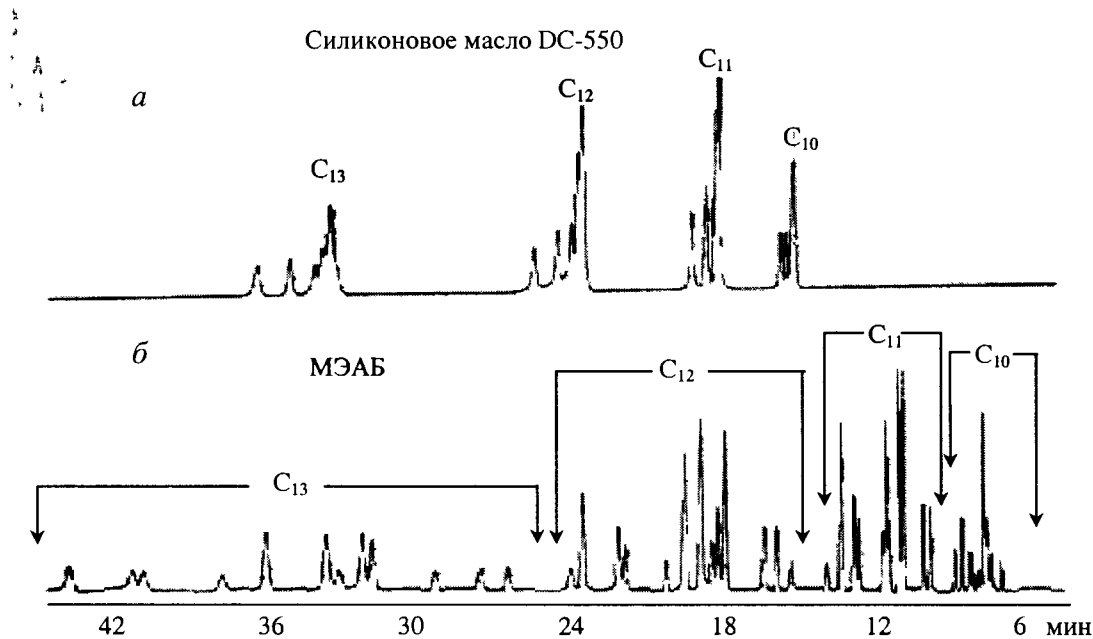


Рис. 8. Хроматографическое разделение *n*-алкенов и *n*-алканов C₁₀–C₁₃ процесса OLEX:

a — колонка 100 м × 0,25 мм с силиконовым маслом DC-550, 110 °С; *б* — колонка 90 м × 0,25 мм с МЭАБ, 80 °С

и *n*-алканы C₁₀–C₁₃) на указанных колонках с разделением на близких по размеру колонках со сходной эффективностью, но при использовании мезогенной и немезогенной полисилоксановой неподвижной фазы (рис. 8) [7]. Как и ранее, диапазон значений удерживания для изомерных *n*-алкенов на жидкокристаллических фазах, определяемый как разница между самыми высоким и низким индексами удерживания для разделяемых изомеров, является существенно большим для жидкокристаллических фаз (табл. 4).

Таблица 4

Интервалы изменения индексов удерживания изомеров *n*-деценов на различных неподвижных фазах при 50 °С

Неподвижная фаза	$I_{\min} - I_{\max}$	$\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$
Сквалан	979,2–999,2	20,0
Апиезон	983,0–1005,7	22,7
7,8-Бензохинолин	998,0–1028,0	30,0
Ди- <i>n</i> -бутилтетрахлорфталат	998,0–1029,8	31,8
Полиэтиленгликоль 4000	1035,7–1068,9	33,2
4-Метокси-4'-этоксиназоксид-бензол (при 70 °С) (МЭАБ)	973,3–1030,0	56,7

Полученные результаты демонстрируют преимущества применения жидкокристаллических неподвижных фаз в капиллярной газовой хроматографии для разделения всех типов изомерных углеводородов. В случае многокомпонентных смесей, содержащих углеводороды разных классов, наиболее эффективно применение высокоэффективной капиллярной колонки с неполярной неподвижной фазой при последующей криофоку-

сировке с вводом неразделенных пиков во вторую капиллярную колонку, покрытую более селективной по отношению к изомерам (и умеренно полярной) жидкокристаллической фазой, т.е. применение так называемой «многомерной капиллярной ГХ».

Идентификация

Идентификация изомерных углеводородов, как правило, представляет собой наиболее сложную стадию газохроматографического анализа. Проблемы идентификации газохроматографически разделенных углеводородов связаны обычно либо с отсутствием материалов для сравнения, либо с отсутствием опубликованных данных по удерживанию и их недостаточной воспроизводимостью; кроме того, с недостаточной точностью используемых соотношений структура–удерживание и методов вычисления значений удерживания, а также с ограничениями комбинированных хроматографических-спектрометрических методов (ГХ-МС-ИКФ), используемых для идентификации изомерных углеводородов.

Данные по удерживанию

Логарифмический индекс удерживания (индекс удерживания Ковача) I был достаточно давно рекомендован для идентификации анализируемых компонентов на основании данных по удерживанию. В газовой хроматографии удается достичь высокой точности измерения индекса удерживания — стандартное отклонение ~0,01 е. Однако межлабораторная воспроизводимость индексов удерживания гораздо ниже. Например, в работе [20] для индексов удерживания, полученных при стандартных условиях, декларируется воспроизводимость индексов удерживания анализируемых компонентов, измеренных на полярной не-

подвижной фазе Карбовакс 20М, не лучше чем 2 е.и.. По мнению автора, этот результат можно объяснить различиями во внутреннем диаметре используемых капилляров и соответствующими различиями в толщине используемых пленок неподвижной жидкой фазы, что приводит к разной адсорбции растворенных веществ на границах раздела фаз.

Адсорбция на границе раздела фаз

Речь пойдет об адсорбции анализируемых компонентов на границах раздела неподвижной жидкой фазы с газом-носителем и с внутренней стенкой капиллярной колонки [21]. В этом случае, данные по относительному удерживанию r и индексы удерживания I зависят от количества неподвижной фазы в колонке и от свойств внутренней стенки колонки. Для разделительных систем, в которых углеводороды анализируются на полярных неподвижных фазах, имеют место адсорбционные взаимодействия анализируемых компонентов на границе полярная жидкая фаза—газовая фаза.

В табл. 5 приведены значения относительного удерживания для алкилбензолов, измеренные на двух капиллярных колонках с различной толщиной пленки из Карбовакса 20М [2]. Интересно, что при уменьшении толщины пленки неподвижной фазы относительное удерживание пар разделяемых алкилбензолов может и увеличиваться, и уменьшаться. При использовании более тонкой пленки жидкой фазы относительный вклад адсорбции на поверхности границы раздела полярная неподвижная фаза—газовая фаза в удерживание анализируемого компонента становится больше. Этот эффект обратно пропорционален полярности алкилбензола. По этой причине гомологи алкилбензолов с большим числом атомов углерода (т.е. менее полярные представители) имеют относительно более высокое (или повышенное) удерживание на колонке с более тонкой пленкой жидкой фазы, чем алкилбензол сравнения (стандарт) на колонке с более толстой пленкой неподвижной фазы. В случае изомеров алкилбензолов при увеличении толщины пленки жидкости относительно удерживание является близким, но не одинаковым из-за различной полярности изомеров.

Влияние адсорбции изомеров углеводородов на границе раздела полярная неподвижная фаза—газовая фаза на удерживание показано на рис. 9 [6, 22]. На этом рисунке приведено разделение смеси изомеров *n*-пентадецена при одинаковых экспериментальных условиях на двух капиллярных колонках, различающихся толщиной слоев неподвижной фазы. Значения

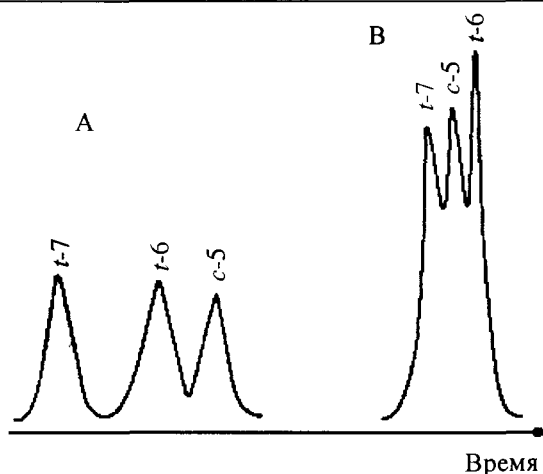


Рис. 9. Разделение *транс*-7, *транс*-6 и *цис*-пентадецена-5 на двух капиллярных колонках:

колонки (300 м × 250 мкм), Карбовакс 20М, 95 °С, 0,3 МПа Н₂, с разной толщиной пленок (факторы удерживания для пентадецена-1 на этих колонках равны 1,36 и 2,25 соответственно)

факторов удерживания, характеризующие толщину пленки неподвижной фазы, составляют 2,1 для *цис*-5-пентадецена в колонке А и 1,3 в колонке В. Отметим, что порядок элюирования *транс*-6- и *цис*-5-пентадеценов на этих колонках изменяется на обратный. Этот результат можно объяснить относительно более высоким вкладом адсорбции *транс*-изомера в величину удерживания в колонке с более тонкой пленкой неподвижной фазы, поскольку *транс*-изомер является менее полярным, чем *цис*-изомер.

Индекс удерживания для углеводородов при уменьшении толщины пленки неподвижной фазы тоже может увеличиваться или уменьшаться. На рис. 10 показана зависимость индексов удерживания *o*-ксилола и нонина-1 от толщины пленки неполярной фазы на восьми стеклянных капиллярных колонках, поверхность которых специально была сделана более шероховатой путем травления ее газообразным хлороводородом и деактивирована затем путем силанизации с помощью паров гексаметилдисилазана — триметилхлорсилана (5:1) перед нанесением неподвижной фазы [12]. Как видно, на колонках, приготовленных описанным выше способом, индексы удерживания для обоих анализируемых компонентов увеличиваются, когда толщина пленки неподвижной фазы уменьшается из-за относительно более высокого вклада адсорбции на границе раздела жидкая фаза—стенка капил-

Таблица 5

Относительное удерживание r_{is} алкилбензолов C₁₅—C₁₆ на двух 20-метровых капиллярных колонках с различной толщиной пленки Карбовакс 20М в качестве неподвижной фазы ($d_{f1} < d_{f2}$)

Разделяемые алкилбензолы	Число атомов С	r_{is1}		r_{is2}
1-Этил-2-гептилбензол/1-Пропил-2-гексилбензол	C ₁₅ /C ₁₅	1,225	≈	1,227
1-Амил-2-амилбензол / <i>n</i> -Нонилбензол	C ₁₆ /C ₁₅	1,043	>	1,022
1-Метил-2-октилбензол/1-Пентил-2-пентилбензол	C ₁₅ /C ₁₆	1,015	<	1,037
1-Пропил-2-гептилбензол/1-Бутил-2-гексилбензол	C ₁₆ /C ₁₆	1,055	≈	1,056

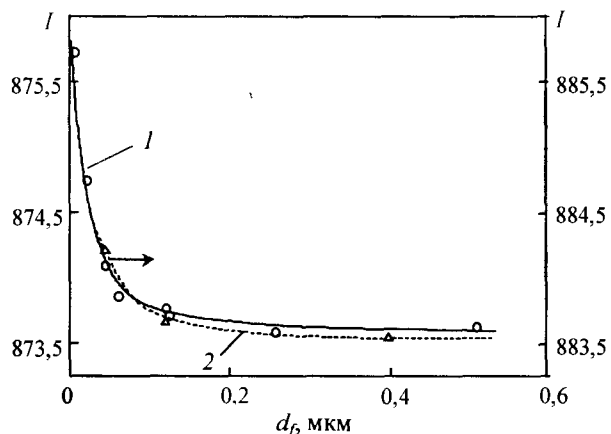


Рис. 10. Зависимость индексов удерживания *o*-ксилола (1) и нонина-1 (2) при 70 °С от толщины d_f пленки Сквалана.

Восемь стеклянных капиллярных колонок, предварительно протравленных газообразным хлороводородом

лярной колонки в величину удерживания у более полярных анализируемых углеводородных компонентов (*o*-ксилол, нонин-1) по сравнению с *n*-алканами, которые используют как стандарты в системе индексов удерживания В колонках со Скваланом при пленке, толще 0,2 мкм, индексы удерживания *o*-ксилола и нонина-1 практически не зависят от толщины пленки

На рис 11 приведена зависимость индекса удерживания для *o*-ксилола от фактора удерживания k , полученная на десяти металлических капиллярных колонках с пленками 1,2,3-трис(цианоэтоксипропана (ТСЕР) различной толщины в качестве полярной неподвижной фазы [23] Как видно, индекс удерживания *o*-ксилола уменьшается, когда уменьшается толщина пленки, из-за более высокого вклада адсорбции на границе раздела полярная неподвижная фаза—газовая фаза в удерживание *n*-алканов по сравнению с *o*-ксилолом Это предположение подтверждается тем, что при замене *n*-алканов на *n*-алкилбензолы, которые используются в качестве новых стандартов для сравнения, отмеченная ранее зависимость практически исчезает Неполное устранение этой зависимости связано с разными полярностями *o*-ксилола и *n*-алкил-бензолов соответствующие *n*-алкилбензолы менее полярны, поэтому сильнее адсорбируются в колонке с более тонкой пленкой полярной фазы Различие в индексах удерживания для *o*-ксилола, измеренных в колонках с самой тонкой и самой толстой пленкой ТСЕР, составляет около 200 е и, что эквивалентно примерно одной трети от всей шкалы полярности Роршайдера—Мак Рейнольдса для ароматических углеводородов

Толщина пленки неподвижной фазы в колонке может изменяться в связи с испарением неподвижной фазы во время работы колонки Поскольку неподвижная фаза испаряется преимущественно в начале колонки, отношение вкладов адсорбции и адсорбции в величины удерживания анализируемых компонентов изменяется В результате изменяются также и индексы удерживания [24] Вследствие этого зависимости индекса удерживания бензола от толщины пленки ТСЕР $I=f(d_f)$ для свежих и кондиционированных колонок различаются достаточно четко (рис 12) При значении

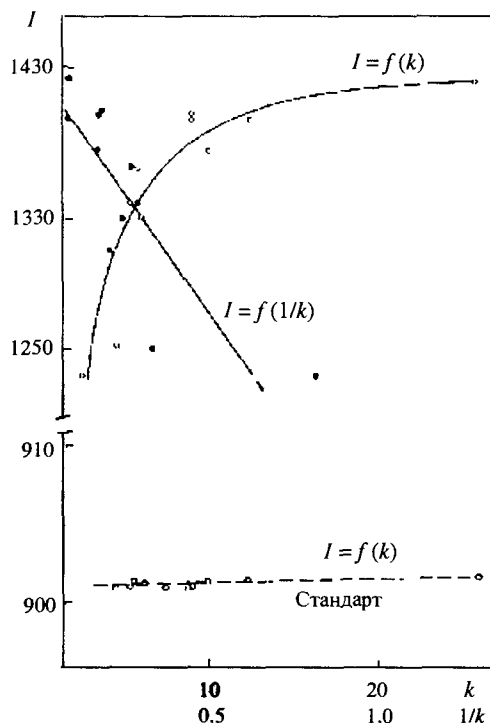


Рис. 11. Зависимость индексов удерживания *o*-ксилола от фактора удерживания или его обратной величины ($1/k$).

Десять металлических колонок, покрытых ТСЕР, 50 °С, *n*-алканы или алкилбензолы были использованы в качестве ряда стандартов

ях $k < 2$ на кондиционированной колонке из-за испарения неподвижной фазы абсолютный вклад адсорбции в удерживание тоже изменяется, но уравнение для удерживания, полученное для абсорбционно-адсорбционного механизма использовать нельзя, поскольку вклад адсорбции в удерживание анализируемого вещества меняется вместе с изменением толщины пленки неподвижной фазы

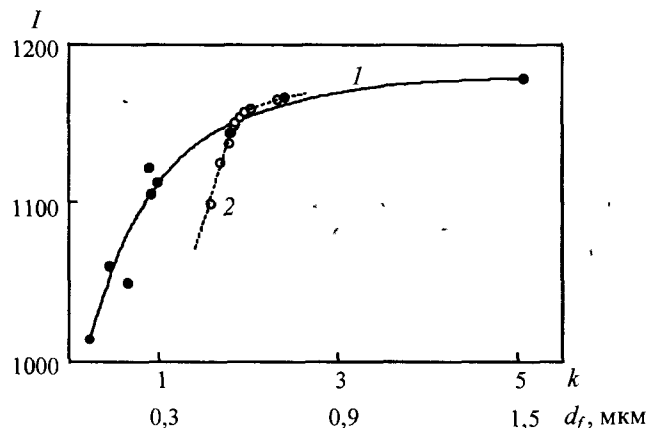


Рис. 12. Изменение индекса удерживания в зависимости от толщины слоя неподвижной фазы и от фактора удерживания для бензола на колонках с ТСЕР при 50 °С:

1 — 10 свежеприготовленных колонок с различной толщиной слоя неподвижной фазы, 2 — кондиционированная колонка (550 ч при 140 °С и 0,2 МПа N_2)

Влияние природы и давления газа-носителя на индексы удерживания углеводородов на Сквалане («May & Baker») при 70 °С

Углеводород	I			I	
	0,4 МПа	0,4 МПа	0,26 МПа	$I(N_2)-I(H_2)$	$\Delta I(H_2)$
	H_2	N_2	H_2	(0,4 МПа)	(0,4—0,26 МПа)
Бензол	641,51	641,96	641,45	0,45	0,06
Циклогексан	667,14	667,46	667,02	0,32	0,12
o-Ксилол	874,17	874,64	874,10	0,47	0,07
Октин-1	783,52	783,60	783,52	0,08	0,00
Октин-2	843,45	843,60	843,46	0,15	-0,01
Октин-3	819,28	819,37	819,29	0,09	0,01
Октин-4	812,50	812,59	812,51	0,09	-0,01

Эти результаты подчеркивают важность нерешенной проблемы воспроизводимости данных по удерживанию, так как их используют для идентификации. Воспроизводимые индексы удерживания для углеводородов можно получить, используя разделительные системы, в которых вклад адсорбции на границе раздела играет пренебрежимо малую роль [21, 25]. При анализе углеводородов это условие лучше всего выполняется в разделительных системах со стабильными неполярными неподвижными фазами и в колонках с низкой адсорбционной активностью внутренних стенок.

Температурный коэффициент индекса удерживания

Изменения индекса удерживания с изменением температуры, dI/dT , получаемые с помощью прецизионного измерения индексов удерживания при различных температурах, характеристически отражают структурные различия не только между классами углеводородов, но и между изомерами, т.е. могут быть использованы для подтверждения идентификации изомеров. Так, значения dI/dT для 47 алкилбензолов C_7-C_{15} и бензола на Сквалане лежат в относительно широком интервале 0,02—0,45 е.и./град (рис. 13) [26, 27].

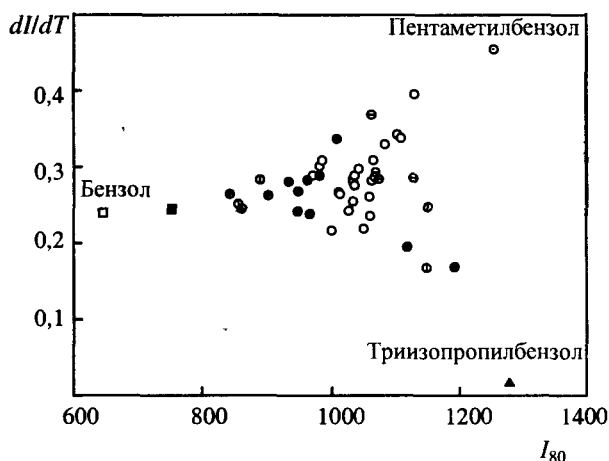


Рис. 13. Величины dI/dT для 47-ми алкилбензолов C_7-C_{15} на Сквалане как функции индекса удерживания тех же соединений на Сквалане при 80 °С

Самые большие значения dI/dT наблюдаются для асимметричных алкилбензолов с алкильными группами в соседних положениях (пентаметилбензол). Симметричный 1,3,5-триизопропилбензол имеет самое низкое значение dI/dT , близкое к значению n -алкана. При введении группы CH_3 в диалкилбензол в *мета*-положение значение dI/dT уменьшается, а при подобном же замещении в *орто*-положении значения dI/dT увеличиваются:

1-Метил-3-*трет*-бутилбензол
1-Метил-3-этилбензол



1,3-Диметил-5-*трет*-бутилбензол
1,2-Диметил-3-этилбензол

$\delta(dI/dT)$

-0,07

0,09

Асимметричные *цис*-алкены имеют значения dI/dT большие, чем соответствующие симметричные *транс*-изомеры [14, 15]. Это очень важно, особенно, если учесть тот факт, что *цис*-/*транс*-изомеры сложно (почас даже невозможно) различить по масс-спектрам.

Зависимость индекса удерживания от давления и природы газа-носителя

Индексы удерживания углеводородов заметно зависят также и от характеристик газа-носителя. Влияние природы и давления газа-носителя на индексы удерживания углеводородов для неполярной неподвижной фазы (Сквалана) исследовано в работах [12, 26, 27]. Как следует из табл. 6, если при давлении газа-носителя на входе, равном 0,4 МПа, газ-носитель водород заменить на азот, индексы удерживания увеличиваются для *о*-ксилола и бензола на 0,45, для циклогексана на 0,3 и для *n*-алкинов примерно на 0,1 е.и. Когда входное давление водорода возрастает от 0,26 до 0,40 МПа, индексы удерживания *о*-ксилола и циклогексана увеличиваются на ~0,1 е.и., в то время как для *n*-алкинов они практически не изменяются (в пределах погрешностей измерения). Можно сделать вывод, что увеличение входного давления и/или замена водорода азотом повышает селективность разделения алкилбензолов по сравнению с *n*-алканами. Этот эффект увеличивается с ростом полярности неподвижной фазы, например, при переходе от Сквалана к ТСЕР. Увеличение индекса удерживания алкилбензолов на ТСЕР до 3 е.и. наблюдается, когда газ-носитель водород (входное давление 0,1 МПа) заменяют азотом (входное давление 0,2 МПа). Коэффициенты давления индексов удерживания (значения dI/dP) алкилбензолов позволяют отметить некоторые тонкие различия в их структуре (табл. 7) [27]. Для представителей гомологического ряда алкилбензолов значения dI/dP по существу постоянны. Для изомеров dI/dP меньше для *изо*-, чем для *n*-алкилбензолов, и больше для *орто*-соединений, чем для *мета*- и *пара*-изомеров, и меньше для симметричных 1,3,5-соединений, чем для асимметричных 1,2,3-изомеров. В литературе есть четкие указания на то, что закономерности, которые наблюдаются между

Таблица 7

Изменения индексов удерживания алкилбензолов на ТСЕР в зависимости от температуры, давления и природы газа-носителя

Алкилбензол	dI/dT	dI/dP	
		(0,1 → 0,2 МПа, N ₂)	(H ₂ → N ₂ , 0,1 МПа)
Толуол	2,0	1,0	1,7
<i>n</i> -Ксилол	2,1	0,7	1,3
Изопропилбензол	2,1	0,9	1,2
<i>n</i> -Пропилбензол	2,2	1,0	1,1
<i>o</i> -Ксилол	2,4	1,2	1,2
1-Метил-4-этилбензол	2,4	1,0	1,1
1-Метил-3-изопропилбензол	2,1	0,9	0,7
1-Метил-4-изопропилбензол	2,1	0,9	1,3
1-Метил-2-этилбензол	2,4	1,2	1,2
1,3-Диэтилбензол	2,2	1,1	1,1
1-Метил-2-изопропилбензол	2,3	1,1	1,3
1,3-Диметил-5-этилбензол	2,2	0,9	1,2
1-Метил-4- <i>трет</i> -бутилбензол	2,1	1,2	1,2
1,2-Диэтилбензол	2,3	1,2	1,5
1,2,3-Триметилбензол	2,7	1,5	1,3
<i>n</i> -Пентилбензол	2,4	1,4	1,1
1,3-Диметил-2-этилбензол	2,6	1,3	1,2
1,2-Диметил-3-этилбензол	2,7	1,3	1,3
1,2,4,5-Тетраметилбензол	2,7	1,3	1,1
1,2,3,5-Тетраметилбензол	2,8	1,3	1,1

структурой алкилбензолов и значениями dI/dT , аналогичны таковым и для dI/dP .

Закономерности структура — удерживание

Гомоморфный фактор

Методы вычисления индексов удерживания углеводородов с использованием квантово-химических параметров, параметров связности и топологических параметров [28—30] для идентификации изомерных углеводородов в сложных смесях не достаточно точны (в среднем ± 10 е.и.), а для получения достоверных данных, характеризующих удерживание, с целью идентификации анализируемых компонентов необходимы точные и воспроизводимые значения. Закономерности структура—удерживание особенно интересно и полезно исследовать для гомологических рядов. Наиболее пригодной для идентификации характеристикой является гомоморфный фактор H , определяемый как разность индексов удерживания анализируемого компонента i и n -алкана C_n с аналогичным углеводородным скелетом [31]: $H_i = I_i - I_n$. При этом значение H будет характеризовать вклад функциональной группы в индекс удерживания. В отличие от линейной зависимости $I = f(C_n)$ для гомологов, зависимость $H(C_i)$ в гомологических рядах — нелинейная асимптотически убывающая [14—16]. Убывание значений H становится незаметным примерно с седьмого члена данного гомологического ряда.

Зависимость $H = f(C_n)$ для конкретных гомологических рядов n -алкенов, полученных с помощью ката-

литического дегидрирования n -алканов C_6 — C_{14} , приведена на рис. 14. На основе монотонности этих зависимостей путем их экстраполяции можно относительно точно (лучше, чем 1 е.и.) предсказать удерживание высших гомологов. Для срединных позиционных изомеров, например *транс*-гексадецена-8, значение H по-

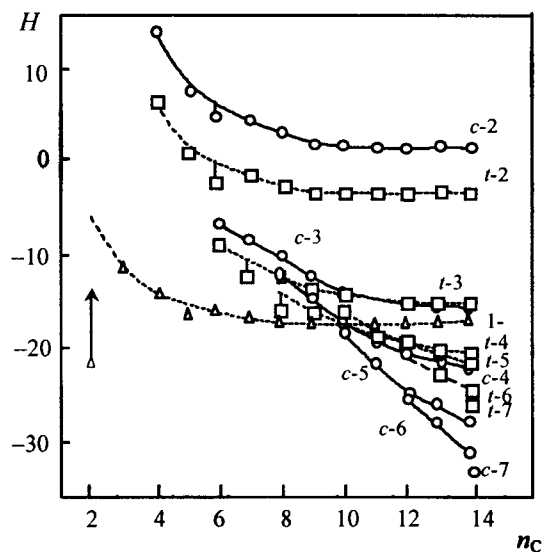


Рис. 14. Зависимость гомоморфного фактора H от числа атомов углерода n_C в гомологических рядах n -алкенов на Сквалане при 100°C

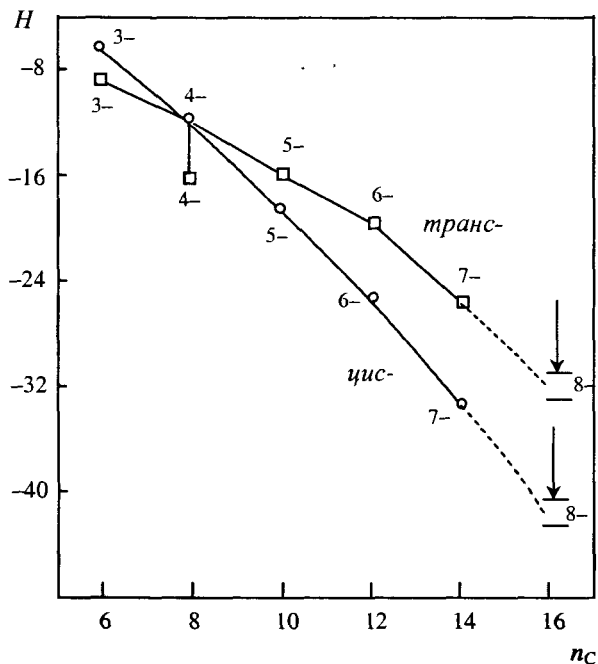
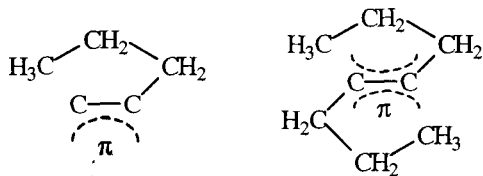


Рис. 15. Экстраполяция значений удерживания изомеров *цис-транс- n-гексадеценов-8*

лучено путем экстраполяции результатов для первых членов гомологического ряда, т.е. для *транс-гексена-3*, *транс-октена-4*, *транс-децена-5*, *транс-додецена-6* и *транс-тетрадецена-7*, и аналогично, для *цис-гексадецена-8* (рис. 15). Таким же образом предсказаны удерживания других членов гомологического ряда (второго, третьего, четвертого и так далее).

Пропильный эффект

Кривые, представленные на рис. 14, свидетельствуют об аномальном поведении при удерживании некоторых гомологов [14, 15, 32], а именно: значения H для *пентена-1*, *транс-гексена-2*, *транс-гептена-3*, *транс-октена-4* и других *транс-алкенов-4* являются более низкими, чем монотонная зависимость $H = f(C_n)$ для соответствующих гомологических рядов. Причина заключается в структуре этих представителей ряда, предоставляющей возможность формирования кольцевой конформации пропильной группы с π -электронной системой, что ведет к взаимодействию орбиталей. При этом для структур с несколькими пропильными группами возможно кратное увеличение эффекта:



Это наблюдается у всех типов ненасыщенных углеводородов, а также у соединений, в которых атомы углерода, образующие часть π -электронной системы, заменены гетероатомом, и для тех, которые имеют растяннутую циклическую структуру. Это явление было названо нами пропильным эффектом [33, 34].

Для молекул обсуждаемой структуры теоретически вероятно образование межмолекулярного водородного мостика между электронной π -системой молекулы — акцептором протона и метильной группой, проявляющей слабую кислотность. При рассмотрении молекулярных орбиталей и использовании метода валентных связей была обнаружена общая особенность алкенов-1 и *транс-алкенов*: они имеют, наряду с двойной связью, один *син-аллильный* атом водорода. При этом метильная группа может взаимодействовать с двойной связью только в *пентене-1*, *транс-гексене-2*, *транс-гептене-3*, *транс-октене-4* и других *транс-алкенах-4*, т.е. в структурах с пропильным эффектом. Это подтверждается тем фактом, что если образование циклической конформации невозможно по стерическим причинам, эффект не проявляется, например, у *цис-алкенов* (или *орто-диалкильных* производных *n-пропилбензола*).

Вклад пропильного эффекта в индекс удерживания выражают как различия между измеренными и интерполированными значениями индекса удерживания для конкретного анализируемого компонента.

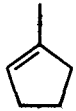
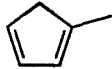
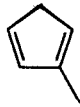
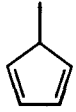
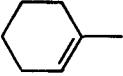
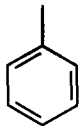
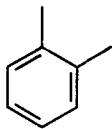
Индексы удерживания для различных электронных π -систем углеводородов, разделяемых на Сквалане, ниже закономерной зависимости $H = f(C_n)$ на 1 + 5 е.и., а в случае двукратного пропильного эффекта — до 10 е.и. (табл. 8). Эти значения характеризуют подавление взаимодействий растворителя НЖФ с молекулой хроматографируемого вещества из-за стерических ограничений, вызванных образованием циклической конформации. Меньшие значения удерживания структур с пропильным эффектом можно объяснить зависимостью физико-химических свойств соединений от их структуры. По сравнению с прямыми цепями так называемые «складчатые структуры», которые включают в себя также структуры с пропильным эффектом, имеют более низкую плотность, коэффициент преломления, температуры плавления и кипения и характеризуются более слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями [35]. Из закономерности между индексами удерживания и температурами кипения следует, например, что температура кипения *n-пропилбензола* вследствие пропильного эффекта становится меньше примерно на 1 °С, чем закономерная зависимость $T_{\text{кип}} = f(C_n)$.

Вклад пропильного эффекта в удерживание зависит от полярности неподвижной фазы. Так, для *n-пропилбензола* при увеличении полярности неподвижной фазы, например, в ряду: Сквалан, ацетилтрибутилцитрат, трисцианоэтоксипропан, — указанный вклад составляет -4,8, -5,6 и -11,0 е.и. соответственно. Следовательно, молекулы с пропильным эффектом имеют меньшую полярность в газовой хроматографии, чем соответствующий гипотетический углеводород с неаномальной структурой. Этот результат можно объяснить затрудняющими воздействиями «изогнутой» пропильной группы на полярное взаимодействие сорбат—неподвижная жидкая фаза.

Наиболее ярко пропильный эффект проявляется при разделении изомеров со сходными физико-химическими характеристиками. Например, элюирование *транс-децена-4* перед *транс-деценом-5* [14, 15] и *децена-4* перед *децином-5* [12] на немезогенных фазах представляет собой уникальные случаи, когда изомер с

Таблица 8

Вклад пропильного эффекта в индексы удерживания различных типов углеводородов при хроматографическом разделении на Сквалане при 70 °С

<i>n</i> -Система	Непредельный углеводород	Вклад эффекта, е.и.
CH ₂ =CH—	Пентен-1	-1,0
CH ₃ —CH=CH—	<i>транс</i> Гексен-2	-2,8
C ₂ H ₅ —CH=CH—	<i>транс</i> -Гептен-3	-1,6
—CH=CH—	<i>транс</i> -Октен-4	-3,5*
HC≡C—	Пентин-1	-1,5
CH ₃ —C≡C—	Гексин-2	-3,7
C ₂ H ₅ —C≡C—	Гептин-3	-3,0
—C≡C—	Октин-4	-4,0*
C=C—C—C—C=C—	<i>транс</i> -Декадиен-1,6	-2,0
—C=C—C=C—	<i>транс</i> -4- <i>транс</i> -6-Декадиен	-5,3*
	1-Пропилциклопентен-1	-4,7
	1-Пропилциклопентадиен-1,3	-5,3
	2-Пропилциклопентадиен-1,3	-5,2
	5-Пропилциклопентадиен-1,3	-5,1
	1-Пропилциклогексен-1	-5,0
	<i>n</i> -Пропилбензол	-5
	1,2-Дипропилбензол	-10*

* Двойной пропильный эффект

многократной связью, расположенной ближе к концу углеродной цепи, элюируется перед изомером с многократной связью, расположенной ближе к центру

Определение пропильного эффекта играет важную роль, поскольку он наблюдается у значительного числа соединений например, из 192 *n*-алкадиенов до C₁₁ [36]

примерно 15% демонстрируют пропильный эффект Проявление пропильного эффекта по отклонению от монотонных зависимостей структура—удерживание дает возможность идентифицировать аномальные соединения (с пропильным эффектом) на основе зависимости $H = f(C_n)$ Пропильный эффект неизвестен в теоретичес-

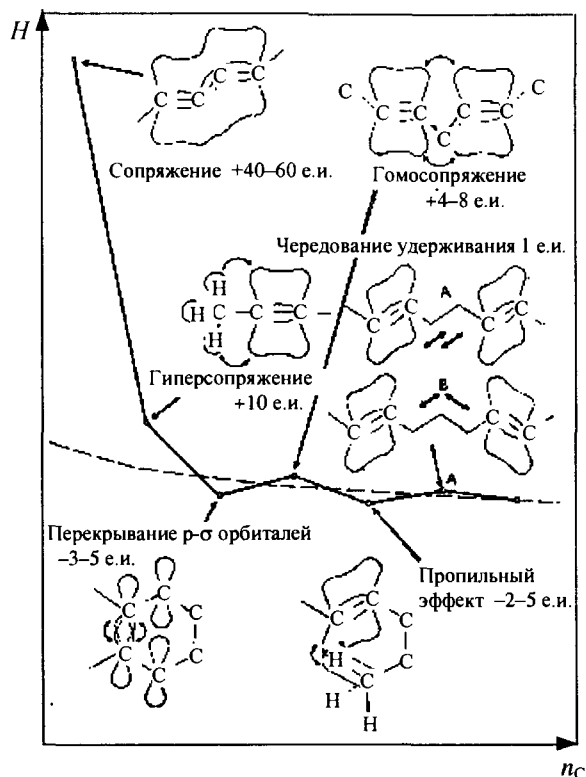


Рис. 16. Схема влияния различных структурных эффектов на гомоморфный фактор n -алкадиеновых гомологов на Сквалане при 70°C

кой органической химии. Он сформулирован на основании газохроматографических измерений и обобщения аномалий, наблюдаемых в закономерностях между удерживанием и структурой. Таким образом, газовая хроматография служит индикатором тонких структурных особенностей гомологов, что, безусловно, очень важно и стимулирует дальнейшие исследования [34].

Пропильный эффект влияет на правильность всех соотношений удерживание—структура, в которых в качестве аргумента используют или число атомов углерода в молекуле, или положение функциональной группы, причем, например, в случае n -алкадиенов на отклонения в указанной закономерности могут оказывать влияние и такие структурные эффекты, как сопряжение, гиперсопряжение, гомосопряжение, чередование, перекрытие p -орбиталей [34, 36]. Рис. 16 схематически иллюстрирует воздействия этих структурных эффектов на удерживание n -алкадиенов в гомологических рядах. Явления сопряжения, гиперсопряжения, гомосопряжения и чередования могут быть причиной более высоких значений удерживания для алкадиенов. Между тем перекрытие p -орбиталей и пропильный эффект приводят к меньшему удерживанию. В некоторых случаях наблюдается сочетание отдельных структурных эффектов, например у гептадиенов-2,5 происходит гомосопряжение и двойное гиперсопряжение; по этой причине их удерживание является почти таким же, как у сопряженных гептадиенов-1,3. Зависимость $H = f(C_n)$ для всех n -алкадиенов C_5 — C_{10} с сопряженными и изолированными двойными связями представлена на рис. 17. Смеси алкадиенов получены путем каталитической изомеризации α,ω -алкадиенов

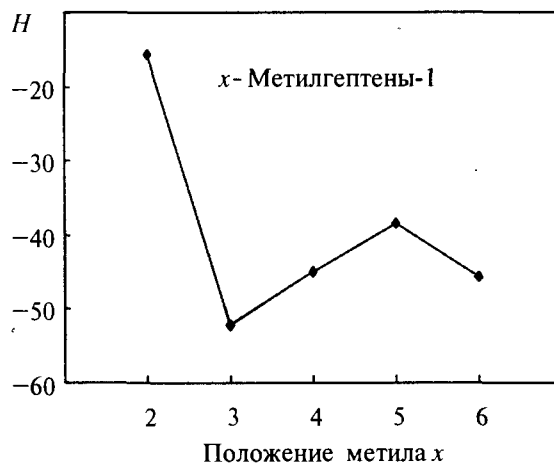


Рис. 18. Зависимость гомоморфного фактора от положения метильной группы для x -метилгептенов-1, разделенных на полидиметилсилоксане при 30°C

или в качестве побочных продуктов каталитического дегидрирования n -алканов.

Еще одним структурным эффектом, приводящим к более низкому удерживанию, является наличие четвертичного или третичного атома углерода на конце углеродной цепи, что наблюдается у разветвленных алканов [2], алкенов [37] и алкинов [38]. Для этих структур характерны более высокая симметрия молекулы, а следовательно, и более низкая поляризуемость и более слабые взаимодействия растворенная молекула—растворитель. Из рис. 18 следует, что из-за этого эффекта удерживание 6-метилгептена-1 ниже, чем у 5-метилгептена-1.

Корреляция индексов удерживания на двух неподвижных фазах

Зависимость данных по удерживанию от полярности неподвижной фазы обычно используется для идентификации анализируемых компонентов с различными функциональными группами. Для идентификации изомеров такой подход сложен. Определенное разрешение изомеров и членов ряда алкилбензолов C_6 — C_{15} было получено путем установления корреляции их индексов удерживания на Сквалане и на сильно полярном ТСЕР в качестве неподвижных фаз [39]. Эта корреляция представлена на рис. 19. Как видно, алкилбензолы с одним и тем же числом атомов углерода лежат внутри характерных «полуэллипсов». Для изомерных алкилбензолов видна зависимость от размера и положения алкильных групп, что демонстрируется с помощью схемы для всех изомерных C_{10} -алкилбензолов.

Корреляция между температурой кипения и индексом удерживания

Одна из корреляций между молекулярной структурой и газохроматографическим удерживанием анализируемых компонентов — корреляция между температурой кипения и индексом удерживания [40—43]. Неизвестные температуры кипения n -алкенов до C_{16} были установлены по корреляции их с индексами удерживания известных соединений на Сквалане в качестве неподвижной фазы. Этот способ основывается на коэффициентах пропорциональности k_p ($k_p = \delta I / \delta T_b$), а также

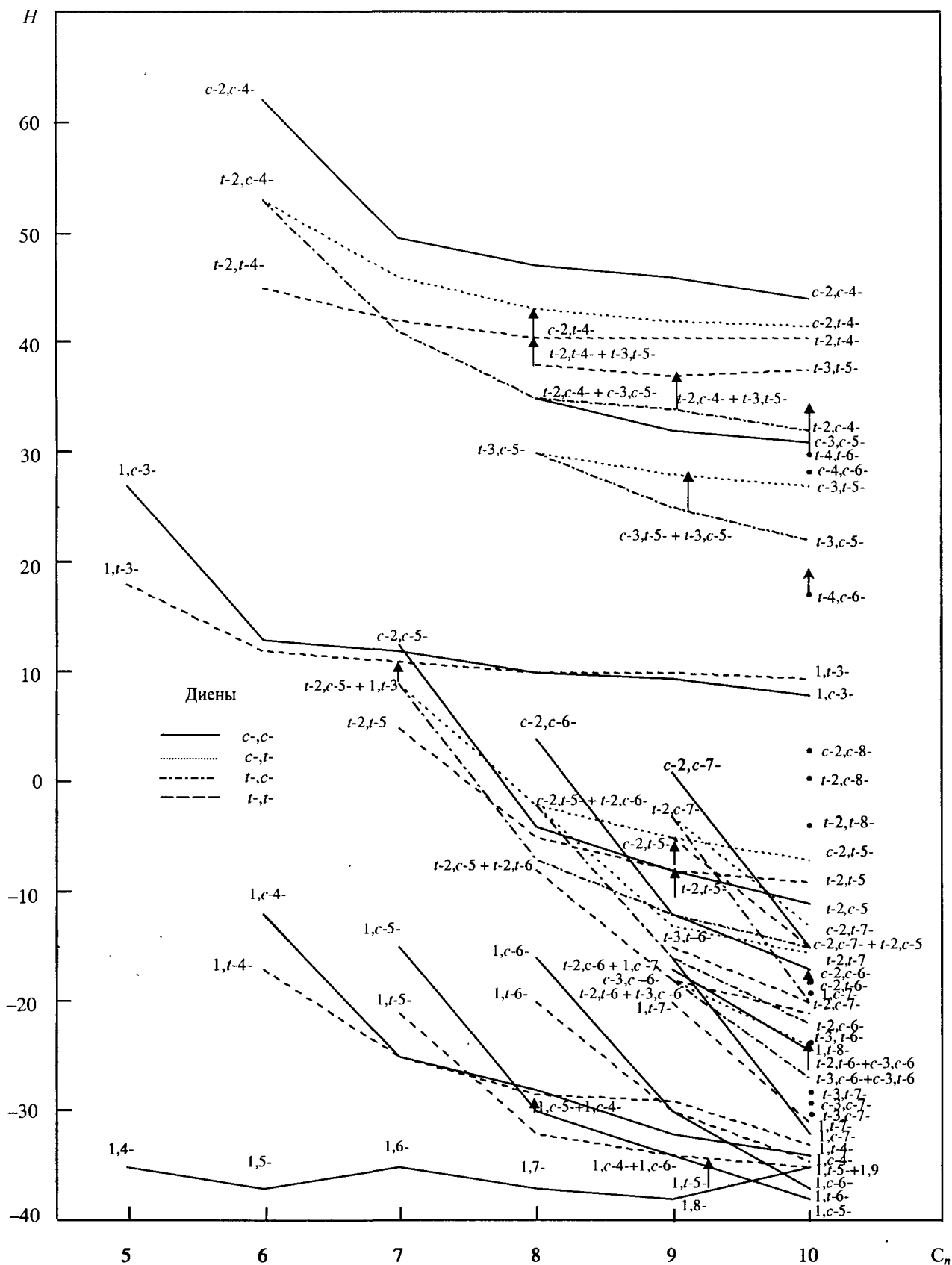


Рис. 17. Зависимость гомоморфного фактора от числа углеродных атомов для n -алкадиенов C_5 — C_{10} на Скваляне при $70\text{ }^\circ\text{C}$

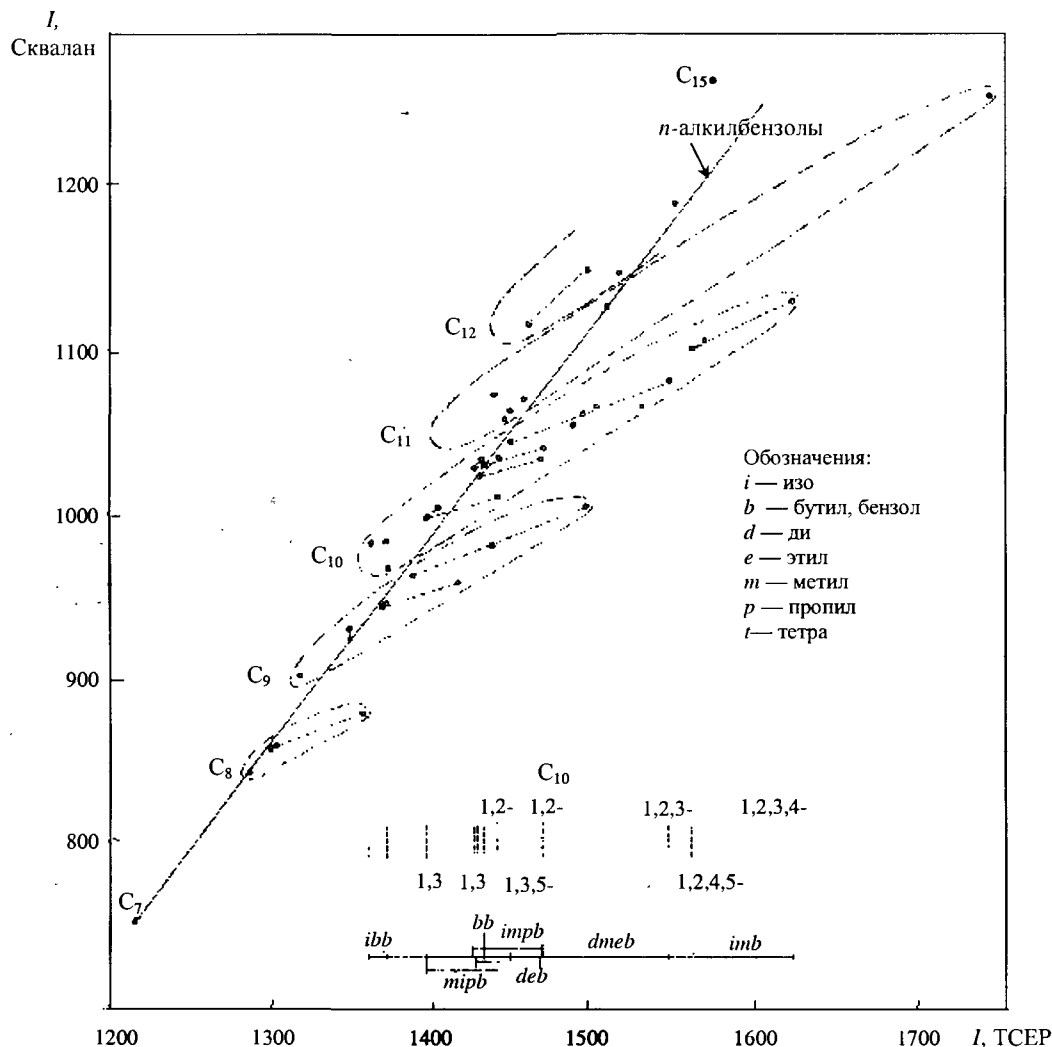


Рис. 19. Корреляция между индексами удерживания алкилбензолов на Сквалане и на 1,2,3-трис(цианоэтокси)пропане при 80 °С

Таблица 9

Зависимость коэффициентов пропорциональности k_p от числа атомов углерода в молекуле алкена для некоторых пар изомерных алкенов при разделении на Сквалане при 86 °С

Число атомов углерода	Разделяемые изомеры алкенов			
	транс-2-/1-	транс-3-/1-	цис-2-/1-	цис-3-/1-
6	3,1	2,3	4,0	3,3
7	3,7	2,3	4,5	4,2
8	4,1	3,0	4,7	4,4
9	4,7	3,4	5,0	4,2
10	5,2	3,7	5,3	3,9
11	5,8	4,0	5,6	3,6

на зависимости этих коэффициентов от числа атомов углерода, структуры изомеров и температуры в колонке (табл. 9). Температуры кипения n -алкенов T_{bx} определяют [40] по уравнению

$$T_{bx} = T_b + (\delta I/k_p),$$

где T_b — температура кипения используемого для сравнения алкена-1 или другого изомера алкена.

Воспроизводимость температур кипения индивидуальных n -алкенов до C_{13} , вычисленных с использованием различных изомеров сравнения или по разным температурам разделения (температурам колонок), составляет в среднем $\pm 0,1$ °С. Менее точные значения получаются из корреляций для изомеров с очень близкими температурами кипения, например в случае *цис-транс*-изомеров n -алкенов, для которых наблюдается обратная последовательность элюирования в очень узких температурных пределах (30 °С). Было предложено уравнение для корреляции между

температурами кипения и индексами удерживания, в котором принимается во внимание различия в коэффициентах активности γ углеводородов, а также температурная зависимость давления паров (p^0) и коэффициентов активности [42] (при воспроизведении, лучше чем одна е.и.):

$$\delta I = K \delta T_b - \frac{K}{k_2} \lg(\gamma_2 / \gamma_1)$$

В этом уравнении $K = -100k_2/\lg a'$,

где $a' = r'_{R,z+1}/r'_{R,z}$ относительное удерживание двух n -алканов, между которой элюируется пара рассматриваемых углеводородов, $k_2 = \lg \frac{p_2^0}{p_1^0} / (T_{b2} - T_{b1})$.

Сравнение линейных и логарифмических данных по удерживанию

Было проведено сравнение точности определения линейных и логарифмических индексов удерживания алкилбензолов и установлены корреляции между структурой и удерживанием членов этого ряда [44]. Линейный индекс удерживания можно измерить более точно, чем логарифмическое значение. Корреляции между структурой и удерживанием для этих двух типов индексов удерживания различны.

На рис. 20 представлена зависимость разности значений логарифмического I и линейного J индексов удерживания алкилбензолов от логарифмических ин-

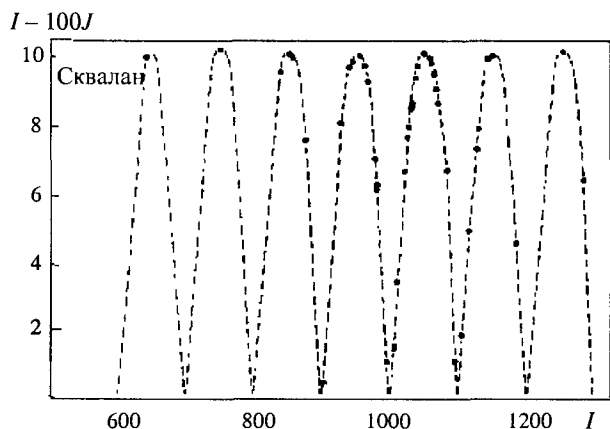


Рис. 20. Зависимость разности логарифмического I и линейного J индексов удерживания алкилбензолов на Сквалане при 80,8 °С от логарифмических индексов удерживания алкилбензолов



Рис. 21. Зависимость разности температурных коэффициентов логарифмических и линейных индексов удерживания алкилбензолов на Сквалане при 80,8 °С от их логарифмического индекса

дексов удерживания алкилбензолов на сквалане при 80,8 °С, на рис. 21 — аналогичная зависимость разности температурных коэффициентов. Как видно, логарифмические индексы удерживания по сравнению с линейными более удобны для установления таких корреляций, так как для установления корреляций линейных индексов удерживания со структурой нужно рассматривать также и зависимость положений максимумов пиков анализируемых компонентов между соседними n -алканами. Закономерности между структурой и линейными индексами удерживания являются более сложными, чем для логарифмических индексов, поэтому логарифмические интерполяционные характеристики более удобны для использования в качестве методов идентификации.

Идентификация комбинированными методами

Идентификация анализируемых компонентов, разделенных с помощью газовой хроматографии, только на основе данных по удерживанию не является достаточно надежной. Хроматографическая идентификация должна быть подтверждена с помощью более прямого и надежного метода идентификации, например такого, как масс-спектрометрия или инфракрасная Фурье-спектроскопия. Возможности использования спектрометрических методов для идентификации изомерных алкенов иллюстрирует анализ всех изомерных n -нонадецендов [8]. Все изомеры были разделены на колонках с неподвижной фазой Аполан и с жидкокристаллической неподвижной фазой РгВНР, а затем идентифицированы на основе рассмотренных зависимостей $H = f(C_n)$. Для подтверждения были сняты масс- и ИК-спектры ГХ-разделенных и идентифицированных изомеров (масс- и ИК-спектры, которые можно было бы использовать для сравнения с измеренными спектрами не были известны). Масс-спектры соединений, идентифицированных как *цис*- и *транс*-изомеры нонадецена, очень близки, т.е. не позволяют дифференцировать *цис*- и *транс*-изомеры. Однако ИК-спектры *цис-транс*-изомеров четко различаются. В ИК-спектре для *транс*-2-изомера наблюдается характеристическое поглощение при 963 см^{-1} , а для позиционных *транс*-изомеров-3-9 — 967 см^{-1} . Это означает, что ИК-спектры не дают возможности дифференцировать позиционные *транс*-3- и другие *транс*-изомеры с двойной связью, расположенной ближе к середине молекулярной цепи. Различие в поглощении *транс*-2-изомера и других *транс*-позиционных изомеров связано, вероятно, с эффектом гиперсопряжения *транс*-2-изомера.

Чтобы определить индексы удерживания некоторых изомерных углеводородов, не разделяемых с помощью капиллярной газовой хроматографии, применяли процедуру «восстановления» масс-спектрометрических данных. Все изомерные ациклические алкены C_7 — C_8 были проанализированы спектрометрически с использованием библиотеки данных и собственных измерений спектров полученных алкенов [37]. Времена удерживания некоторых пар изомеров, не разделяемых газохроматографически, были получены с помощью процедуры восстановления при использовании мониторинга отдельных специфических ионов. Таким образом была обнаружена разница индексов в 0,03 е.и. для двух изомеров, в то время как разрешающая способность используемой газохроматографической раз-

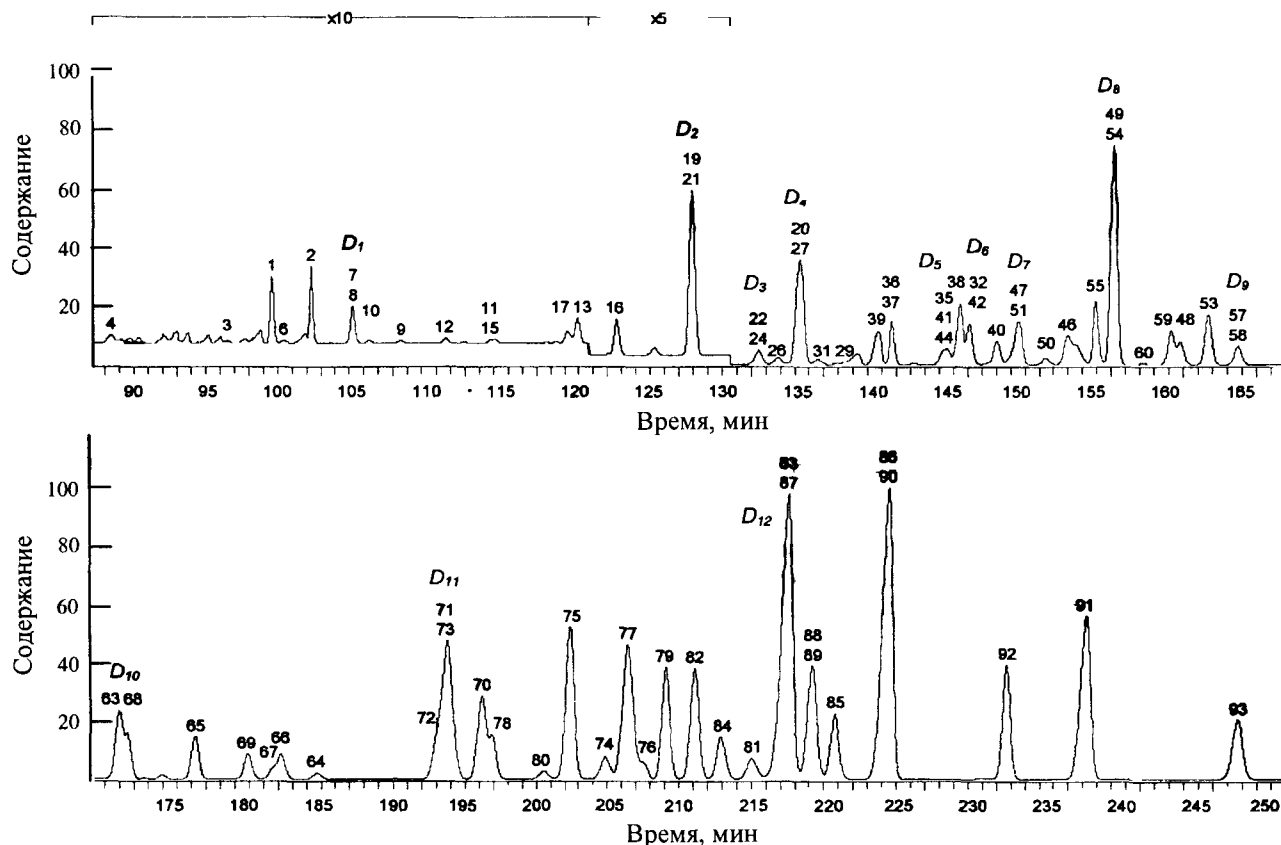


Рис. 22. ГХ-МС-МОИ-Хроматограмма разделения ациклических октенов бензина (полученных при каталитическом крекинге в кипящем слое) на капиллярной колонке (150 м × 250 мкм × 1,0 мкм, полидиметилсилоксан) при 30 °С.

Символами D_1 — D_{12} отмечены масс-спектрометрические разрешенные пики, неразделенные методом газовой хроматографии

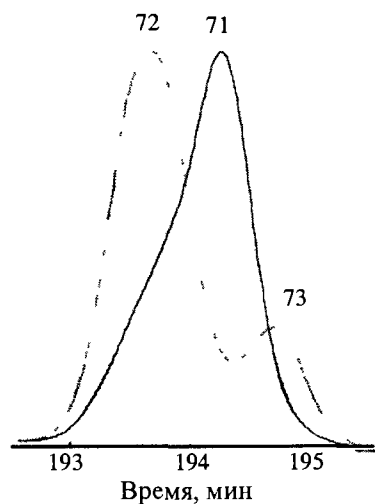


Рис. 23. Масс-спектрометрическое разделение (deconvolution) газохроматографических неразделенных тройных изомеров октана на полидиметилсилоксане при 30 °С (D_{11} см. рис. 22):

71 — 4-метил-*цис*-гептен-3, 72 — 2-метилгептен-1, 73 — 5-метил-*цис*-гептен-2

делительной системы составляла примерно 1е и На рис 22 приведена ГХ-МС-МОИ-хроматограмма (МОИ — мониторинг отдельных ионов) ациклических октенов бензина Как следует из хроматограммы, из 93-х возможных октенов 16 изомерных пар не разделяются Из них 12 изомерных пар удалось разделить масс-спектрометрически Масс-спектрометрическое разделение хроматографически неразделяемых тройных изомеров ациклического октана демонстрирует рис. 23. Автор впервые определил присутствие в бензине, полученном промышленным методом каталитического крекинга в кипящем слое, всех 59 ациклических алкенов C_5 — C_7 [37] и 80 октенов (в печати)

Капиллярная газовая хроматография — наиболее перспективный метод детального анализа изомерных углеводородов и их смесей Комбинирование со спектрометрическими методами существенно расширяет возможности разделения и идентификации изомерных углеводородов Позиционные изомеры, особенно с двойной связью в середине углеродной цепи — наиболее сложные для разделения газохроматографически *цис-транс*-Изомеры и диастереоизомерные углеводороды удается разделить с помощью систем, сочетающих высокую эффективность капиллярной колонки с

высокой изомерной селективностью жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз

Возможности идентификации на основе опубликованных индексов удерживания были расширены путем рассмотрения эффектов адсорбции на границах раздела в капиллярной газожидкостной хроматографии. Экстраполяция нелинейных корреляций структура—удерживание для тонких структур углеводородов одного гомологического ряда (главным образом зависимости гомоморфного фактора от числа атомов углерода анализируемых соединений) позволяет предсказать удерживание высших молекулярных изомеров или членов гомологического ряда, если принять во внимание тонкие структурные особенности, особенно пропильный эффект. Для подтверждения идентификации полезно использовать точные значения dI/dT .

Масс- и инфракрасные спектры изомерных углеводородов тоже могут быть очень близки, что делает систему индексов удерживания основной альтернативой для идентификации. Однако в некоторых случаях масс-спектры изомерных углеводородов различаются и позволяют различить неразделяемые газохроматографически изомеры. ИК-Фурье-Спектры пригодны для использования при разделении *транс*- и *цис*-изомеров, но они не дают возможности для дифференциации позиционных *транс*-изомеров.

На основании точного измерения индексов удерживания Ковача примерно для тысячи углеводородов и установления их корреляции с молекулярной структурой на неполярных, полярных и жидкокристаллических неподвижных фазах сформулированы определенные закономерности в удерживании алканов [2, 17], алкенов [6, 15, 16], алкинов [12, 38], алкадиенов [36], циклоалканов [45], циклоалкенов и циклоалкадиенов [46] и ароматических углеводородов [26, 27, 39, 47, 48]

ЛИТЕРАТУРА

- Zielinski W L Jr CRC Handbook of Chromatography Hydrocarbons V 1 Gas Chromatography Boca Raton CRC Press, Inc, 1987
- Soják L, Vigdergauz M S Gas Chromatography of Hydrocarbons (in Czech) University Pardubice, 1993
- Berezkin V G, Soják L, Uhdeová J J Chromatogr, 1974, v 98, p 157
- Soják L, Krupčík J, Janák J Ibid, 1980, v 191, p 199
- Schuytes C P M High Speed, High Resolution Capillary Gas Chromatography Thesis Eindhoven University of Technology, 1983
- Soják L, Krupčík J, Janák J J Chromatogr, 1980, v 195, p 43
- Soják L, Ostrovský I Ibid, 1988, v 446, p 337
- Soják L, Ostrovský I, Kubinec R e a Ibid, 1992, v 609, p 283
- Kraus G, Thierfelder J M, Soják L Ibid, 1994, v 677, p 197
- Soják L, Kraus G, Ostrovský I, Král'ovičová E Ibid, 1982, v 234, p 347
- Soják L, Kraus G, Farkaš P, Ostrovský I Ibid, 1982, v 249, p 29
- Soják L, Farkaš P, Janák J e a Ibid, 1984, v 287, p 271
- Smolková-Keulemantsová E, Soják L ACS Symp Ser, 1987, v 342, p 247
- Soják L, A Bučinská A J Chromatogr, 1970, v 51, p 75
- Soják L, Hrivňák J, Majer P, Janák J Anal Chem, 1973, v 45, p 293
- Soják L, Hrivňák J, Ostrovský I, Janák J J Chromatogr, 1974, v 91, p 613
- Soják L, Ostrovský I, Kraus G, Andronikashvili T G Ibid, 1988, v 436, p 47
- Soják L, Ostrovský I, Kubinec R e a Ibid, 1990, v 509, p 93
- Kubinec R, Soják L, Mračnová R e a Enantiomer, 1999, v 4, p 345
- Sprouse J F, Varano A Inter Lab, 1984, Nov/Dec, p 15
- Berezkin V G Gas-Liquid-Solid Chromatography New York Marcel Dekker, Inc, 1991
- Soják L, Berezkin V G J High Resolut Chromatogr, 1981, v 3, p 127
- Soják L, Berezkin V G, Janák J J Chromatogr, 1989, v 209, p 15
- Soják L, Ostrovský I, Kubinec R e a Chem Papers, 1995, v 49, p 80
- Farkaš P, Soják L, Kováč M, Janák J J Chromatogr, 1989, v 471, p 251
- Soják L, Ryks J A Ibid, 1976, v 138, p 505
- Soják L, Janák J, Ryks J A Ibid, 1977, v 138, p 119
- Voelkel A Chromatographia, 1988, v 25, p 655
- Dimov N, Osman A J Chromatogr A, 1997, v 773, p 368
- Heinzen V E F, Soares M F Ibid, 1999, v 847, p 495
- Schomburg G Chromatogr, 1966, v 23, p 1
- Janák J, Soják L Ber Bunsenges Phys Chem, 1973, Bd 77, S 205
- Soják L, Záhradník P, Leška J, Janák J J Chromatogr, 1979, v 174, p 97
- Soják L, Ostrovský I, Janák J Ibid, 1987, v 406, p 43
- Viehe H G Chemistry of Acetylenes New York Marcel Dekker, 1969, p 21
- Soják L, Král'ovičová E, Ostrovský I, Leclercq P A J Chromatogr, 1984, v 292, p 241
- Soják L, Addová G, Kubinec R e a Chromatogr A, 2002, v 947, p 103
- Soják L, Farkaš P, Ostrovský I e a J Chromatogr, 1991, v 557, p 241
- Soják L, Janák J, Ryks J A Ibid, 1977, v 142, p 177
- Soják L, Krupčík J, Tesařík K, Janák J Ibid, 1972, v 65, p 93
- Soják L, Hrivňák J, Šimkovičová A, Janák J Ibid, 1972, v 71, p 243
- Soják L, Hrivňák J, Krupčík J, Janák J Anal Chem, 1972, v 44, p 1701
- Soják L, Krupčík J, Ryks J A Chromatographia, 1974, v 7, p 26
- Soják L, Vigdergauz M S J Chromatogr, 1987, v 148, p 159
- Soják L, Čellár P Ropa Uhlie, 1993, v 35, p 286
- Soják L, Ruman J, Janák J J Chromatogr, 1987, v 391, p 79
- Soják L, Janák J, Ryks J A Ibid, 1977, v 135, p 71
- Kraus A, Kraus G, Kubinec R e a Chem Anal, 1997, v 42, p 497