

УДК 543.54

**СИСТЕМА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ КОВАЧА —  
НАИБОЛЕЕ УДОБНЫЙ СПОСОБ ВЫРАЖЕНИЯ ДАННЫХ  
ПО УДЕРЖИВАНИЮ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ \***

Одной из наиболее дискуссионных проблем в газовой хроматографии является выбор наилучшего способа выражения данных по удерживанию. Со времени появления этого метода анализа многочисленные комитеты и отдельные авторы занимались поисками такого способа представления данных об удерживании, который наиболее полно позволил бы сделать публикуемые результаты доступными для всеобщего использования.

Большинство рекомендаций по этому вопросу можно объединить в две основные группы.

К первой группе относятся предложения, связанные с использованием удельного объема удерживания<sup>1, 2</sup>. Понятие удельного объема удерживания было введено Литтлвудом и сотрудниками<sup>3</sup> для того, чтобы сделать данные по удерживанию независимыми от таких экспериментальных величин, как температура анализа, количество жидкой фазы в колонке, скорость газа-носителя, градиент давления в колонке.

Однако этот параметр не нашел применения на практике в основном по следующим причинам: а) для расчета удельных объемов удерживания необходимо знать величины, которые, вообще говоря, точно неизвестны и могут меняться в ходе использования колонки (например, количество жидкой фазы); б) удельный объем удерживания не имеет наглядного характера, так как он всегда относится к 0°, поэтому нельзя непосредственно выразить зависимость величины удерживания от температуры.

В связи с этим в настоящее время широко распространены относительные величины удерживания, которые сравнивают поведение исследуемого вещества с поведением вещества-стандарта в идентичных условиях. Однако полезность такого метода сильно уменьшается из-за множества различных стандартов, что делает фактически невозможным корреляцию между различными публикациями. Ряд стандартов был рекомендован IUPAC<sup>4</sup>, но они, в общем, не соответствуют потребностям сегодняшнего уровня газовой хроматографии.

**СИСТЕМА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ**

Для преодоления названных трудностей Ковач в 1958 г. предложил систему индексов удерживания<sup>5</sup>. По мнению многих исследователей, эта система наиболее логична и удобна для обобщения данных по удерживанию. Основные ее отличия от ранее предложенных систем состоят в следующем.

\* Сокращенный перевод статьи Л. С. Эттре [Anal. Chem., 36, № 8, 31A (1964)] и рекомендаций комитета по вопросам представления данных в газовой хроматографии в составе: Е. Р. Адлард, М. Б. Эванс, А. Г. Батлин, Р. С. Эванс, Р. Хилл, Дж. Ф. К. Хубер, А. Б. Литтлвуд, У. Г. Мак-Кембли, Дж. Ф. Смит, У. Т. Суонтон, П. А. Т. Свобода [J. Gas Chromatogr., 3, 298, (1965)]. Перев. с англ. Г. А. Миронова.

Обычно величина удерживания дается либо как абсолютное значение, либо сравнивается с другим стандартом. Индекс удерживания, напротив, выражает поведение вещества в единой шкале, определяемой серией однотипных стандартов. В качестве фиксированных точек в этой шкале используется гомологический ряд *n*-алканов \*.

Индекс удерживания любого вещества рассчитывается по уравнению:

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

причем  $R_N < R_x < R_{N+n}$ .

Здесь  $R_x$ ,  $R_N$  и  $R_{N+n}$  — приведенные величины удерживания (объемы, времена или соответствующие им расстояния на хроматограммах) исследуемого вещества и *n*-алканов с  $N$  и  $N+n$  углеродными атомами.

Так как величина

$$\frac{\lg R_{N+n} - \lg R_N}{n} = b$$

представляет собой тангенс угла наклона прямой

$$\lg R_N = a + bN,$$

то уравнение (1) можно представить в форме

$$I = 100 \left[ \frac{\lg R_x - \lg R_N}{b} + N \right]^* \quad (2)$$

Согласно уравнениям (1) и (2), индекс удерживания любого *n*-алкана равен числу его углеродных атомов, умноженному на 100. Например, индекс удерживания этана — 200, бутана — 400 и т. д.

Так как  $\lg R_N$  для *n*-алканов линейно зависит от длины цепи, то шкала индексов удерживания также линейна, что можно проиллюстрировать графическим определением величины индекса (рис. 1). Положение опорных точек этой шкалы не зависит от экспериментальных условий, в том числе и от температуры.

Если в качестве «нулевого» *n*-алкана выбрать водород ( $C_0H_{2.0+2}$ ) и принять его индекс удерживания за 0, то в системе индексов удерживания могут быть представлены практически все вещества, хотя линейность в области 0—200 хуже, чем в остальной части шкалы.

Большое преимущество системы индексов удерживания состоит в том, что численные значения в такой форме очень наглядны. Например, если индекс удерживания вещества на какой-либо колонке равен 930, то это значит, что вещество будет выходить на хроматограмме вскоре после *n*-нонана.

\* Это обстоятельство особенно важно при установлении связи между газо-хроматографическими свойствами и структурой соединения; *n*-алканы являются наиболее естественной «нулевой структурой», сравнение с которой позволяет выявить особенности строения исследуемого вещества (Прим. перев.).

\*\* Величина  $b$  зависит только от температуры колонки и свойств жидкой фазы. Как показано Стриклером и Ковачем<sup>6</sup>, она связана с этими параметрами соотношением

$$b = \frac{0,4343}{RT_k} \cdot \beta,$$

где  $\beta$  — свободная энталпия испарения из идеально разбавленного раствора *n*-алканов в данной жидкой фазе;  $T_k$  — температура колонки в  $^{\circ}\text{K}$ ;  $R$  — газовая постоянная (Прим. перев.).

Как и обычные параметры удерживания, индекс зависит от температуры анализа и химической природы жидкой фазы.

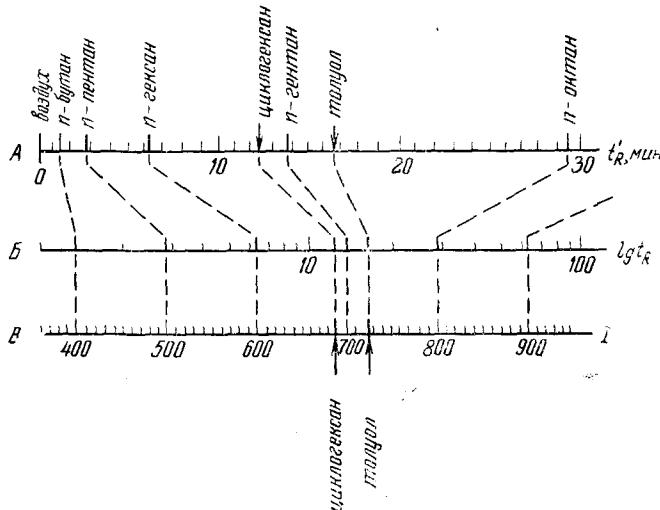


Рис. 1. Графическое определение индексов удерживания. *А* — линейная шкала времени удерживания, *Б* — логарифмическая шкала времени удерживания, *В* — линейная шкала индексов удерживания

### НОМЕНКЛАТУРА

Индекс удерживания обозначается символом  $I$  с указанием примененной жидкой фазы и температуры анализа. Например, индекс удерживания какого-либо вещества на сквалане при  $130^\circ$  обозначается  $I_{130}^{\text{скв}}$ .

Разница индексов удерживания на одной и той же жидкой фазе обозначается  $\delta I$ . Это обозначение может применяться как для разности индексов одного вещества при двух различных температурах  $\left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)$ , так и двух веществ при одной температуре.

Разность индексов удерживания одного вещества на двух различных жидкостях при одной и той же температуре обозначается символом  $\Delta I$ .

### ЗАВИСИМОСТЬ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Известно, что приведенные объемы удерживания линейно зависят от обратной абсолютной температуры колонки:

$$\lg V'_R = A + \frac{B}{T}$$

Изменение индексов удерживания, напротив, прямо пропорционально температуре колонки. В первом приближении эта зависимость линейна, хотя, как показали Шовен и Лебб<sup>7</sup>, а также Уайне с сотрудниками<sup>8</sup>, для широкого температурного интервала эта зависимость, вообще говоря, гиперболическая. В табл. 1 приведена зависимость индекса удерживания лимонена на апиезоне L (ап.  $L$ ) в интервале  $60^\circ$ .

Для выражения зависимости индексов от температуры Ковач предложил указывать три значения: а) величину индекса удерживания при выбранной температуре; б) инкремент индекса  $\frac{\partial I}{\partial T}$  при изменении температуры на  $10^\circ$ ; в) температурные пределы, в которых проводилось измерение индексов. Например, данные для лимонена, приведенные в табл. 1, записываются следующим образом:

$$I_{190}^{ap,L} = 1081 \quad \frac{\partial I^{ap,L}}{10^\circ\text{C}} = 3,7$$

Температурный интервал  $150-210^\circ$

Пересчет данного значения индекса удерживания на другие температуры можно проводить как путем интерполяции в указанном интервале, так и некоторой экстраполяции за его пределами. Однако не следует

упускать из вида, что экстраполяция не должна быть слишком большой, так как для широкого интервала температур линейность не соблюдается строго.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость индекса удерживания лимонена на апиезоне  $L$  от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	$I$	$\frac{\partial I}{\partial T}$
150	1067	7
170	1074	7
190	1081	8
210	1089	

### КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ ИНДЕКСА УДЕРЖИВАНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Величина индекса удерживания на данной стационарной фазе характерна для вещества и может быть использована для его идентификации.

Ковач разработал несколько правил, которые позволяют с хорошей точностью предсказать величину индекса удерживания. Первые четыре правила связаны с определением индексов на одной стационарной фазе, а три других — с поведением одного вещества на различных фазах. Детальное обоснование правил, перечисленных ниже, можно найти в приведенных ссылках.

1. В любом гомологическом ряду индекс удерживания высших членов ряда увеличивается на 100 единиц на каждую  $\text{CH}_2$ -группу<sup>5, 9, 10</sup>. Исключение из этого правила описано только для некоторых эфиров двухосновных кислот, где эта разница составляет 90—95 единиц<sup>11, 12</sup>.

2. На неполярной жидкой фазе разницу индексов удерживания двух изомеров ( $\partial I$ ) можно рассчитать по разнице их температур кипения ( $\partial t_{\text{кип}}^\circ$ )<sup>5, 9, 10</sup>:

$$\partial I \simeq 5 \partial t_{\text{кип}}^\circ.$$

В этом случае под «неполярной» жидкой фазой подразумевается чистый углеводород или смесь чистых углеводородов\*.

3. Индексы удерживания несимметрично замещенных соединений можно рассчитать по индексам соответствующих симметричных соединений<sup>13</sup>.

4. Введение одной и той же функциональной группы в подобно построенные соединения увеличивает их индексы удерживания на одну и ту же величину<sup>14</sup>.

5. Индексы удерживания неполярных веществ остаются постоянными для любой жидкой фазы<sup>5, 9, 15</sup>.

\* Применение этого правила хорошо проиллюстрировано Ковачем и Стриклером при определении конфигурации замещенных циклопентанов, см. E. Kováts, H. Strickler, J. Gas Chromatogr., 1965, 244 (Прим. перев.).

6. Индексы удерживания любого вещества, определенные на различных неполярных жидкых фазах, идентичны или близки между собой<sup>5, 9, 10</sup>.

7. Разность индексов удерживания вещества на полярной и неполярной жидкых фазах ( $\Delta I$ ) является характеристикой структуры вещества и может быть предсказана путем сложения индивидуальных вкладов отдельных частей молекулы<sup>5, 9, 10</sup>.

С помощью такого расчета можно идентифицировать неизвестное вещество сопоставлением значения  $\Delta I$ , найденного экспериментально, со значением, рассчитанным для возможной структуры.

### ОЦЕНКА СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ С ПОМОЩЬЮ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

Принято характеризовать жидкие фазы их полярностью, которую выражают в терминах «неполярная», «слабо полярная», «средней полярности» и «сильно полярная». Хотя эти термины и дают некоторое представление о свойствах жидкой фазы, однако их нельзя использовать ни для точной характеристики индивидуальных фаз, ни для численного выражения различных степеней полярности.

Система индексов удерживания позволяет выразить различия в характере жидких фаз в более точной форме. В основу этой оценки положено различие во взаимодействии вещества с полярной и неполярной фазами, выраженное в единицах  $\Delta I$ . Если на неполярной неподвижной фазе удерживание является в основном функцией температуры кипения компонентов пробы, то на полярной фазе оно зависит от взаимодействия функциональных групп вещества и фазы.

Верли и Ковач<sup>10</sup> предлагают измерять ряд значений  $\Delta I$  для веществ общей структуры  $RX$ , где  $R$  — углеводородный радикал с 6 или более углеродными атомами, а  $X$  — функциональная группа. Так как при  $X=H$   $\Delta I \approx 0$ , то предлагаемая шкала начинается с нулевого значения. Она носит название дисперсии удерживания соответствующей полярной жидкой фазы и характеризует ее в наиболее точной форме (рис. 2). В то же время эта шкала дает информацию о сравнительном удерживании на данной фазе веществ, содержащих различные функциональные группы.

### ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗОВ С ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

При использовании линейного программирования температуры наблюдается более или менее линейное соотношение между температурой элюирования (или соответствующими значениями приведенных объема или времени удерживания) и длиной цепи  $n$ -алканов<sup>16</sup>. В этом случае пики  $n$ -алканов (или другого гомологического ряда) располагаются на равных расстояниях друг от друга. Как показали Ван ден Дол и Кратц<sup>17</sup>, в этом случае индексы удерживания можно рассчитать, заменив логарифмы величин

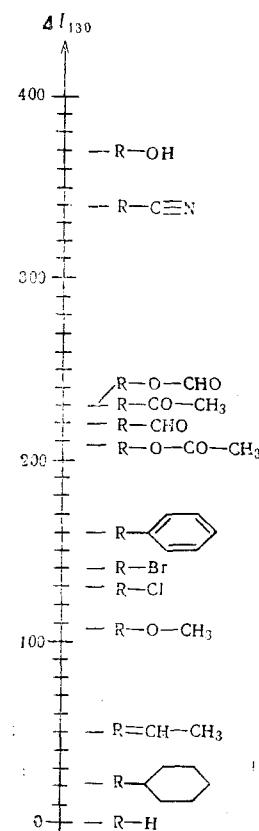


Рис. 2. Дисперсия удерживания Эмульфора-0 при 130°. (В качестве неполярной фазы взят апиезон L)

удерживания в основном уравнении (1) соответствующими абсолютными значениями (или температурой удерживания):

$$I \approx 100n \frac{R_x - R_N}{R_{N+n} - R_N} + 100N \quad (3)$$

Приблизительность равенства обусловлена тем, что линейная зависимость выполняется не совсем точно.

Однако использование уравнения (3) дает результаты, хорошо согласующиеся со значениями, полученными при изотермическом режиме, если температурный инкремент  $\frac{dI}{dT}$  невелик.

Применение индексов удерживания при программировании температуры изучали также Гиошон<sup>18</sup> и Хэбгуд и Харрис<sup>19</sup>, однако в этой области необходимы дальнейшие исследования.

### ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ И ИСТОЧНИКИ ОШИБОК

Для любой системы, использующей табличные значения при идентификации соединений, важен вопрос точности определения величин и однозначности идентификации.

В системе индексов удерживания область между двумя ближайшими *n*-алканами произвольно делится на 100 единиц. Очевидно, что на эту область может приходиться гораздо больше 100 органических соединений. Предположим, например, что на область индексов от 1000 до 1100 приходится 1000 соединений, а неизвестное вещество имеет индекс удерживания 1026. Если точность определения индекса составляет 3 единицы, мы можем исключить из рассмотрения все вещества, индекс удерживания которых меньше 1024,5 или больше 1027,5. Это позволяет нам ограничить выбор только 30 соединениями. Измерением индексов на колонках с разной полярностью этот круг веществ может быть сужен, вероятно, до нескольких соединений; однако такая информация гораздо больше скажет нам о функциональной группе соединения, чем о структуре его углеродного скелета. Если точность измерения индекса увеличится до одной единицы, мы сможем уже после первого определения сократить круг рассматриваемых соединений до 10, а при точности 0,5 единиц — до 5.

Этот пример показывает, насколько важно устраниить все возможные источники ошибок при определении индексов удерживания.

Источники ошибок можно разделить на пять основных групп \*.

1. Первая группа ошибок связана с самим процессом разделения и обусловлена отклонениями изотермы распределения от линейности, а также изменениями в температуре и скорости газового потока в процессе движения пробы по колонке. Для уменьшения этих ошибок необходимо работать с очень небольшими пробами.

2. Вторая группа ошибок связана с конструктивными особенностями аппаратуры, обеспечивающей регулировку температуры и постоянство скорости газа-носителя.

3. Очень важно, чтобы применяемые жидкие фазы были стандартизованы и их характеристики не менялись бы при использовании.

Даже незначительные изменения в химическом составе фазы могут сильно изменить дисперсию удерживания. Одной из наиболее часто встречающихся причин, вызывающих изменение свойств жидкой фазы, является окисление следами кислорода в газе-носителе. Даже сквалан,

\* Эти источники ошибок являются общими для газо-хроматографического разделения, а не обусловлены применением системы индексов удерживания. (Прим. перев.).

тичная неполярная фаза, может со временем приобрести определенные полярные свойства. В связи с этим необходимо тщательно очищать газ-носитель от следов кислорода.

4. Следующая группа ошибок связана с неполным разделением пиков, что приводит к изменению положения максимумов.

Этот вопрос изучал Кейлеманс, который показал, что величина сдвига максимума пика зависит от относительной площади двух пиков, расстояния между их действительными максимумами и величиной стандартных отклонений индивидуальных пиков.

Расчет показывает, что при эффективности колонки 2500 теоретических тарелок 30% примеси меняют величину индекса удерживания основного компонента менее чем на 0,5 единиц. Эта ошибка невелика, однако ее нужно учитывать, когда необходимо увеличить точность измерения индексов. В связи с этим большое внимание следует обращать на эффективность колонок, особенно при анализе природных продуктов.

5. Последний и, по-видимому, самый важный источник ошибок — это ошибки, связанные с адсорбцией анализируемой пробы на твердом носителе. Адсорбция заметно сказывается при анализе полярного вещества на неполярной колонке, но может иметь место и на полярных колонках. Так, Ковач<sup>9</sup> при анализе фурфурола на эмульфоре-О при 190° получил индексы 1287 и 1246, в зависимости от кислотной или щелочной обработки целита.

Поэтому для точного определения индексов удерживания необходимо стремиться проводить анализ на колонках со стандартным инертным носителем.

### СИСТЕМЫ, ПОДОБНЫЕ ИНДЕКСАМ УДЕРЖИВАНИЯ

Система индексов удерживания является естественной шкалой для выражения данных по относительному удерживанию. Различные авторы неоднократно разрабатывали системы, которые можно считать частными случаями системы индексов удерживания. Кратко рассмотрим пять таких систем.

1. Вудфорд и Ван-Гент<sup>20</sup> использовали эфиры нормальных насыщенных жирных кислот для сравнения с эфирами разветвленных кислот и определяли так называемое «углеродное число», аналогичное индексу удерживания.

2. Мива с сотрудниками<sup>21</sup> использовали ту же величину, но называли ее «эквивалентной длиной цепи». Эта величина представляет собой длину углеродной цепи эфира гипотетической жирной кислоты с дробным числом углеродных атомов, которая выходила бы в том же месте хроматограммы, что и исследуемое вещество. Ее рассчитывают путем логарифмической интерполяции между эфирами двух жирных кислот с различной длиной цепи.

Аналогично в системе индексов удерживания величину  $I/100$  можно рассматривать как число атомов углерода в гипотетическом *n*-алкане, который выходил бы на том же месте, что и исследуемое вещество.

3. Эванс и Смит<sup>22-26</sup> предложили относить величины удерживания к «теоретическому нонану». Сначала определяют объем удерживания по отношению к ближайшему *n*-алкану, а затем полученное значение переводят в систему, в которой стандартом служит *n*-нонан. Хотя эта система и позволяет ввести единый стандарт, точность определения величин в ней зависит от того, насколько первичный стандарт удален от *n*-нона.

Величины удерживания в системе «теоретического нонана» легко пересчитываются в индексы удерживания по уравнению

$$I = 100 \left[ \frac{\lg R_{X_0}}{b} + 9 \right],$$

где  $R_{X_0}$  — удерживание исследуемого вещества X по отношению к *n*-нонану.

Авторы ввели также понятие «эффективного молекулярного веса». Эта величина легко может быть получена и в системе индексов удерживания, если в качестве фиксированных точек шкалы использовать не количество атомов углерода в *n*-алканах, а соответствующие молекулярные веса.

5. «Стероидное число», описанное Ван ден Хевелом и Хорнингом<sup>27, 28</sup>, аналогично индексу удерживания. Однако в качестве углеводородов сравнения взяты не *n*-алканы, а углеводороды со стероидной структурой (андростан и холестан) и не введен множитель 100.

Авторы показали, что «стериодное число» может быть рассчитано суммированием величин, характеризующих углеводородный скелет и функциональные группы стероида. Это положение применимо и в системе индексов удерживания.

5. «Метиленовая единица», предложенная Ван ден Хевелом и сотрудниками<sup>29</sup>, полностью идентична индексу удерживания, деленному на 100.

#### РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ДЛЯ ПУБЛИКАЦИИ ДАННЫХ ПО УДЕРЖИВАНИЮ

Настоящие рекомендации выработаны членами комитета на основании экспериментальных данных, полученных в их лабораториях, и на результатах проверочных испытаний.

Целью этих исследований была проверка различных способов выражения данных по удерживанию в газовой хроматографии. Анализировались различные классы соединений при наложении минимальных ограничений на экспериментальные условия.

Полученные результаты представлены в табл. 2 и 3, где перечислены экспериментальные условия и индексы удерживания шести соединений, полученные в 9 различных лабораториях.

При вычислении средних значений результаты лабораторий Б и Ж не рассматривались. В первом случае значения *b* были ненадежны,— по-видимому, из-за изменений в скорости потока газа-носителя. Во втором случае окисление жидкой фазы привело к завышению значений индексов.

В результате проведенной работы было установлено, что величины *I* и *b* являются весьма чувствительными параметрами для оценки свойств колонки и аппаратуры.

В табл. 4 показано соотношение стандартных отклонений для четырех соединений, если результаты анализа представлены в виде: а) индексов удерживания; б) величин удерживания вещества X по отношению к ближайшему *n*-алкану с *N* атомами углерода ( $R_{XN}$ ); в) величин удерживания по отношению к *n*-нонану ( $R_{X_0}$ ); г) величин удерживания по отношению к хлорбензолу ( $R_{XS}$ ).

Как видно из табл. 4, индексы удерживания в общем дают меньшую ошибку, чем другие методы. Поэтому результаты газо-хроматографического анализа предпочтительно давать именно в этой форме.

ТАБЛИЦА 2

## Экспериментальные условия контрольных испытаний

ТАБЛИЦА 3

## Индексы удерживания на сквалане при 65, 78 и 100°

Вещество	Температура колонки, °С	Лаборатории									
		А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	Среднее
Гексадиен-1,5	65	565	—	564	564	564	566	—	—	—	565
	78	567	—	563	564	564	567	—	—	—	565
	100	—	—	—	565	564	567	—	—	—	565
1-Бром-2-метил-пропан	65	674	—	672	673	673	677	—	—	—	674
	78	677	—	675	676	676	679	—	—	—	677
	100	—	—	680	681	679	686	—	—	—	682
Толуол	65	750	744	747	748	748	751	768	748	751	749
	78	763	749	751	752	751	755	772	752	755	753
	100	759	752	756	757	756	761	776	756	761	758
Хлорбензол	65	817	811	814	—	815	822	843	815	819	817
	78	821	815	820	—	819	826	849	819	825	822
	100	830	822	827	—	826	833	855	827	834	830
Транс-2,6-диметил-октадиен-2,6	65	978	976	977	—	977	—	985	977	978	977
	78	979	977	978	—	978	978	986	977	979	978
	100	979	978	977	—	978	979	986	977	980	978
Ди- <i>p</i> -бутил-сульфид	65	1056	1050	1053	—	1055	—	1072	1055	1060	1056
	78	1057	1053	1056	—	1057	—	1075	1057	1062	1058
	100	1062	1056	1058	—	1060	—	1079	1060	1066	1061
b	65	0,385	0,409	0,397	0,390	0,390	0,394	0,388	0,391	0,385	0,390
	78	0,356	0,385	0,361	0,370	0,363	0,367	0,360	0,365	0,359	0,363
	100	0,317	0,350	0,330	0,327	0,324	0,328	0,325	0,325	0,323	0,325

ТАБЛИЦА 4

## Сравнение различных методов представления данных по относительному удерживанию

	Температура колонки, °С	Среднеквадратичная ошибка, % *			
		<i>I</i>	<i>R<sub>XN</sub></i>	<i>R<sub>X9</sub></i>	<i>R<sub>XS</sub></i>
Толуол	65	1,6	5,7	2,9	1,3
	78	1,6	5,8	—	—
	100	1,9	5,1	3,4	1,6
Хлорбензол	65	2,7	9,8	3,9	—
	78	2,6	9,7	—	—
	100	2,6	8,2	3,2	—
Транс-2,6-Диметил-октадиен-2,6	65	0,6	2,5	0,5	3,6
	78	0,7	2,2	—	—
	100	1,0	2,4	1,2	2,4
Ди- <i>p</i> -бутил-сульфид	65	2,3	1,8	1,7	2,7
	78	2,0	2,5	—	—
	100	2,3	2,7	2,6	2,5

\* Индексы удерживания, в отличие от других параметров, вычисляются в логарифмической шкале. Известно, что абсолютная среднеквадратичная ошибка в логарифмической шкале эквивалентна относительной среднеквадратичной ошибке в линейной шкале. Поэтому в случае индексов удерживания эквивалентная среднеквадратичная ошибка в процентах равна  $2,303 b\sigma_I$ , где  $\sigma_I$  — абсолютная среднеквадратичная ошибка при определении индекса удерживания.

Для выяснения влияния жидкой фазы на величину отклонений было исследовано поведение различных веществ на двух жидких фазах — силиконе MS-550 (Midland Silicones) и полиэтилен-гликоле-400 (Shell Chemical Co) в одинаковых условиях. Результаты приведены в табл. 5 и 6. Хотя в наихудшем случае ошибка достигает 8%, но в общем она значительно ниже.

Конкретные рекомендации комитета выражаются в следующих положениях.

1. Относительные данные по удерживанию следует определять только из хроматограмм, содержащих внутренние стандарты. Это позволяет уменьшить ошибку, связанную с изменением экспериментальных условий во время элюирования.

2. В качестве внутренних стандартов, по возможности, нужно использовать *n*-алканы.

Применение *n*-алканов в качестве единого стандарта имеет следующие преимущества: а) они доступны, химически устойчивы, продажные препараты имеют достаточную степень чистоты (>95%); б) они обеспечивают набор однотипных стандартов, покрывающих всю шкалу удерживания; в) на большинстве жидких фаз *n*-алканы являются классом, наиболее свободным от различных аномальных эффектов в ходе анализа, поэтому для них наиболее точно выполняется линейная зависимость логарифма величины удерживания от числа углеродных атомов.

3. Если в некоторых случаях неудобно или невозможно использовать в качестве стандарта *n*-алканы, можно использовать вторичный стандарт при условии, что его удерживание относительно *n*-алкана известно.

4. Все параметры удерживания должны иметь поправку на «мертвый объем» прибора. Величину этой поправки можно определить при помощи газа с незначительным объемом удерживания или рассчитать по графику зависимости логарифма объема удерживания от числа углеродных атомов *n*-алкана<sup>25</sup>\*

5. Удерживание неизвестного соединения *X* относительно *n*-алкана с *N* углеродными атомами следует обозначать  $R_{Xn}$ . Эта величина является первичной единицей относительного удерживания. Однако окончательное выражение результатов в такой форме неудобно.

ТАБЛИЦА 5

Индексы удерживания на силиконе MS-550 при 100°

Вещество	Среднее значение <i>I</i>	Среднеквадратичная ошибка, %
Гептанон-4	937	7,9
<i>T</i> <sub>Ганс-2,6-диметилоктадиен-2,6</sub>	1021	1,0
Мезитилен	1022	1,1
Фенетол	1063	2,2
1-Иодексан	1083	1,7
Иодбензол	1122	1,9
Ди- <i>n</i> -бутилсульфид	1129	1,2
Нитробензол	1194	2,6
<i>b</i>	0,293	2,0

ТАБЛИЦА 6

Индексы удерживания на ПЭГ-400 при 100°

Вещество	Среднее значение <i>I</i>	Среднеквадратичная ошибка, %
<i>n</i> -Валеронитрил	1310	3,3
Гексанол-2	1348	1,7
Пентанол-1	1389	1,7
Анизол	1428	1,6
Тетрадецин-1	1456	0,7
Метилпеларгонат	1567	1,2
Бензальдегид	1627	3,6
<i>b</i>	0,231	2,6

\* Простой метод расчета «мертвого объема» дан Петерсоном и Хиршем, см. M. L. Peterson, J. Hirsch, J. Lipid Res., 1, 132 (1959) (Прим. перев.).

6. Данные по относительному удерживанию следует публиковать в виде единиц  $R_{X_9}$  или, предпочтительнее, в форме индексов удерживания  $I$ .

Перевод первичных единиц удерживания  $R_{XN}$  в эти величины легко производится по уравнениям:

$$I = 100 \left[ \frac{\lg R_{XN}}{b} + N \right]$$

$$R_{X_9} = R_{XN} \cdot R_{N_9}$$

7. При опубликовании данных по удерживанию необходимо также указывать величину  $b$  в уравнении

$$\lg R_N = a + bN$$

для  $n$ -алканов.

Эта величина должна определяться по крайней мере для трех  $n$ -алканов. Она позволяет осуществлять дополнительный контроль эквивалентности условий эксперимента при сравнении данных из разных источников и дает возможность легко пересчитывать данные по удерживанию в единицы  $I$  или  $R_{X_9}$ .

8. Наряду с данными по удерживанию необходимо приводить и существенные экспериментальные условия.

Следует указывать такие параметры, как температура колонки, скорость газа-носителя, среднее давление в колонке, тип твердого носителя, процент жидкой фазы, величину пробы и тип детектора.

### НАПРАВЛЕНИЕ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работы ряда исследователей 7, 8, 11, 12, 15, 30–36, 38–42 показали исключительную пригодность системы индексов удерживания для обобщения газо-хроматографических данных.

Для успешного развития этой системы необходимо провести следующие исследования и выработать ряд дополнительных рекомендаций.

1. Следует стандартизовать жидкие фазы, особенно полимерные, и прийти к соглашению о выборе жидких фаз, которые должны применяться для определения индексов удерживания.

2. Предпринять дальнейшие исследования по устранению источников ошибок.

3. Провести изучение влияния твердого носителя и различных методов его обработки на величину индексов удерживания.

4. Определить большое число надежных значений индексов удерживания на предварительно выбранных стационарных фазах.

5. Предпринять дальнейшее изучение соотношений между величинами  $I$ ,  $\Delta I$  и химическими характеристиками различных веществ.

6. Провести дальнейшее исследование по применению индексов удерживания при анализах с программированием температуры.

7. Исследовать вопросы, связанные с применением вторичных стандартов и измерением их индексов удерживания.

8. Разработать вопросы, связанные с применением индексов удерживания в термодинамических исследованиях.

Эти вопросы изучаются в настоящее время членами комитета и Французским обществом химиков-аналитиков, а также в институте д-ра Кейлеманса.

Результаты совместных усилий позволят выработать универсальную систему представления данных по удерживанию в газовой хроматографии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ambrose, A. I. M. Keulemans, J. H. Purnell, *Anal. Chem.*, **30**, 1582 (1958).
2. D. Ambrose, J. H. Purnell, *Gas Chromatography*, Amsterdam, 1958; Desty, D. H., ed. Butterworths, London, 1958, стр. 369.
3. A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1480.
4. *Pure and Applied Chem.*, **1**, 177 (1960); *Gas Chromatography*, Edinburg 1960, R. P. W. Scott, ed. Butterworths, London, 1960, стр. 423.
5. E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
6. H. Strickler, E. Kováts, *J. Chromatogr.*, **8**, 289 (1962).
7. P. Chovin, J. Lebbe, *Journées Internationales d'Etude des Méthodes de Séparation Immédiate et de la Chromatographie*, J. Tranchant, ed., стр. 99—103, G. A. M. S., Paris, 1961.
8. J. Hoigne, H. Widmer, T. Gäumann, *J. Chromatogr.*, **11**, 459 (1963).
9. E. Kováts, *Ztschr. Anal. Chem.*, **181**, 351 (1961).
10. A. Wehrli, E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2709 (1959).
11. J. Zulaica, G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1242.
12. J. Zulaica, G. Guiochon, *Compt. rend. hebdom. Séances Acad. Sci.*, **255**, 524 (1962).
13. M. B. Evans, J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, **5**, 300 (1961).
14. P. A. T. Swoboda, *Gas Chromatography*, 1962. M. van Swaay ed., стр. 273—291, Butterworths, Washington, D. C., 1962.
15. M. Huguet, см.<sup>7</sup>, стр. 69—84.
16. H. W. Habgood, W. E. Harris, *Anal. Chem.*, **32**, 450 (1960).
17. H. Van den Dool, P. D. Kratz, *J. Chromatogr.*, **11**, 463 (1963).
18. G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **36**, 661 (1964).
19. H. W. Habgood, W. E. Harris, *Там же*, **36**, 663 (1964).
20. F. P. Woodford, C. M. van Gent, *J. Lipid Res.*, **1**, 188 (1960).
21. T. K. Miwa, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle, I. A. Wolff, *Anal. Chem.*, **32**, 1739 (1960).
22. M. B. Evans, J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, **6**, 293 (1961).
23. M. B. Evans, J. F. Smith, *Там же*, **8**, 303 (1962).
24. M. B. Evans, J. F. Smith, *Nature*, **190**, 905 (1961).
25. M. B. Evans, J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, **9**, 147 (1962).
26. J. F. Smith, *Chem. & Ind.*, **1960**, 1024.
27. E. C. Horning, W. J. A. Vanden Heuvel, B. G. Creech, *Method of Biochemical Analysis*, Vol. XI, D. Glick, ed., стр. 69—147, Interscience, N. Y., 1963.
28. W. J. A. Vanden Heuvel, E. C. Horning, *Biochim. Biophys. Acta*, **64**, 416 (1962).
29. W. J. A. Vanden Heuvel, E. C. Horning, W. L. Gardiner, *Anal. Chem.*, **36**, 1550 (1964).
30. J. H. Dhont, *Nature*, **198**, 990 (1963).
31. J. H. Dhont, *Nature*, **200**, 882 (1963).
32. D. Felix, G. Melera, J. Seibl, E. Kováts, *Helv. chim. Acta*, **46**, 1513 (1963).
33. D. Felix, G. Ohloff, E. Kováts, *Lieb. Ann.*, **652**, 126 (1962).
34. R. Ferrand, см.<sup>7</sup>, стр. 132—140.
35. E. Kováts, *Helv. chim. Acta*, **46**, 2705 (1963).
36. E. Kugler, E. Kováts, *Там же*, **46**, 1480 (1963).
37. E. Kováts, *Там же*, **42**, 2709 (1959).
38. G. Schomburg, *Ztschr. Anal. Chem.*, **200**, 360 (1964).
39. P. A. Stadler, P. Oberhänsli, *Helv. chim. Acta*, **46**, 1480 (1963).
40. H. G. Struppe, *Gas Chromatographie* 1963. H. P. Angele and H. G. Struppe, eds., pp. 378—401, Akademie Verlag, Berlin, 1963.
41. J. Zulaica, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **35**, 1721 (1963).
42. J. Zulaica, C. Landault, G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1962**, 1294.