

УДК 543.544.25

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С ПРОГРАММИРУЕМОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

*Г. Я. Мякишев*

### I. ВВЕДЕНИЕ

Газохроматографический анализ сложных смесей органических соединений, компоненты которых резко различаются по константам разделения, почти всегда требует применения переменной температуры. Дело в том, что нельзя выбрать постоянную температуру таким образом, чтобы легкие и тяжелые компоненты разделялись одновременно удовлетворительным образом. Если выбрать низкую температуру, то легкие компоненты будут разделяться удовлетворительно, но для анализа тяжелых компонент понадобится длительное время. Кроме того, из-за значительного расплывания пиков чувствительность хроматографа для тяжелых компонент будет слишком низкой. При высокой температуре тяжелые компоненты легко выявляются, но время удерживания легких компонент настолько мало, что их невозможно разделить даже на высокопроизводительной колонке.

Решение проблемы было найдено с помощью воздействия на разделяемую смесь либо движущегося температурного поля с постоянным температурным градиентом вдоль потока газа-носителя, либо же с помощью изменения температуры одновременно вдоль всей колонки.

Первый метод предложили и разработали Жуховицкий и Туркельтауб с сотрудниками в работах<sup>1-5</sup>; метод носит название стационарной хроматермографии. При стационарной хроматермографии компоненты разделяемой смеси распределяются внутри колонки таким образом, что менее летучие вещества располагаются у входа, где температура выше, а более летучие — у выхода. Причем, компоненты остаются практически неподвижными относительно печи, задающей градиент температуры, и перемещаются к выходу из колонки со скоростью градиентной печи. При этом с течением времени происходит сжатие полос и обогащение смеси.

Другой метод, получивший название метода программируемой температуры, был предложен в работе Гриффитса, Джеймса и Филиппса<sup>6</sup>. Программирование температуры позволяет легким компонентам выходить при низких температурах, а тяжелым — при высоких. Таким образом получается приемлемое время удерживания и достаточно узкие пики как для легких, так и для тяжелых компонент.

В настоящее время преимущественно используют более простой для практического осуществления метод программирования температуры. Ему посвящена подавляющая часть работ. Метод стационарной хроматермографии, несомненно, также является перспективным и будет развиваться в дальнейшем.

В данной статье рассматривается только метод программирования температуры. Детальное описание стационарной хроматермографии можно найти в монографиях<sup>7, 8</sup>.

Практика температурного программирования получила большое развитие. Построена теория, позволяющая по данным изотермической хроматографии определить температуру удерживания, выяснить степень разделения компонент в зависимости от условий работы и произвести идентификацию компонент сложной смеси.

Температурное программирование применяют при количественном анализе углеводородов, спиртов, эфиров, жирных кислот, ароматических соединений, синтетических масел и т. п. (см., например, <sup>9-16</sup>). Используют как наполненные, так и капиллярные колонки. Ряд фирм выпускает приборы для хроматографии с программируемой температурой.

Обычно при температурном программировании в газовой хроматографии используют линейные программы типа (1):

$$T = T_0 + rt \quad (1)$$

где  $T_0$  — начальная температура,  $r$  — величина, характеризующая скорость изменения температуры, и  $t$  — время.

Выбор линейных программ диктуется прежде всего простотой их осуществления. Но главное состоит в том, что линейное программирование позволяет получить надежные результаты при количественном анализе многокомпонентных смесей. Пики компонент, принадлежащих к одному гомологическому ряду, выходят при линейной программе приблизительно через равные промежутки времени, а разрешение компонент получается почти таким же, как и в изотермических условиях. Однако ряд преимуществ имеют нелинейные программы специального вида, которые будут обсуждены в конце статьи.

## 2. Определение температуры и времени удерживания при линейном программировании

В основе теории газовой хроматографии при программируемой температуре лежит простое уравнение, полученное рядом авторов <sup>17-20</sup>.

Пусть за время  $dt$  хроматографический пик проходит путь  $dl$  со скоростью  $v$ . Тогда справедливо дифференциальное выражение (2)

$$dl = v dt \quad (2)$$

При постоянной температуре интегрирование выражения (2) приводит к уравнению (3):

$$L = vt_R \quad (3)$$

где  $L$  — длина колонки, а  $t_R$  — время удерживания пика.

С другой стороны, время удерживания можно выразить через удерживаемый объем  $V_R$  и скорость газа-носителя  $u$  в виде (4):

$$t_R = \frac{V_R}{u}. \quad (4)$$

При любой температуре скорость пика  $v$  в данный момент равна

$$v = \frac{uL}{V_R} \quad (5)$$

(если  $u$  и  $V_R$  измерять при одинаковом среднем давлении в колонке или давлении на выходе).

Подставляя (5) в (2), найдем выражение (6):

$$dl = \frac{uL}{V_R} dt. \quad (6)$$

Интегрируя (6), получим (7):

$$\int_0^{t_R} \frac{udt}{V_R} = 1. \quad (7)$$

Если принять, что температура меняется со временем линейно, согласно выражению (1), то уравнение (7) примет вид (8):

$$\int_{T_0}^T \frac{u}{r} \frac{dT}{V_R} = 1. \quad (8)$$

Если имеется регулятор скорости потока, и эта скорость не зависит от температуры, то из (8) следует (9):

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{V_R} = \frac{r}{u} \quad (9)$$

Уравнение (9) является исходным для дальнейшего анализа. Оно интересно тем, что стоящий слева интеграл оказывается одним и тем же для всех компонент и колонок; он определяется только скоростью роста температуры  $r$  и скоростью газа-носителя  $u$ .

Удерживаемый объем  $V_R$  должен быть корректирован на расширение газа-носителя. Поправочные коэффициенты, зависящие от градиента давления в колонке, приведены в работе<sup>21</sup>.

Корректированный удерживаемый объем может быть представлен следующим образом:

$$V_R = V_m + V'_R \quad (10)$$

где  $V_m$  — удерживаемый объем газового пика, а

$$V'_R = Ae^{\frac{\Delta H}{R_0 T}} \quad (11)$$

Выражение (11) определяет зависимость удерживаемого объема от температуры. Здесь  $\Delta H$  — теплота растворения,  $R_0$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $A$  — постоянная, не зависящая от температуры.

Уравнение (9) можно обобщить, сделав его независимым от длины колонки определенного типа<sup>22</sup>. Обозначим через  $m$  количество жидкой фазы, содержащейся в колонке, и умножим левую и правую части уравнения (9) на  $m$ . Тогда получим (12):

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{V_{Rg}} = \frac{r}{F} \quad (12)$$

где  $V_{Rg} = V_g + \frac{V_m}{m}$  — удерживаемый объем на единицу массы жидкой фазы;  $F = \frac{u}{m}$  — скорость газа-носителя, отнесенная к единице жидкой фазы.

Если, в частности, увеличить длину колонки вдвое, не меняя скорости газа-носителя  $u$ , то  $F$  также уменьшится вдвое, и температура удерживания, т. е. температура, при которой появляется пик, будет определяться уравнением (13):

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{V_{Rg}} = \frac{2r}{F} \quad (13)$$

Но если одновременно с увеличением длины колонки вдвое уменьшить  $r$  или увеличить  $u$  в два раза, то температура удерживания не изменится.

Уравнение (7) или, соответственно, (9) можно упростить, если допустить, что скорость пика компонента при  $T \approx T_0$  мала и нагрев производится с момента появления пика газа-носителя.

Тогда

$$\int_{t_a}^{t_R} \frac{u}{V'_R} dt = 1 \quad (14)$$

и

$$\int_{T_a}^{T_R} \frac{dT}{V'_R} = \frac{r}{u}. \quad (15)$$

Здесь  $t_a$  — время выхода пика газа-носителя, а  $T_a$  — температура его удерживания,  $V'_R$  определяется равенством (11). Рован в работе<sup>20</sup> считает уравнение (15) точным, но фактически это не так. Если удерживаемый объем пика газа-носителя велик (например, в капиллярной колонке), то ошибка будет значительной.

Полученную формулу (9) неоднократно проверяли экспериментально. Так, например, тщательное сравнение теоретически предсказанных значений удерживаемой температуры с экспериментальными данными произвел Рован для нормальных парафинов в работе<sup>20</sup>. Используя уравнения (15) и (11), он приходит к выражению (16), определяющему температуру выхода компонент:

$$\frac{rAR_0}{u\Delta H} = \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} -\frac{e^{-\Phi}}{\Phi^2} d\Phi \quad (16)$$

где

$$\Phi = \frac{\Delta H}{R_0 T}, \quad \Phi_1 = \frac{\Delta H}{R_0 T_a} \quad \text{и} \quad \Phi_2 = \frac{\Delta H}{R_0 T_R}. \quad (17)$$

После интегрирования по частям получается уравнение (18):

$$\frac{rAR_0}{u\Delta H} = \left[ \frac{e^{-\Phi_2}}{\Phi_2} - \frac{e^{-\Phi_1}}{\Phi_1} + \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} \frac{e^{-\Phi}}{\Phi} d\Phi \right] = f(\Phi_1 - \Phi_2; \Phi_1) \quad (18)$$

В этом уравнении все величины, кроме  $\Phi_2$ , а значит и  $T_R$ , известны ( $A$  и  $\Delta H$  определяют из изотермических данных).

В работе приведены составленные автором таблицы значений функции  $f$  для различных значений  $\Phi_1 - \Phi_2$  и  $\Phi_1$ . Построив графики функции  $f(\Phi_1 - \Phi_2; \Phi_1)$ , нетрудно определить  $\Phi_2$  и  $T_R$  по известным значениям  $A$ ,  $\Delta H$ ,  $r$  и  $u$ . Хорошее согласие с опытом оправдывает использование формулы (15) в качестве исходной для дальнейших расчетов.

В работе<sup>22</sup> на капиллярной колонке были измерены удерживаемые объемы для 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентана в зависимости от температуры при изотермических процессах. Используя эти данные, численным интегрированием определяли значение интеграла (19):

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{V_{Rg}} \quad (19)$$

в зависимости от  $T_R$  и с его помощью вычисляли температуру удерживания для различных значений  $\frac{r}{F}$  (от нуля до  $7 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^3$ ). Соответствие между теоретическими значениями и экспериментальными данными также было хорошим.

Следует отметить, что как в работах<sup>20, 22</sup>, так и в других температура удерживания, вычисленная теоретически, меньше значений температуры, получаемых экспериментально, на несколько градусов. Причем эта разница увеличивается с ростом скорости нагрева колонки  $r$ . В работе<sup>23</sup> Гиддингс показал, что эти ошибки вызваны температурным градиентом между стенками и осью колонки. Этот градиент появляется из-за тепловой инерции, и поэтому колонка работает при более низких температурах, чем это предполагается при расчетах. Одновременно температурный градиент внутри колонки вызывает дополнительное расплывание пиков, что несколько ухудшает разделение смеси. Профили распределения температуры в колонке при различных скоростях нагрева колонки рассчитаны в работе<sup>24</sup>.

В работах Дель Ногаре и Лонглойса<sup>18</sup> и Гиддингса<sup>19</sup> сделана попытка вычислить скорости движения пика компоненты с помощью уточненной формулы (11) для удерживаемого объема с расшифровкой значения коэффициента  $A$  в зависимости от параметров колонки. Полученные формулы оказались весьма сложными. В частности, лишь с помощью численного интегрирования на машине в работе<sup>18</sup> была показана линейная зависимость между временем удерживания и числом углеродных атомов молекул гомологического ряда. Для получения времени или температуры удерживания в этих работах основные константы нужно определять эмпирически по данным изотермической хроматографии, так же как и в работах<sup>17, 20, 22</sup>.

Подробно работы<sup>18, 19</sup> изложены в обзоре Вигдергауза и Гольберта<sup>25</sup>. Поэтому мы на них останавливаться не будем, тем более что и применение простой формулы (11), как показано рядом авторов, приводит к хорошим результатам.

В еще одной работе Рована<sup>26</sup> указан метод определения температуры выхода компоненты, когда давление на выходе и входе колонки остается постоянным. В этом случае скорость газа-носителя изменяется по закону (20):

$$u = \frac{M}{T} + N \quad (20)$$

где  $M$  и  $N$  — некоторые постоянные. В работе приведены таблицы и графики для расчета температуры удерживания  $T_R$ . Однако в газовой хроматографии с программируемой температурой обычно устанавливается постоянной скорость газа-носителя, а не давление. Поэтому подробно на работе<sup>26</sup> можно не останавливаться.

### 3. Эквивалентная температура

Значительный интерес для газовой хроматографии с программируемой температурой представляет так называемая эквивалентная температура  $T_r$ . Это — постоянная температура, при которой пик выходит за то же время, что и при программируемой температуре. Очевидно, что эта температура лежит в пределах  $T_0 < T_r < T_R$ . Понятие «эквивалентная температура» было введено Гиддингсом в работах<sup>27, 28</sup>.

Время  $t$  выхода пика при постоянной температуре  $T_r$  равно:

$$t = \frac{V_{T_r}}{u} \quad (21)$$

где  $V_{T_r}$  — удерживаемый объем при этой температуре.

С другой стороны, время выхода пика при программируемой температуре равно (22):

$$t = \frac{T_R - T_0}{r} \quad (22)$$

Приравнивая (21) и (22), получим (23):

$$r = \frac{u(T_R - T_0)}{V_{T_r}} \quad (23)$$

Подставляя это значение  $r$  в уравнение (9) и считая скорость газа-носителя постоянной, придем к следующему уравнению (24):

$$\int_{T_0}^{T_R} \frac{dT}{V_R} = \frac{T_R - T_0}{V_{T_r}} \quad (24)$$

Это уравнение дает связь между величинами  $T_R$  и  $T_r$ , так как  $V_{T_r}$  зависит от  $T_r$ . Найдем приближенно зависимость  $T_r$  от  $T_R$ . Будем пренебречь удерживаемым объемом газового пика, т. е. считать, что  $V_R \approx V'_R$  и  $V_{T_r} \approx V'_r$ . Тогда, дифференцируя обе части уравнения (24) по  $T_R$ , после несложных преобразований получим дифференциальное уравнение (25)

$$\exp \left\{ -\frac{\Delta H}{R_0 T_R} \left( 1 - \frac{T_R}{T_r} \right) \right\} = (T_R - T_0) \frac{\Delta H}{R_0 T_r^2} \frac{dT_r}{dT_R} + 1 \quad (25)$$

Приближенное решение этого уравнения при  $T_0 \approx 300^\circ \text{K}$  имеет вид (26):

$$T_r \approx \frac{T_R}{1 + 0,85 \frac{R_0 T_R}{\Delta H}} \quad (26)$$

Обычно при температурном программировании пик появляется при  $T_k \approx T_k$  — температуре кипения компонента (см. работу<sup>29</sup>). Значение универсальной газовой постоянной равно  $R_0 \approx 2$  кал/град·моль и, приблизенно,  $\frac{\Delta H}{R_0} \approx 23$  град·моль/кал. Предполагая, что температура кипения компонента  $T_k \approx 500^\circ$  К, получим:

$$T_r \approx 0,9T_R \quad (27)$$

Следовательно

$$T_R \approx T_r + 50 \quad (28)$$

Средняя скорость образца в колонке при температурном программировании приближенно равна скорости образца при постоянной температуре, меньшей на  $50^\circ$  той температуры, при которой появляется пик при температурном программировании.

#### 4. Четкость разделения (разрешение) компонент

Качество разделения двух соседних пиков принято характеризовать выражением (29):

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{W_1 + W_2} \quad (29)$$

где  $W_1$  и  $W_2$  — ширина пиков при основании, выраженная через время, а  $t_{R_2}$  и  $t_{R_1}$  — времена удерживания обоих пиков (см., например,<sup>22</sup>).

Выражение (29) применяется как при изотермической хроматографии, так и при программируемой температуре.

В случае линейного программирования имеем уравнение (30):

$$t_{R_2} - t_{R_1} = \frac{T_{R_2} - T_{R_1}}{r}. \quad (30)$$

Согласно работе Хэбгуда и Гарриса<sup>17</sup>, удерживаемый объем  $V_{T_r}$  и ширина пика  $\Delta V$  связаны соотношением (31):

$$n = 16 \left( \frac{V_{T_r}}{\Delta V} \right)^2. \quad (31)$$

Здесь  $n$  — число теоретических тарелок колонки, определяющее ее разделяющую способность (см.<sup>30</sup>);  $\Delta V$  — ширина пика (удерживаемый объем пика) при программируемой температуре;  $V_{T_r}$  — удерживаемый объем пика при постоянной температуре  $T_r$ . Согласно<sup>29</sup>, в качестве  $T_r$  следует рассматривать эквивалентную температуру, определяемую равенством (26), а не температуру выхода пика при программируемой температуре  $T_{R_i}$ .

Отметим, что при больших скоростях нагрева, когда  $t_R \gg t_0$ , ширина пиков при программируемой температуре остается практически постоянной. Как показано в работе<sup>31</sup>, ширина пика не зависит от «истории» разогрева колонки.

Так как

$$W_1 + W_2 = \frac{\Delta V_1 + \Delta V_2}{F} \quad (32)$$

то, учитывая (31), получим \* уравнение (33):

$$W_1 + W_2 = \frac{4}{F \sqrt{n}} (V_{T_{r_1}} + V_{T_{r_2}}). \quad (33)$$

При этом принимается, что колонка имеет одинаковую разделительную способность для обеих компонент.

Из уравнений (29), (30) и (33) следует выражение (34):

$$R_i = 2 \frac{F}{r} \frac{T_{R_i} - T_{R_1}}{V_{T_{r_1}} + V_{T_{r_2}}} = R_i \frac{\sqrt{n}}{4}. \quad (34)$$

$R_i$  называют собственным разрешением. Это — часть разрешения, не зависящая от разделительной способности колонки и определяемая термодинамическими свойствами компонент.

В работах<sup>32,33</sup> показано, что в большинстве случаев величина  $R_i$  является максимальной при значениях  $r/F$ , лежащих в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  г·град/см<sup>3</sup>.

Собственное разрешение  $R_i$ , как показывает опыт<sup>15</sup>, очень мало меняется с  $F$ , если отношение  $r/F$  поддерживать постоянным. Это плохо согласуется с теоретическими представлениями; вероятно из-за того, что в формулу (31) подставляется изотермический удерживаемый объем. Интересно отметить, что собственное разрешение с изменением  $r/F$  вообще меняется мало.

Если увеличивать длину колонки  $L$ , оставляя отношение  $r/F$  постоянным, то температура удерживания не изменится. Разрешение же увеличится пропорционально  $\sqrt{L}$  из-за того, что  $\sqrt{n} \sim \sqrt{L}$ . При давлении на входе много большем, чем давление на выходе, можно показать (см.<sup>22</sup>), что для постоянства  $r/F$  при неизменной скорости газа-носителя, давление на входе должно увеличиваться как  $L^{1/2}$ , а  $r$  должно уменьшаться пропорционально  $L^{-3/2}$ . Следовательно, время выхода пика (22) растет при указанных выше условиях пропорционально  $L^{3/2}$ , так же как при изотермической хроматографии.

Так как собственное разделение почти не зависит от  $F$  для одинаковых значений отношения  $r/F$ , то при работе целесообразно выбирать такие значения  $F$  при заданном  $r$ , при которых величина  $R_i$  является максимальной.

Влияние  $r$  на время удержания подобно влиянию температуры при изотермической хроматографии. Время выхода пика уменьшается с ростом  $r$ , приближаясь к некоторому граничному значению. Соответственно, разрешение несколько убывает с ростом  $r$ . Это непосредственно видно из формулы (34).

Нужно еще отметить, что число теоретических тарелок, определяемое равенством (31), может сильно отличаться от этого числа для случая постоянной температуры. В работах<sup>17,34</sup> сделана попытка рассчитать число теоретических тарелок в зависимости от параметров колонки при температурном программировании. Однако сравнение полученных результатов с опытом не дало хороших результатов.

Опыт показывает, что число теоретических тарелок при программируемой температуре изменяется с  $r$  при фиксированной скорости потока. С ростом  $r$  оно убывает. При программировании температуры труднее предвидеть разрешающую способность, чем при изотермическом процессе, где она пропорциональна  $\sqrt{n}$ . Разрешение компонент изменяется одновременно с изменением числа тарелок и с изменением величины  $R_i$ , зависящей от  $r/F$ .

\* Здесь и в дальнейшем имеются в виду удельные удерживаемые объемы, т. е. объемы на единицу массы жидкой фазы.

В заключение следует подчеркнуть, что при температурном программировании, как показывает опыт<sup>22</sup>, достигаемое разрешение почти такое же, а иногда и лучшее, чем при изотермической хроматографии. Если же время анализа задано, то, как показали Жуховицкий и Туркельтауб (см.<sup>7</sup>, стр. 150), программирование температуры обеспечивает более четкое разделение, чем изотермический процесс. Кроме того, обогащение компонент смеси, связанное с сужением хроматографических пиков при температурном программировании, повышает чувствительность прибора, что весьма существенно при анализе микропроб<sup>31</sup>.

### 5. Индекс удерживания

Индекс удерживания был введен Ковачем в работах<sup>35, 36</sup> для того, чтобы характеризовать удерживание компоненты величиной, слабо зависящей от условий работы разделительной колонки и ее наполнения. Соответственно, индекс удерживания удобно использовать для идентификации компонентов сложной смеси.

В случае изотермического хроматографирования введение индекса удерживания основано на линейном изменении логарифма удерживающего объема  $V'_R$  с числом атомов углерода в молекулах нормальных углеводородов. При этом индекс удерживания весьма слаб, причем линейно зависит от температуры.

В случае программируемой температуры введение индекса удерживания основано на приблизительно линейной зависимости температуры удерживания от числа углеродных атомов.

По определению, индекс удерживания при программируемой температуре равен (35):

$$I = 100 \frac{T_R(x) - T_R(z)}{T_R(z+1) - T_R(z)} + 100 z \quad (35)$$

где  $T_R(x)$ ,  $T_R(z)$ ,  $T_R(z+1)$  — температуры удерживания исследуемого соединения и углеводородных компонент с числом атомов углерода  $z$  и  $z+1$ .

Если бы между температурой удерживания и числом углеродных атомов в молекулах существовала строго линейная зависимость, то индекс удерживания просто равнялся бы числу углеродных атомов, умноженному на 100. Однако из-за того, что эта зависимость в точности не будет линейной, индекс удерживания не совпадает с числом углеродных атомов, умноженных на 100, хотя в ряде случаев и оказывается близким к нему. Выражение для индекса удерживания (35) удобно в том отношении, что его вычисление можно производить, непосредственно используя хроматограмму без каких-либо предварительных расчетов.

Как показано в работе<sup>37</sup>, индекс удерживания (35), как правило, равен индексу удерживания при изотермическом процессе, проведенном при эквивалентной температуре.

Существенно, что значения индекса удерживания при программируемой температуре меняются, как показывает опыт, незначительно, при достаточно широком изменении условий работы: изменении начальной температуры  $T_0$  и скорости роста температуры  $r$ . Поэтому, если компонента однажды надежно идентифицирована и известен ее индекс удерживания, то при анализе сложной смеси можно идентифицировать неизвестные компоненты, измеряя с помощью хроматограммы их индекс удерживания. Зависимость индекса удерживания от температуры при-

программируемой температуре и изотермическом хроматографировании подробно исследована в работе<sup>38</sup>.

Использовать для идентификации непосредственно температуру удерживания  $T_R$  представляется затруднительным, так как уравнение (9) не разрешается в явном виде относительно постоянной  $\Delta H$ , характеризующей компоненту. Значения же  $T_R$  сильно изменяются с изменением условий работы хроматографической колонки.

## 6. Нелинейное программирование температуры

Применение линейного программирования температуры, которое рассматривалось в предыдущих параграфах, связано с известными затруднениями. Главное затруднение состоит в том, что невозможно получить время удерживания (или, что то же самое, температуру удерживания) в простой аналитической форме (см. монографию<sup>8</sup>). Приходится прибегать или к численному интегрированию, или же использовать таблицы специальных функций. Далее, коэффициент  $r$ , характеризующий скорость изменения температуры, не может по техническим причинам изменяться непрерывно. Соответственно, для получения различных скоростей изменения температуры приходится пользоваться набором программы.

Эти недостатки (главным образом первый) можно устранить, если использовать нелинейную программу специального вида<sup>39</sup>. С помощью этой программы можно получить практически те же результаты, что и с помощью линейной программы, но одновременно располагать простым аналитическим выражением для времени выхода различных компонент смеси. Кроме того, выбор различных начальных точек на программе оказывается до некоторой степени эквивалентным изменению скорости роста температуры линейной программы.

В самом деле, если температура колонки меняется со временем по закону (36):

$$T = \frac{T_0}{1 - \beta t} \quad (36)$$

где  $\beta$  — константа, определяющая скорость роста температуры, то уравнение (14) с учетом (11) приводит к простому выражению для времени удерживания  $t_R$ :

$$e^{\epsilon t_R} = \epsilon t_{0R} + e^{\epsilon t_a} \quad (37)$$

Здесь

$$\epsilon = \frac{\Delta H \beta}{R_0 T_0} \quad (38)$$

и

$$t_{0R} = \frac{A}{u} e^{\frac{\Delta H}{R_0 T_0}} \quad (39)$$

— время удерживания пика при хроматографировании с постоянной температурой.

Если время выхода  $t_a$  пика газа-носителя мало, то логарифмируя (37), для времени удерживания имеем простую формулу (40):

$$t_R = \frac{1}{\epsilon} \ln(\epsilon t_{0R} + 1) \quad (40)$$

Используя выражение (40), легко показать, что при температурной программе (36) приблизительно выполняется условие равенства рас-

стояний на хроматограмме между пиками последовательных членов гомологического ряда, если число атомов углерода в молекулах достаточно велико. Проделанные эксперименты подтверждают данный вывод. Экспериментально измеренное время удерживания для нормальных парафинов хорошо согласуется с формулой (40).

Рассматриваемая нелинейная программа (36) эквивалентна последовательному ряду линейных программ с растущими значениями  $r$ . Но, поскольку зависимость разрешения  $R$  от  $r$  слабая, то разрешение с нелинейной программой будет мало отличаться от разрешения с линейной программой при  $r \approx \beta T_0$ . Правда, пики тяжелых компонент будут разрешаться несколько хуже, так как они появляются при больших эффективных значениях  $r$ .

При нелинейном программировании можно ввести индекс удерживания точно так же, как и при линейном программировании. Только вместо температуры удерживания следует взять время удерживания, так как именно оно приблизительно линейно зависит от числа углеродных атомов. Индекс удерживания может быть определен так:

$$I = 100 \frac{t_R(x) - t_R(z)}{t_R(z+1) - t_R(z)} + 100z \quad (41)$$

где  $t_R(x)$ ,  $t_R(z)$ ,  $t_R(z+1)$  — времена удерживания исследуемого соединения и углеводородных компонент с числом атомов  $z$  и  $z+1$ .

Впрочем, зависимость между временем удерживания и характеризующим компоненту параметром  $\epsilon$  настолько проста, что можно производить идентификацию компонент прямо по времени удерживания, используя выражение (40).

Однако проведение изотермического опыта не всегда легко осуществимо (например, для смесей с широким интервалом температур кипения). В связи с этим был предложен новый метод определения теплот растворения  $\Delta H$  и идентификации компонент, основанный на использовании двух нелинейных программ типа (36) с различными скоростями роста температуры<sup>40</sup>.

Если получены две хроматограммы со скоростями роста температуры, определяемыми параметрами  $\beta$  и  $\beta' = \alpha\beta$  ( $\alpha$  — некоторое число), то можно исключить изотермическое время удерживания компоненты  $t_{0R}$ , и с помощью двух уравнений вида (40) получить несложное выражение для определения  $\epsilon$  и, соответственно,  $\Delta H$ :

$$e^{\epsilon t_R} = \frac{1}{\alpha} e^{\alpha \epsilon t'_R} + e^{\epsilon t_a} - \frac{1}{\alpha} e^{\alpha \epsilon t'_a}. \quad (42)$$

Здесь  $t_R$  и  $t'_R$  — времена удерживания компонента для различных программ, а  $t_a$  и  $t'_a$  — времена удерживания газового пика. Решая уравнения (42), графически легко получить значение  $\epsilon$ .

Проверка данного метода определения теплот растворения для смеси первичных спиртов, метилкетонов и углеводородов дала хорошие результаты. Теплоты растворения удовлетворительно размещаются на прямых, характеризующих гомологические ряды, что позволяет надежно идентифицировать компоненты.

Данный метод идентификации компонент имеет то преимущество по сравнению с методом, основанным на индексе удерживания, что в принципе не связан с требованием линейной зависимости температур удерживания от числа углеродных атомов. Кроме того, с его помощью определяется важная физическая величина — теплота растворения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **77**, 435 (1951).
2. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. А. Соколов, ДАН, **88**, 859 (1953).
3. Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, Т. В. Георгиевская, О. В. Золотарева, А. И. Карымова, ЖФХ, **27**, 1827 (1953).
4. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **94**, 77 (1954).
5. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, ЖФХ, **28**, 1901 (1954).
6. J. Griffiths, D. H. James, C. S. G. Phillips, Analyst, **77**, 897 (1952).
7. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, 1962.
8. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газо-жидкостная хроматография, «Недра», Л., 1966.
9. Г. Гаррисон, П. Найт, Р. Келли, М. Хес, Газовая хроматография, Сб. докладов на II Междунар. симп. в Амстердаме (май 1958 г.), ИЛ, М., 1961, стр. 202.
10. K. Derge, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, 936 (1963).
11. H. H. Luke, T. E. Freeman, L. B. Kier, Analyt. Chem., **35**, 1916 (1963).
12. F. Weygand, A. Prox, W. König, H. H. Fessel, Angew. Chem., **75**, 724 (1963).
13. R. L. Gatrell, Analyt. Chem., **35**, 923 (1963).
14. I. G. Grasselli, B. L. Ross, H. F. Huber, J. M. Augl, Chem. a. Ind., **1963**, 162.
15. E. Rudloff, Canad. J. Chem., **41**, 1737 (1963).
16. H. Hachenbeerg, I. Gutberlet, Brennstoff Chem., **45**, 132 (1964).
17. H. W. Habgood, W. E. Harris, Analyt. Chem., **32**, 450 (1960).
18. S. Dal Nogare, W. E. Longlois, Там же, **32**, 767 (1960).
19. J. C. Giddings, J. Chromatogr., **4**, 11 (1960).
20. R. Rowan, Analyt. Chem., **33**, 510 (1961).
21. A. G. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., **50**, 679 (1952).
22. G. Guiochon, I. M. d'Aubigne, Vorträge des V Symposiums über Gas-Chromatographie in Berlin, май 1965, стр. 169.
23. J. C. Giddings, Analyt. Chem., **34**, 722 (1962).
24. K. P. Hupe, Chem.-Ingr.-Techn., **37**, 146—151 (1965).
25. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Зав. лаб., **29**, 1029 (1963).
26. R. Rowan, Analyt. Chem., **33**, 510 (1961).
27. J. C. Giddings, Facts and Methods, **3**, 21 (1962).
28. J. C. Giddings, J. Chem. Educ., **39**, 569 (1962).
29. T. Nakamura, T. Fukuda, A few problems concerning programmed temperature gas chromatography, Hitachi, Tokyo, 1964.
30. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
31. А. А. Дацкевич, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Доклад на 2-й Всес. конф. по газовой хроматографии, М., 1962.
32. J. F. Fruge, W. E. Haggis, H. W. Habgood, Analyt. Chem., **33**, 1515 (1961).
33. W. E. Harris, H. W. Habgood, Там же, **34**, 882 (1962).
34. G. H. Stewart, Там же, **32**, 1205 (1960).
35. E. Kovats, Helv. Chim. Acta, **41**, 1915 (1958).
36. A. Wehrli, E. Kovats, Там же, **42**, 2709 (1959).
37. G. Guiochon, Analyt. Chem., **36**, 661 (1964).
38. H. W. Habgood, W. E. Haggis, Там же, **36**, 663 (1964).
39. Г. Я. Мякишев, С. В. Витт, Вестник МГУ, Химия, **1967**, 27.
40. С. В. Витт, Г. Я. Мякишев, Е. А. Посконова, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).

Физический факультет  
МГУ