

УДК 543.544

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ*А. Н. Король*

В обзоре излагаются наиболее рациональные и распространенные методы качественного газо-хроматографического анализа компонентов сложных органических смесей.

Библиография — 147 наименований.

I. ВВЕДЕНИЕ

За восемнадцать лет своего развития газо-жидкостная хроматография стала одним из наиболее широко распространенных методов анализа веществ, в особенности — органических соединений. Наибольших успехов этот метод достиг при разделении сложных смесей веществ, обладающих небольшой реакционной способностью, определение которых другими химическими и физико-химическими способами наталкивалось на значительные трудности. Например, проблема анализа нефтяных фракций была решена сочетанием различных хроматографических вариантов. По последним данным, каждый второй анализ смесей органических веществ в США выполняется методом газовой хроматографии, а каждый седьмой аналитик считает газовую хроматографию своей специальностью. Сравнительно несложное, многовариантное оборудование, автоматическая запись результатов разделения и простая процедура проведения анализа привлекает к газохроматографическим методам многих исследователей, а для технологического контроля промышленных процессов этот метод незаменим вследствие легкости автоматизации определения.

Успехи газовой хроматографии, как и всех методов разделения, связаны прежде всего с исключительно высокой разделительной способностью хроматографической колонки. Высокая линейная скорость газоносителя и небольшое размывание хроматографической зоны делают принципиально возможным разделение любой смеси, компоненты которой, хотя бы немного, отличаются по сорбируемости насадкой хроматографической колонки. Однако для химика-аналитика важно не только разделить смесь на составные компоненты, но и рассчитать их процентное содержание, а в ряде случаев и определить природу составных частей исследуемой смеси: то есть провести качественный и количественный анализ. Методы расчета хроматограмм, оценка предельной точности хроматографического анализа, корреляции показаний хроматографических детекторов с физико-химическими свойствами разделяемых веществ — эти вопросы успешно решаются для многих практических задач, причем здесь не было встречено каких-либо принципиальных затруднений.

В гораздо меньшей степени изучены проблемы качественного анализа с использованием газо-хроматографических методов, хотя без предварительной идентификации компонентов смеси невозможен полный количественный анализ. Как это ни парадоксально, в газовой хроматографии создалось такое положение, что конечная стадия анализа — ко-

личественная — разработана в большей степени, чем первая стадия — качественное определение. До последнего времени вопросам систематической идентификации компонентов исследованной смеси почти не уделяли внимания; опубликованные работы носят прежде всего частный характер.

Первая стадия качественного так же, как и количественного хроматографического анализа — попытка наиболее полного разделения всех компонентов исследуемой смеси. Для такого разделения используется колонка высокой эффективности, желательно с программированием температуры колонки во время анализа. Если заранее известно, какие компоненты входят в состав смеси, то для качественного анализа достаточно использовать такую колонку, на которой была бы получена хроматограмма с числом пиков, равным числу ожидаемых компонентов в смеси. Во всех остальных случаях особенно рационально использовать программирование температуры для выявления всей гаммы продуктов. И лишь после того как выяснится, что все компоненты исследуемой смеси выходят из колонки за достаточно короткое время, можно отказаться от программирования температуры и перейти к изотермическому режиму анализа. Для получения колонок весьма высокой эффективности можно использовать капиллярную газовую хроматографию, однако описаны и заполненные колонки длиной до 50 м, обладающие эффективностью до 50 000 т. т.¹. Обычно целесообразно при предварительных испытаниях использовать сравнительно короткие заполненные хроматографические колонки длиной 1—2 м с программированием температуры и лишь потом переходить к употреблению высокоэффективных колонок для контроля полноты разделения компонентов смеси. Хорошие результаты дает использование двух-трех колонок высокой эффективности (3—5000 т. т.) с неподвижными фазами различной природы. Если нет никаких иных предварительных соображений, то для качественного анализа выбирается та колонка, на которой в предварительных опытах получено наибольшее количество пиков. Обычно самой эффективной оказывается колонка с умеренно или малополярной неподвижной фазой.

После получения хроматограммы предварительного разделения следует убедиться, что каждый пик содержит только одно вещество. Для этого вначале анализируется форма каждого пика на хроматограмме: резкое нарушение симметрии пика и аномальное расширение зоны часто служат указанием на неполное разделение веществ². Наиболее надежные результаты дает улавливание каждого пика в ловушку и последующее разделение элюата на колонке с неподвижной фазой резко отличной природы. Иногда может оказаться полезной химическая обработка элюата с целью получения каких-либо производных, которые затем разделяются на хроматографической колонке. Однако при разделении структурных изомеров и веществ, близких по физико-химическим свойствам, перечисленные методы могут оказаться безуспешными. Для разделения таких изомеров используют селективные сорбенты или колонки очень высокой эффективности в изотермическом режиме при нескольких различных температурах.

Последующая схема систематического качественного анализа выглядит так (см. схему). Исследуемую смесь подвергают химическим превращениям, которые позволяют удалить либо химически преобразовать определенные классы соединений. Этот вид испытаний в сочетании с качественными химическими пробами на функциональные группы собранных в ловушки разделенных веществ позволяет установить принадлежность разделенных соединений к тем или иным химическим классам, а в ряде случаев — получить указания о расположении функ-

Схема систематического качественного анализа в газовой хроматографии

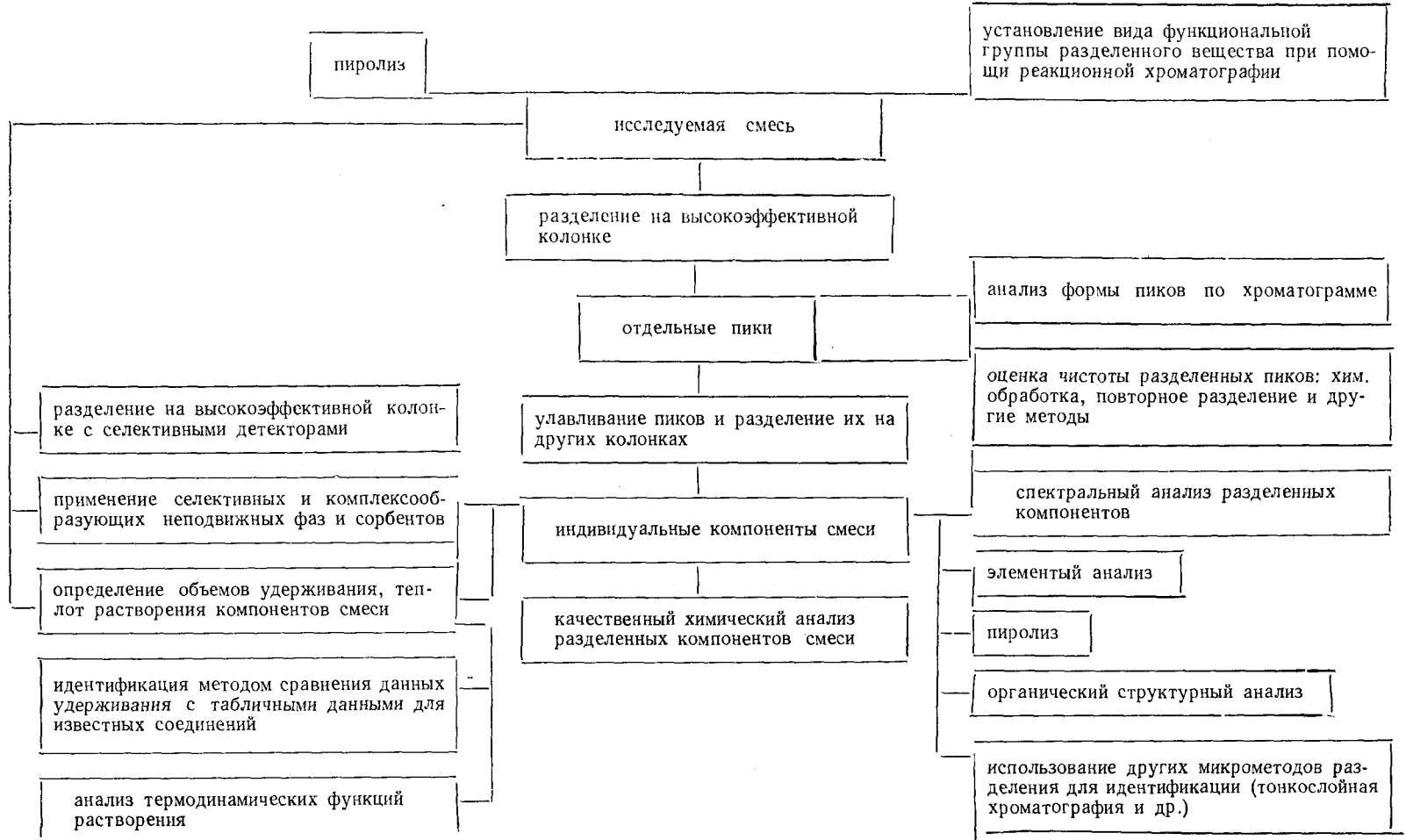


Таблица основных методов идентификации, используемых в качественном газо-хроматографическом анализе

Название метода	Назначение, область применения	Преимущества	Недостатки
Применение неподвижных фаз различной полярности, комплексообразующих сорбентов	выявление отдельных структурных групп и связей в молекуле, общая оценка полярности	простота метода, умеренная трудоемкость	за исключением случая использования комплексообразующих сорбентов, метод дает лишь приблизительные сведения о полярности молекулы вещества
Реакционная газовая хроматография	определение функциональных групп соединений в исходной смеси	не требует предварительного разделения смеси	необходимость изменений в хроматографической аппаратуре. Не всегда определяются все функциональные группы, их расположение в молекуле вещества
Качественный химический анализ разделенных веществ	определение функциональных групп соединений после хроматографического разделения	возможность применения большого числа методов испытаний	необходимость полного разделения исследуемых компонентов, иногда нужны сравнительно большие количества веществ
Органический структурный анализ с хроматографической идентификацией продуктов реакции Пиролиз	установление углеродного скелета, положения функциональной группы в молекуле анализ твердых веществ и высококипящих жидкостей	высокая надежность	необходимость выделения чистых веществ, высокая трудоемкость
Сравнение объемов удерживания и теплот растворения исследуемых веществ с данными для известных соединений	применимо для всех соединений, кроме плохо- или неразделимых пар-изомеров	высокая чувствительность к незначительным изменениям в структуре молекулы простота метода, умеренная трудоемкость	специальная аппаратура, наличие чистых веществ надо иметь все данные удерживания для веществ, наличие которых предполагается в смеси, или знать точные зависимости для гомологических рядов этих соединений
Анализ термодинамических функций растворения	применим для всех соединений, устанавливается величина молекулы, количество и расположение функциональных групп	не требуется данных по удерживанию для веществ, наличие которых предполагается в смеси	наличие полуэмпирических зависимостей для данного химического класса соединений, необходима определенная квалификация исследователя
Селективное детектирование	наличие атомов C, O, Cl, P, ароматического кольца в молекулах анализируемых соединений	не требуется предварительного разделения, высокая чувствительность	ограниченность селективно определяемых особенностей молекул
Спектральные методы анализа	тип функциональных групп, их расположение, величина молекулы	обширная информация о различных свойствах молекул	наличие чистых разделенных веществ, иногда — в больших количествах, сложность расшифровки спектров, высокая стоимость оборудования
Элементный анализ	соотношение элементов в молекуле разделенного вещества	надежная информация об элементарном составе	наличие специального оборудования и чистых разделенных веществ
Тонкослойная и жидкостная хроматография, установление физико-химических констант	идентификация по табличным данным для известных веществ	простота метода	наличие чистых разделенных веществ, иногда — в больших количествах; наличие данных для всех веществ, которые могут быть в смеси

циональных группы в молекуле. Если имеются литературные данные по удерживанию соединений тех химических классов, которые обнаружены при химических испытаниях, то делается попытка сравнить относительные объемы удерживания и теплоты растворения исследуемых веществ с табличными данными при использовании двух-трех разных по природе неподвижных фаз. Если же в исследуемой смеси содержатся компоненты, для которых отсутствуют опубликованные данные удерживания и не имеется в наличии предполагаемых чистых веществ, то используют более сложные способы качественного анализа. Изучение термодинамических функций растворения в стандартных неподвижных фазах дает возможность выяснить расположение функциональных групп в молекуле исследуемого соединения и величину молекулы, ее углеродный скелет. Эти задачи могут быть также решены при использовании традиционных методов структурного органического микроанализа и с применением различных физико-химических методов: ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), определения температур плавления и кипения, а также — сочетанием с другими разделительными методами, в частности, с тонкослойной хроматографией (см. таблицу). Ценные сведения о природе молекул компонентов смеси дают селективные хроматографические детекторы, элементный анализ и пиролитическая газовая хроматография. Изложение различных аспектов применения этих методов для качественного анализа в газовой хроматографии является основной целью настоящего обзора.

II. ПРИМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Назначение этого метода идентификации в газовой хроматографии — определить вид функциональной группы в молекуле исследуемого вещества. Качественные химические реакции являются наиболее простым и надежным способом решения этого вопроса³, причем проведение этого вида испытаний возможно как со всей исходной смесью, так и с разделенными компонентами. Реакции с исходной смесью целесообразнее проводить, когда все или большая часть компонентов неизвестны. Если же идентификации подлежит лишь небольшая часть компонентов смеси, то рациональнее установить химическую природу их функциональных групп при помощи качественных химических реакций с разделенными веществами.

Обработку исходной смеси проводят в реакторах, включенных в газовую схему хроматографа (реже) или функционирующих отдельно (более общий случай). Первый способ требует ряда предосторожностей при проведении реакции: время прохождения реакции и объем реактора должны быть настолько малы, чтобы не повлиять на время выхода и форму пиков разделяемых веществ, а температура реактора выбирается близкой к температуре термостата колонки или дозатора. Через реактор все время продувается поток газа-носителя, причем химическая природа этого газа должна благоприятствовать протеканию нужных реакций. В некоторых случаях, например, при реакциях гидрирования, газом-носителем должен быть только водород или его смесь с инертным газом. Конструкция реакторов, не включенных в газовую схему хроматографа, произвольна. Такой реактор может представлять собой пробирку с отводной трубкой, которая закрыта самозатягивающейся резиновой прокладкой⁴. Отводная трубка соединяется с хроматографом посредством крана. Летучие продукты реакции выдуваются через отводную трубку реактора в колонку, а жидкие — отбираются шприцем и

вводятся в дозатор хроматографа. Реактор, включенный в газовую схему хроматографа, обычно представляет собой металлическую (реже — стеклянную) трубку, заполненную реагентом и включенную между дозатором и началом хроматографической колонки.

Сравнение состава исходной смеси и продуктов реакции со специфическими реагентами проще всего осуществляется при использовании двух параллельных идентичных колонок в одном хроматографе, перед одной из этих колонок размещается реактор. После испарения в дозаторе исходная смесь пропускается через делитель потока, который направляет обе части пробы в параллельные колонки; концы этих колонок присоединены к противоположным камерам катарометра или дифференциального пламенно-ионизационного детектора. При такой схеме самописец отмечает лишь пики полностью или частично прореагировавших компонентов, так как сигнал детектора от неизменных пиков, входящих одновременно из двух колонок, взаимно компенсируется. Можно проводить сравнение продуктов реакции и состава исходной смеси на различных приборах с одинаковыми колонками. Частичное уменьшение площади пика того или иного компонента смеси указывает либо на неполное протекание реакции с данным веществом, либо на то, что в этом пике находятся два или более неразделенных вещества, одно из которых прореагировало с материалом реактора. Исчезновение пика свидетельствует о том, что это вещество прореагировало с насадкой реактора.

Если реакция проходит с образованием летучих продуктов (например, в случае этерификации жирных кислот), то необходимо определять данные удерживания образующихся продуктов с целью их последующей идентификации; при этом стремятся подобрать такой тип химических превращений, чтобы в результате получались хорошо известные и доступные вещества — например углеводороды при реакции исчерпывающего гидрирования. Если реагент представляет собой летучее при температуре колонки вещество, то можно обойтись без специального реактора, вводя реагент непосредственно в хроматографическую колонку через дозатор перед или непосредственно после ввода пробы исследуемой смеси. Например, так можно осуществить ацилирование спиртов уксусным ангидридом.

Реакцию с микроколичествами веществ можно проводить непосредственно в игле от шприца, для чего она заполняется хромосорбом, и в нее засасывается реакционная смесь. Затем игла прокалывает самозатягивающуюся резинку дозатора, нагретого до температуры проведения реакции. Последняя заканчивается за несколько секунд, а летучие продукты движением поршня шприца выдавливаются в хроматографическую колонку, где и происходит разделение веществ⁵.

Перечисленные методы реакционной газовой хроматографии основаны на том, что они дают возможность сравнить составы реакционной смеси и исходных веществ на различных хроматографических колонках. Однако возможна такая модификация аппаратуры, которая позволяет проводить такое же сравнение при использовании одной хроматографической колонки с делителем потока⁶. Последний представляет собой капилляр, проходящий через реактор; через этот капилляр часть газового потока вместе с неизменными компонентами исходной смеси проходит в хроматографическую колонку. Изменяя сечение капилляра, можно регулировать количество непрореагировавших веществ. Сравнивая хроматограммы разделения смеси при различных сечениях капилляра можно наглядно проследить за компонентами, количество которых уменьшается по мере уменьшения диаметра капилляра (соответственно уменьшается количество вещества, прошедшее минуя реактор).

Наиболее широко применяемой реакцией для качественного анализа в газовой хроматографии является селективное или исчерпывающее гидрирование компонентов смеси. Последний вариант позволяет осуществить групповой анализ по величине и структуре углеродного скелета молекулы. Атомы кислорода, содержащиеся в молекуле исследуемого вещества, восстанавливаются до воды, а прочие гетероатомы или выделяются в свободном виде или также восстанавливаются; после проведения реакции исчерпывающего гидрирования образуется насыщенный углеводород, соответствующий углеродной цепочке молекулы исследуемого вещества. Если гетероатомы находятся между атомами углерода, то после исчерпывающего гидрирования получаются соответствующие осколки молекулы — набор углеводородов, длина молекул которых определяется величиной углеродных радикалов. Для гидрирования в условиях газовой хроматографии используются платиновые^{6, 7}, никелевые⁸ и палладиевые^{9, 10} катализаторы. Платиновый катализатор работает при сравнительно низкой температуре, но он более чувствителен к отравлению сернистыми и диеновыми соединениями. Более удобно проводить гидрирование на палладиевом катализаторе в интервале температур от 150 до 260°. Реакторы для гидрирования исследуемых веществ применяют не только в сочетании с набивными колонками, но и с капиллярными¹¹.

Реакции удаления отдельных химических классов соединений наиболее широко используются при качественном определении ненасыщенных соединений в сложных углеводородных смесях. Олефины могут поглощаться колонкой, содержащей силикагель, пропитанный серной кислотой^{12, 13}, работающей в интервале температур от 20 до 50°. Для поглощения этилена и ацетилена, которые не поглощаются концентрированной серной кислотой количественно, используют раствор сульфата серебра в серной кислоте. Серная кислота удаляет также и ароматические соединения¹⁴. Кроме серной кислоты, для удаления ненасыщенных соединений используют также перхлорат ртути¹⁵ и хлорную медь¹⁶. Малениновый ангидрид поглощает бутадиен^{17, 18}.

л-Парафины удаляются из смесей молекулярными ситами^{19, 20}. Спирты реагируют с борной или метаборной кислотами с образованием нелетучих соединений^{3, 21}. При помощи реакции окисления аминокислоты превращаются в летучие альдегиды, применяя для этого нингидрин²². Реакторы с фосфорной кислотой используют для декарбоксилирования жирных кислот²³. Альдегиды и кетоны удаляются бисульфитом натрия²⁴. В этой же работе²⁴ описана методика удаления серусодержащих компонентов в реакторе, содержащем хлористую ртуть. Вторичные и третичные алкилбромиды поглощаются азотнокислым серебром²⁵, а амины — фосфорной кислотой²⁶. Пары воды реагируют с карбидом кальция²⁷ и задерживаются реактором с углекислым калием²⁸.

Этерифицирование широко используют в газовой хроматографии не только для количественного анализа, но и для превращения реакционноспособных жирных кислот в легко разделяемые эфиры. Для этого проводят реакцию между калиевыми солями жирных кислот с этилсульфатом калия^{29, 30} при 300°, пиролиз тетраметиламмониевых солей³¹. Спирты образуют эфиры с нитритом натрия^{32, 33} и с ангидридами кислот³⁴. Эфиры можно подвергнуть реакции гидролиза³⁵ с последующим хроматографическим определением образовавшихся продуктов. Положение двойной связи в молекуле ненасыщенного соединения устанавливается при помощи озонлиза^{36, 37}.

Весьма интересный вариант проведения качественных реакций с исходной пробой описан в³⁸. Этот вид испытаний пригоден для смесей

веществ, компоненты которых выкипают при температурах не выше 200°, так как вся смесь перед пробой должна быть испарена при комнатной температуре в замкнутом сосуде. Газ из этого сосуда засасывается в шприц, на стенки которого нанесен соответствующий реагент. После прохождения реакции при комнатной температуре проба вводится в хроматограф движением поршня шприца; хроматограмма показывает состав исследуемой смеси после проведения химических превращений в шприце.

Большая по объему информация о химических функциональных группах компонентов смеси может быть получена при использовании качественных химических реакций с разделенными веществами, пропускаемыми вместе с газом-носителем после колонки в соответствующие реагенты или собираемыми в ловушки. Конструкции ловушек зависят от поставленных экспериментатором целей: универсальные ловушки используют для конденсации компонентов в количествах от долей мг до 50 мг, а специальные ловушки рассчитаны для последующего использования сконденсированного вещества в каком-либо физико-химическом определении, например, для снятия ИК- или масс-спектров. Чаще всего применяют для качественного анализа простые U-образные ловушки из стекла, присоединяемые к хроматографу с использованием уплотнения из термостойкой резины. Для собирания или отбора весьма больших количеств вещества — выше 50 мг — применяют различные ловушки, используемые в препаративной хроматографии³⁹. Такие большие количества собранных разделенных веществ могут потребоваться для проведения структурного органического анализа, для определения температур кипения и плавления и для некоторых спектральных анализов. Для полной конденсации выходящих из колонки разделенных компонентов необходимо создать турбулентный поток газа и не очень большой градиент температуры в ловушке. Последнее условие особенно важно для предотвращения создания тумана, поэтому не рекомендуется использовать жидкий азот и металлические ловушки для конденсации высококипящих соединений. Ловушки для полупрепаративных целей могут применяться как при атмосферном, так и при пониженном⁴⁰ давлении.

Описаны конструкции ловушек для собирания весьма малых количеств вещества — до 0,1 мг^{41, 42}. Процесс улавливания проводят на таких ловушках в две стадии: вначале элюат собирается в коротком отрезке хроматографической колонки при пониженной температуре, а затем при нагревании этого отрезка медленным потоком газа собранное вещество переносится в микроловушку. Малоэффективные, но простые ловушки для сбора микроколичеств вещества — иглы от шприца или короткие тефлоновые капилляры⁴³, охлаждаемые сухим льдом. Конденсат из таких ловушек для последующего использования смывают растворителем или центрифугируют.

Для последующего использования в определении ИК-спектров сконструирован ряд специальных ловушек. Некоторые предварительно заполняются порошком, прозрачным для лучей длиноволновой части спектра: бромистым калием или фтористым литием. На поверхности этих порошков конденсируются продукты, разделенные в хроматографической колонке⁴⁴. Описаны ловушки, где конденсация разделенных веществ осуществляется на поверхности целлюлозного фильтра⁴⁵, который затем помещают в ИК-спектрофотометр. Ловушки для собирания весьма малых количеств разделенных веществ также используют для последующего определения ИК-спектров сконденсированных веществ^{41, 46}. Для улавливания веществ с целью последующего определения их масс-спектров применяют ловушки с наполнителем — адсорбентом (молекулярные

сита и др.)⁴⁷. Вещества, выходящие из хроматографа, улавливаются сорбентом на холоду, а затем сорбент переносится в ампулу, припаяваемую к напускной системе масс-спектрометра. При нагревании часть вещества десорбируется и поступает в масс-спектрометр. Ловушки, заполненные прозрачными для ИК-лучей порошками, обладают низкой эффективностью улавливания, которая может быть повышена охлаждением ловушки. Устройства с адсорбентами можно использовать лишь для улавливания сравнительно низкокипящих веществ, так как десорбция высококипящих соединений и веществ, молекулы которых обладают большой полярностью, требует высоких температур; при этом возникает реальная опасность деструкции или изомеризации молекул адсорбированного вещества.

Качественные реакции с разделенными веществами можно проводить или непосредственно в ловушке или в сосуде после вымывания вещества из ловушки подходящим растворителем. Основным требованием к применению такого рода реакций является их высокая чувствительность ($\sim 10\text{--}20\text{ мкг}$). Наиболее приемлемы капельные реакции и методы, специально проверенные в хроматографической практике⁴⁸.

Весьма важная операция для качественного хроматографического анализа — установление углеродного скелета разделенного соединения. Для этого используют исчерпывающее гидрирование на Pd- и Pt-катализаторах^{49–51}, причем в этом случае основное внимание обращают не на быстроту проведения гидрирования, а на полноту процесса и предотвращение нежелательных побочных реакций, таких, как дегидрирование и изомеризация. Вещество, собранное в ловушке после разделения в хроматографической колонке, пропускают в токе водорода через реактор (длина $\sim 24\text{ см}$), собирают в ловушку вновь и подают для анализа на хроматограф, где по времени удерживания идентифицируется полученный насыщенный углеводород. В случаях, когда весьма трудно установить изомерную принадлежность образовавшегося парафина, применяют реакцию ввода метиленовой группы⁵². При анализе разделенного вещества имеется возможность не только установить наличие гетероатомов в молекуле, но и в ряде случаев — природу химической связи атома с другими частями молекулы, как это, например, было сделано для азота^{53, 54}. В особо сложных случаях можно воспользоваться классическими приемами органического структурного микроанализа.

III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ УДЕРЖИВАНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ И АДсорбЕНТАХ

Некоторые предварительные сведения о природе разделяемых веществ могут быть получены при исследовании удерживания компонентов смеси на различных неподвижных фазах. Лучшие результаты по этому методу получаются при определении объемов удерживания для веществ, предварительно разделенных и собранных в ловушки. Если же опыты проводят со всей исходной смесью, то необходимо четко разделить друг от друга все основные компоненты, в противном случае нельзя определить, к какому компоненту смеси относятся данные удерживания на различных неподвижных фазах.

Сравнение относительных объемов удерживания исследуемых веществ (стандарт — парафин) показывает относительную степень полярности их молекул^{55, 56}. Если молекула исследуемого соединения имеет полярные или легко поляризуемые функциональные группы (например: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$), то при переходе от неполярной к полярной неподвижной фазе относительный объем удерживания возрастает. Мера такого роста — количе-

ственная оценка полярности данного соединения. Следует помнить, что полярность компонента характеризует лишь общие свойства молекулы, но не может быть источником однозначного определения структуры молекулы, количества и природы функциональных групп. Некоторые зависимости между структурой молекулы и относительными объемами удерживания на различных неподвижных фазах обсуждены в монографии⁵⁵.

Более определенные сведения о природе молекул исследуемых веществ получаются при использовании комплексообразующих неподвижных фаз и сорбентов. Для успешного применения таких методов необходимо наличие в анализируемой смеси веществ, которые селективно удерживаются на комплексообразующих сорбентах. Например, спирты и фенолы селективно удерживаются на гидроксилсодержащих неподвижных фазах. Для избирательного удерживания ненасыщенных соединений используют неподвижные фазы, представляющие собой растворы азотнокислого серебра в полярных жидкостях (этиленгликоль, бензилцианид, *p*-ксилилцианид и др.). Эти неподвижные фазы применяют для выделения аммиака⁵⁷, олефинов^{57–60} и других ненасыщенных углеводородов.

Высокая селективность некоторых адсорбентов позволяет их использовать для выявления природы веществ. Например, на силикагеле и окиси алюминия ненасыщенные углеводороды селективно отделяются от насыщенных. Наибольшее применение нашли бентоны — комплексообразующие органические глины — с различными добавками. На них хорошо разделяются изомеры ксилола⁶¹, дихлорбензола⁶², диметоксибензола, хлорацетофенона, деметилнафталина⁶³. Некоторые четвертичные аммониевые основания образуют комплексы с π -донорными молекулами⁶⁴.

1. Идентификация методом сравнения данных удерживания

После установления наличия химических функциональных групп в молекулах исследованных веществ может быть осуществлена идентификация соединений по чисто хроматографическим величинам — показателям удерживания. Характеристики удерживания являются постоянными только для газо-жидкостной хроматографии, поэтому для газо-адсорбционной хроматографии этот вид идентификации неприменим: в этом случае объем удерживания зависит не только от природы молекулы разделяемого соединения, но и от его количества (нелинейность изотермы адсорбции). Наиболее распространено использование для идентификации таких показателей удерживания, как относительные величины объемов удерживания и теплот растворения. Эти величины, за исключением разделения полярных веществ на неполярных неподвижных фазах, практически не зависят от концентрации и количества разделяемого вещества. Если результат качественной химической реакции зависит только от природы функциональной группы исследуемого соединения, то растворимость является функцией как количества химических групп в молекуле, так и величины молекулы и строения ее углеродного скелета. Поэтому совпадение времени удерживания исследуемого и стандартного соединения на одной неподвижной фазе не служит однозначным доказательством их идентичности: обычно в хроматографической практике для идентификации сравнивают объемы удерживания на трех различных по природе неподвижных фазах, а, если определяют объемы удерживания и относительные теплоты растворения — то на двух неподвижных фазах⁵⁵. Как правило, используют по крайней мере две жидкости — неполярную и полярную неподвижные фазы.

Для идентификации рациональнее всего использовать относительные величины удерживания, так как при этом резко возрастает точность определения и улучшается совпадение табличных данных у разных авторов. Предельная точность измерения относительного объема удерживания 0,2%, относительной молярной теплоты растворения 0,05 ккал; однако разброс данных удерживания у различных авторов может достигать 5%. Большую роль играет выбор подходящего стандартного соединения, так как время его выделения должно быть надежно измерено. Для большей стандартизации данных рекомендуется выбирать следующие стандартные вещества для измерения относительных величин удерживания: *n*-парафины (для неполярных неподвижных фаз), бензол, четыреххлористый углерод; при высоких температурах — нафталин. Вычисление относительного объема удерживания с поправками на условия опыта и определения теплот растворения по температурной зависимости логарифма объема удерживания описано в монографии⁵⁵. Идентификацию сравнением показателей удерживания можно проводить, имея в распоряжении чистые вещества, наличие которых предполагается в смеси (лучший вариант) или на основании табличных данных⁶⁵⁻⁶⁸.

Если разделение исследуемой смеси проводят при повышении температуры колонки, то для определения характеристик удерживания компонентов смеси следует провести ряд опытов в изотермическом режиме с повышением температуры колонки: при каждой температуре будет определяться удерживание части компонентов смеси, которые разделятся при этих условиях за не слишком большое время. Затем строят график зависимости логарифма объема удерживания от обратной температуры колонки, экстраполируют к выбранной температуре и по таблице антилогарифмов определяют относительные объемы удерживания всех компонентов смеси при одной температуре. Определение объемов удерживания и теплот растворения исследуемых веществ в смесях можно рекомендовать только для несложных проб, где имеется несколько пиков, различных по величине. В общем случае более надежные результаты дает собирание разделенных веществ в ловушки и последующее определение их показателей удерживания на колонках со стандартными неподвижными фазами.

В ряде работ для идентификации соединений методом сравнения используют индексы удерживания, однако эти величины не имеют никаких преимуществ перед относительными объемами удерживания и их использование часто приводит к значительным ошибкам.

Если нет подходящих табличных данных по удерживанию для соединений, наличие которых предполагается в исследуемой смеси, можно использовать корреляционные методы газовой хроматографии. Такие корреляции лучше всего выполняются для линейной зависимости логарифма объема удерживания членов гомологического ряда от количества атомов углерода в молекуле. При переходе от одной неподвижной фазы к другой для расчета объемов удерживания можно использовать метод линейных корреляций, предложенный в работах^{69, 70}. Наклон линий графиков, где по осям ординат отложены логарифмы относительных объемов исследуемых веществ и стандартных соединений, используют для установления групповой принадлежности компонента. Хотя связь объема удерживания разделяемых веществ в неполярных и малополярных неподвижных фазах с температурами кипения исследовалась в различных работах⁷⁰⁻⁷⁴, все же не определена достаточно надежная и универсальная корреляция между этими величинами. Подобные корреляции выполняются лишь для узкого круга веществ близкой природы, но даже для оптимальных случаев — растворов углеводородов в углеводо-

родных неподвижных фазах — ошибка превышает 1° . Температура кипения и логарифм объема удерживания могут быть однозначно связаны лишь в том случае, когда разделяемые компоненты и неподвижная фаза близки друг к другу по природе. Следует избегать построения любого рода корреляционных зависимостей для ароматических и других сильно структурированных неподвижных фаз, где энтропийный фактор и стерические препятствия к межмолекулярному взаимодействию существенно влияют на величину объема удерживания.

Весьма перспективен вариант использования различных растворителей для изменения растворимости исследуемого вещества — метод определения величин r ⁷⁵. Последняя представляет собой отношение растворимости исследуемого вещества в неполярном и полярном растворителях, причем используются два несмешивающихся растворителя в одном сосуде. Величины r измеряют для исследуемых веществ, а затем — для тех соединений, наличие которых подозревается в смеси. Поскольку все измерения проводят при комнатной температуре, а выбор растворителей при этом не связан с температурными ограничениями, можно подобрать весьма селективные растворители, позволяющие довольно полно охарактеризовать исследуемые соединения. Низкая температура при измерении растворимости благоприятствует проявлению специфических и ориентационных взаимодействий, которые позволяют выявить тонкую структуру молекулы исследуемого соединения. Поскольку определение количества растворенного вещества в каждой фазе проводят хроматографически, то трудоемкость метода определения r невелика. Этот метод успешно применяли для идентификации изомерных соединений, кипящих при высоких температурах^{76–79}. Методы сравнения данных удерживания требуют наличия всех предполагаемых компонентов или показателей удерживания этих соединений. Некоторые линейные корреляции в гомологических рядах могут быть использованы при идентификации методом сравнения, однако для этого необходимо иметь уверенность в том, что данное исследуемое вещество относится к определенному гомологическому ряду. В то же время методы сравнения привлекают исследователей своей крайней простотой, высокой надежностью результатов. Поэтому, если в распоряжении экспериментатора имеются данные удерживания всех предполагаемых в смеси веществ на двух-трех неподвижных фазах, рационально использовать метод сравнения в сочетании с качественными химическими реакциями.

2. Анализ термодинамических функций растворения

Если использование качественных реакций в сочетании со сравнением табличных данных удерживания не может обеспечить убедительной идентификации, то рекомендуется использовать метод анализа термодинамических функций растворения веществ в стандартных неподвижных фазах⁵⁵. Особенно успешно этот метод применяют в тех случаях, когда нет сведений о предполагаемых веществах в смеси и их физико-химических свойствах. Этот метод идентификации, пожалуй, самый простой для качественного анализа смесей полифункциональных соединений и высококипящих изомеров, в частности — углеводов. Преимуществом такого метода идентификации является снижение требований к качеству разделения компонентов смеси, так как определение данных удерживания допускается и при неполном разделении компонентов. Основной принцип термодинамического метода идентификации состоит в вычислении термодинамических функций растворения предполагаемых веществ на основе следующих характеристик молекул: реф-

ракции, ван-дер-ваальсовых радиусов атомов и атомных групп, количества степеней свободы внутреннего и внешнего вращения. Совпадение рассчитанных и экспериментальных термодинамических функций растворения веществ в различных неподвижных фазах указывает на ту или иную структуру молекулы исследуемого вещества.

Наиболее просто осуществляется полуэмпирический расчет теплот растворения различных соединений в неполярной неподвижной фазе⁸⁰. При этом появляется возможность установить величину молекулы и строение ее углеродного скелета; применение полярных неподвижных фаз дает указания на количество и расположение полярных функциональных групп в молекуле исследуемого соединения. Анализ энтропии растворения позволяет сделать выводы о жесткости структуры молекулы, разветвлении углеродного скелета, количестве степеней свободы вращательного движения — эти свойства характеризуют молекулу как целое. Сочетание химических качественных реакций с термодинамическим методом идентификации было использовано для установления продуктов различных химических реакций — окисления олефиновых углеводородов^{81, 82}, фотохимического хлорирования олефинов⁸³, хлорирования ацетона⁸⁴, а также для установления состава производственных смесей⁸⁵.

Идентификация методом анализа термодинамических функций — незаменимый метод для установления состава и структуры молекул неизвестных соединений, особенно тех, для которых нет опубликованных данных. Однако для такой идентификации необходимо наличие зависимостей между величинами термодинамических функций растворения и структурой молекулы. Такие зависимости выполняются для достаточно широких классов веществ, однако для их использования необходима предварительная подготовка исследователя, хорошее знание природы сил межмолекулярного взаимодействия. Применение этого метода для идентификации возможно только в сочетании с качественными химическими реакциями на функциональные группы.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ДЕТЕКТОРОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В ряде работ используется сочетание высокой разделительной способности газо-хроматографической колонки с анализом полученных при разделении фракций методами ИК- и масс-спектрометрии. Первый из этих методов дает информацию о наличии и расположении функциональных групп в молекуле, второй — о величине последней. Комбинация трех приборов — хроматографа, ИК- и спектрофотометра и масс-спектрометра — позволяет идентифицировать до 95% всех летучих органических соединений¹. Оптимальный вариант такого устройства включает в себя высокоэффективную хроматографическую колонку — порядка 50000 т. т. — и сложное приспособление для прерывания разделительного процесса на время определения спектров разделенных веществ. Применение спектрометров как средств идентификации вызывает определенные требования к таким приборам: способность за короткое время (3—10 мин) записывать весь спектр исследуемого вещества, очень высокая чувствительность, позволяющая определять спектры для небольших количеств веществ, разделенных на хроматографической колонке. К недостаткам такого комбинированного прибора следует отнести необходимость прерывания разделения на время записи спектра, а также высокую стоимость спектральных приборов.

Одним из вариантов подобных приборов является сочетание хроматографа с дешевым масс-спектрометром невысокой разрешающей спо-

способности, записывающим непрерывные показания при двух массовых числах. Прибор такого типа получил название «хроммасс»^{86–88}. Использование непрерывной записи хроматограмм в координатах различных массовых чисел позволяет идентифицировать вещества по соотношению величин пиков при различных, характерных массовых числах⁸⁹, однако такая методика усложняется при переходе к соединениям с числом атомов углерода в молекуле более 5. Сочетание масс-спектрометров с хроматографами позволяет проводить идентификацию большого числа соединений^{90–92}. Несомненным преимуществом масс-спектрометрического детектора является его исключительно высокая чувствительность, что позволяет его использовать в сочетании с капиллярными колонками. При этом возникает ряд трудностей, связанных с инерционностью масс-спектрометра; для устранения этого используют короткие обогреваемые капиллярные переходы между хроматографом и масс-спектрометром^{91, 93–95} или удаляют газ-носитель из элюата^{99, 97}. Однако сложность конструкции масс-спектрометра и необходимость высококвалифицированного обслуживания этого прибора ограничивает его применение в хроматографической практике. Опубликованы сообщения о попытках применения радиочастотных масс-спектрометров — о так называемых *QQ*-детекторах⁹⁸, однако такие детекторы имеют небольшую чувствительность и определяют вещества лишь до массовых чисел 250.

Применение спектрофотометрии в УФ-области как средства идентификации в газовой хроматографии весьма органично, так как его селективность к молекулам, имеющим более 6 атомов углерода, низка — а именно такие молекулы составляют основную массу соединений, которые разделяет газовая хроматография. Описано использование такого метода идентификации для анализа изомеров ксилола⁹⁹, отмечены случаи применения спектров поглощения в далеком ультрафиолете для качественного анализа^{100, 101}.

Самым чувствительным селективным спектральным детектором является фосфорный детектор¹⁰².

Чувствительность этого детектора превышает на 1—2 порядка ту же характеристику для пламенно-ионизационного детектора.

Среди недавно появившихся перспективных для качественного анализа следует отметить два типа детекторов: электронозахватный и термомионный. Принцип работы первого детектора основан на поглощении медленных электронов, испускаемых радиоактивным источником, молекулами веществ, имеющих сродство к электрону¹⁰³. Величина сигнала детектора зависит от способности молекулы разделяемого вещества захватывать электроны, что может быть использовано как ценное средство информации о свойствах молекулы исследуемого соединения, если сравнивать запись хроматограмм, полученных на селективном и на неселективном детекторах. Все органические соединения можно разделить на два класса по способности захватывать электроны: вещества с простым захватом и с захватом сопряженными связями. К первому классу относятся галогенпроизводные, ко второму — сопряженные ароматические системы. Наличие двух и более электроноакцепторных атомов в молекуле определяемого соединения на 2—3 порядка повышает сигнал электронозахватного детектора (ЭЗД). Этот тип детектора успешно применяли для селективного определения галогенпроизводных¹⁰⁴, многоядерных ароматических углеводов¹⁰⁵, стероидов¹⁰³. Поскольку чувствительность электронозахватного детектора к веществам с электронофильными группировками на несколько порядков выше, чем к остальным соединениям, то сравнение хроматограмм универсального детектора и ЭЗД однозначно определяет свойства исследуемого вещества.

Термоионный детектор весьма чувствителен к хлор- и фосфорсодержащим соединениям^{106, 107}. Он представляет собой своеобразную модификацию пламенно-ионизационного детектора, в пламя которого помещают таблетку с солью щелочного металла. Проводимость пламени водорода резко возрастает только при выходе из колонки хлор- и фосфорсодержащих соединений. Чувствительность термоионного детектора сравнима с чувствительностью пламенно-ионизационного детектора.

Галогенсодержащие вещества также определяют при помощи пробы Бельштейна, выполняемой визуально^{108, 109} или автоматически^{101, 110}. Однако эта проба не дает однозначного доказательства наличия атома хлора в молекуле, так как ряд иных соединений также дает эту же реакцию окрашивания пламени.

Наибольшей селективностью к узкому кругу соединений обладают детекторы, работающие с использованием химических реакций, например, — автоматические титраторы. Последние селективно определяют свободные жирные кислоты¹¹¹ и серусодержащие вещества, конвертируемые в сернистый газ в реакторе после хроматографической колонки¹¹². Микрокулонометрические детекторы для селективного обнаружения сераорганических соединений в сложных смесях получили широкое распространение в анализе нефтей^{113, 114}. Эти детекторы обладают весьма высокой чувствительностью — до 10^{-6} г вещества.

Селективный детектор с катратом криптона (85) выделяет радиоактивный криптон при соприкосновении с некоторыми веществами: хлором, бромом, двуокисью азота, хлорокисью азота и др.¹¹⁵. Этот детектор можно использовать для качественного определения атома галогена в молекуле исследуемого соединения после его сжигания.

К специфическим детекторам относится также детектор по пьезо-электрической сорбции¹¹⁶. Колеблющийся кварцевый кристалл покрыт слоем жидкости, которая селективно поглощает некоторые компоненты разделяемой смеси. Сигнал детектора пропорционален количеству поглощенного слоями жидкости вещества. Применение этого детектора аналогично использованию двух и более селективных неподвижных фаз при идентификации.

Определенной селективностью обладают детекторы по сжиганию на платиновой спирали^{117, 118}; сигнал их пропорционален количеству тепла, выделившемуся при сгорании разделенного вещества на платиновой спирали; варьированием температуры накала платиновой проволоки можно изменять чувствительность детектора к различным веществам.

Молекулярный вес неизвестного вещества может быть определен при помощи детектора по плотности газа (плотномера)^{119 – 122} для веществ с не очень большим молекулярным весом — порядка 100. Измерение проводят с двумя различными газами-носителями; основные ошибки возникают из-за неточности измерения площадей пиков, непостоянства состава стандартной смеси и составляет в лучшем случае 5%. В работе¹²² описан более трудоемкий способ определения молекулярного веса при помощи плотномера, но ошибка не превышает 0,5%. Методы определения молекулярного веса с помощью плотномера в газовой хроматографии не нашли широкого применения, так как этот метод пригоден лишь для низких температур хроматографической колонки (чувствительность детектора быстро уменьшается с ростом температуры); идентификация же низкокипящих веществ не является сложной аналитической проблемой.

Информация о количестве атомов углерода в молекуле исследуемого вещества может быть получена при использовании детекторов со сжиганием разделенных веществ до углекислого газа^{123, 124}. Площадь пика

пропорциональна количеству атомов углерода, содержащихся в молекуле определяемого вещества. Если сравнить площади пиков одного и того же вещества в смеси один раз — при использовании катарометра, второй раз — с применением устройства для сжигания вещества, то можно оценить количество атомов углерода в молекуле. Для определения количества атомов водорода в молекуле используют конвертирование разделенных продуктов до метана, который затем регистрируется катарометром. Весьма перспективно использование детектора, который определяет количество кислорода, пошедшее на сжигание разделенных веществ¹²⁵. Контроль расхода кислорода ведут по силе тока, необходимого для получения этого газа электролизом воды. Анализ хроматограмм такого детектора позволяет определить в молекуле количество углеродных атомов, не связанных с атомами кислорода.

Применение селективных детекторов позволяет выяснить ряд специфических свойств молекул разделенных веществ — наличие гетероатомов, некоторых функциональных групп, количество атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле. Хотя спектральные детекторы дают весьма обширную информацию о свойствах молекулы, простые селективные детекторы нашли большее применение вследствие дешевизны, простоты обслуживания и высокой чувствительности при непрерывной регистрации результатов разделения. Недостаток селективных детекторов — высокая чувствительность лишь к некоторым классам соединений. Если качественный анализ проводят в лаборатории достаточно часто, то целесообразно пользоваться спектральными приборами для идентификации. При качественном анализе очень малых количеств вещества могут быть использованы только селективные детекторы и масс-спектрометр.

V. ПРИВЛЕЧЕНИЕ ДРУГИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗДЕЛЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В ряде случаев качественный анализ в газовой хроматографии проводят при помощи других физико-химических методов, например тонкослойной хроматографии. Предварительное разделение очень сложных смесей часто осуществляют при анализе нефтяных фракций, где проводят жидкостно-адсорбционную хроматографию. Полученные фракции анализируют газо-хроматографическим методом. Осуществляют и обратную процедуру: разделенные на газо-хроматографической колонке вещества наносятся на линию старта пластинки для тонкослойной хроматографии, которая передвигается относительно выхода из детектора с постоянной скоростью^{126–128}. Разделенные вещества адсорбируются силикагелем по линии старта, причем расположение их на этой линии соответствует расположению пиков на хроматограмме, записанной от катарометра. Затем проявляют хроматограммы на пластинке и определяют значения R_f для пятен. Идентификацию проводят по величинам R_f для силикагеля. Основным достоинством такого метода является сочетание разделения веществ по форме и величине молекулы на неполярной неподвижной фазе и по особенностям строения молекул и наличию функциональных групп, что осуществляется на силикагеле. Получающаяся система обладает исключительно высокой разделительной способностью. Неудобство этого метода состоит в том, что для тонкослойной хроматографии нужна относительно большая проба, что заставляет газо-хроматографическую колонку работать в режиме перегрузки.

Хроматографически разделенные вещества могут быть подвергнуты изучению любыми микрометодами. Можно определять их температуры кипения и плавления по микрометоду¹²⁹, записывать и анализировать

спектры ЯМР¹³⁰. Эти методики требуют сравнительно большого количества вещества — до 100 мг, что уже представляет определенные трудности, особенно в тех случаях, когда интересующее вещество находится в смеси в небольших количествах. Несколько более удобно изучать форму и цвет кристаллов под микроскопом — кристаллы могут быть разделенными чистыми веществами либо продуктами их химических превращений¹³¹. Метод микроскопического исследования формы кристаллов позволяет различать компоненты неразделенных смесей, если эти компоненты образуют кристаллы различной формы.

Вспомогательные физико-химические методы нужны для качественного анализа в газовой хроматографии сравнительно редко, поскольку они не обладают высокой чувствительностью и универсальностью.

VI. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Дополнительным источником информации об исследуемом веществе может служить элементный анализ — эту процедуру выполняют классическими микрометодами с собранными в ловушки чистыми разделенными соединениями. Привлечение газовой хроматографии к выполнению элементного анализа позволяет резко сократить затраты труда и повысить точность эксперимента. Хорошая разделительная способность хроматографических колонок позволяет проводить за один прием определение нескольких элементов. Первая стадия элементного анализа органической химии осталась неизменной по принципу проведения реакций окисления или пиролиза, однако газовая хроматография позволяет обходиться весьма малыми количествами веществ. Возможны два варианта проведения элементного анализа хроматографическими методами: сочетание установки для разложения вещества с газовым хроматографом или раздельное функционирование каждой из этих частей с переносом продуктов реакции в хроматограф.

Комбинированное устройство для одновременного определения углерода, азота и серы состоит из реактора, где образец окисляется над окисью меди в токе гелия при 850°, и хроматографа¹³². Продукты реакции — азот, двуокись углерода и сернистый газ — разделяются на хроматографической колонке длиной 1 м, заполненной пропитанным 33% силиконового масла ДС-550 хромосорбом Р, при комнатной температуре. Время полного разделения смеси — 4 мин, ошибка анализа — 0,3%. Если нет необходимости в определении серы, то сжигание вещества проводят на смеси окиси меди и двуокиси марганца при 600°, а время разделения сокращается до 1,5 мин. Подобные же приспособления применяют для одновременного определения углерода, азота и водорода¹³³, причем образующаяся при сжигании вода реагирует с карбидом кальция и ее количество измеряется величиной пика ацетилен. Смесь азота, ацетилен и углекислого газа разделяется на колонке с молекулярными ситами 5А при программировании температуры от комнатной до 400° со скоростью 6°/мин. Время полного анализа — 50 мин.

Одновременное определение азота и кислорода проводят при пиролизе исследуемого вещества над «никелированной» сажей при 900°¹³². Пиролиз проводится в пламени газовой горелки в течение 5 мин., продукты реакции разделяются на колонке с молекулярным ситом 5А длиной 60 см при комнатной температуре. Ошибка анализа — не более 0,8%, а полное время определения — 15 мин. Во всех этих методах разложение вещества происходит в потоке газа-носителя, причем выход реактора все время присоединения к началу хроматографической колонки. Продукты реакции немедленно проносятся потоком газа-носителя в колонку. К не-

достаткам такого метода относится невозможность использования кислорода для сжигания и размывание хроматографической зоны при конечном времени протекания реакции разложения вещества.

Разделение хроматографического элементного анализа на две стадии позволяет при небольшом увеличении времени анализа отделить хроматограф от реактора и использовать любые условия для разложения исследуемых веществ. Продукты реакции собираются в ловушку, откуда подаются для анализа в хроматограф. Такой метод определения углерода и водорода в органических соединениях описан в работе ¹³⁴. При температуре реактора 750° над медными посеребренными иголочками, окисью меди и платиной в токе кислорода сжигается вещество, влага превращается в ацетилен при реакции с карбидом кальция, а двуокись углерода и ацетилен конденсируются в ловушке и затем разделяются на колонке длиной 90 см, заполненной силикагелем. Общее время анализа составляет 20 мин. при абсолютной ошибке по углероду 0,5%, по водороду 0,1%. Подобные же результаты получены и при небольшом изменении этих условий в работах ¹³⁵, ¹³⁶. При сочетании плотномеров как детектора и сжигании продуктов также можно определить отношение атомов водорода и углерода в молекуле ¹³⁷. Однако аппаратная сложность такого метода не оправдывается количеством информации, получаемой при его использовании.

Нанесением на инертный носитель щелочи можно определять количество групп Si—H в молекуле по количеству выделявшегося при гидролизе водорода ¹³⁸.

Каталитическое гидрирование разделенного вещества при 1000° позволяет полностью превратить его в метан ¹³⁹. Величина пика метана после проведения такого гидрирования указывает на количество атомов углерода в молекуле исследуемого вещества. Каталитическое гидрирование азотсодержащих веществ над никелевым или окисномагниевым катализатором позволяет получить аммиак, количество которого измеряется химически или хроматографически ¹⁴⁰.

Элементный хроматографический анализ является одним из вспомогательных методов при идентификации, однако он дает лишь отношение элементов в молекуле исследуемого вещества. Структура молекулы и расположение функциональных групп в ней определяются другими, вышеописанными методами.

VII. ПИРОЛИЗ

Одно из новых направлений газохроматографической идентификации соединений — использование пиролитической газовой хроматографии. Пиролиз проводят в специальных ячейках с количеством вещества — от 0,1 до 1 мг — на платиновой проволоке или на ферромагнитном материале, которые могут быть покрыты стеклом. Интервал температур пиролиза — от 400 до 1200°. Пиролиз, как правило, проводят при идентификации одного вещества, реже — бинарной смеси. Наиболее рационально идентифицировать при помощи пиролитической хроматографии высококипящие соединения. Идентификации этим методом также могут быть подвергнуты твердые вещества, в частности — полимерные соединения. Продукты пиролиза непосредственно из пиролизера потоком газа-носителя уносятся в хроматографическую колонку, где и разделяются. Температуру пиролиза подбирают такую, чтобы получился ряд пиков на хроматограмме, характерных для данного соединения. Затем сравнивают хроматограммы пиролиза неизвестного и известного соединений. Совпадение хроматограмм пиролиза свидетельствует об идентичности срав-

ниваемых веществ. Метод незаменим при идентификации высококипящих соединений, имеющих близкие по свойствам изомеры. Такие изомеры чрезвычайно трудно разделить на хроматографической колонке при высокой температуре, так как селективность неподвижных фаз с повышением температуры падает. Хроматограммы пиролиза при правильном подборе условий реакции являются характерными для данного соединения¹⁴¹⁻¹⁴³. Сохранение высокого постоянства и воспроизводимости температуры пиролиза исключительно важно для проведения идентификации, так как состав продуктов пиролиза меняется в зависимости от температуры реактора. Изучение продуктов пиролиза при различных температурах процесса также помогает дать характеристику индивидуального вещества. Метод пиролиза оказался весьма эффективным при определении примесей в твердых телах, например, для анализа ряда веществ живой клетки¹⁴⁴⁻¹⁴⁷.

В заключение следует остановиться на наиболее рациональных методах идентификации веществ, находящихся в смеси в различных соотношениях. Для веществ с концентрацией в смеси от 1% и выше в принципе применимы все вышеописанные методы вплоть до структурного анализа методами органической химии. Если же необходимо идентифицировать примесные компоненты, то для этого пригодны два пути. Первый состоит в концентрировании примесей химическими или физико-химическими методами. Концентрат примесей затем анализируют по обычным методикам. Если же такое концентрирование невозможно, то для идентификации используют такие методы: селективное удаление или превращение веществ смеси в реакторах, сравнение данных удерживания и термодинамический анализ свойств раствора. Определенная информация получается от масс-спектрометров и селективных детекторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. W. Scott, In: VI Int. Symp. Gas Chrom. Preprints, L., 1966.
2. R. C. Crippen, C. E. Smith, J. Gas Chrom., 3, 37 (1965).
3. В. Г. Березкин, Аналитическая реакционная газовая хроматография, «Наука», М., 1966.
4. J. Franc, F. Mikes, J. Chrom., 26, 378 (1967).
5. J. Hunter, Там же, 7, 288 (1962).
6. M. Beroza, R. Sarmiento, Analyt. Chem., 38, 1042 (1966).
7. И. Р. Клессмент, С. А. Ранг, О. Г. Эйзен, Нефтехимия, 3, 864 (1963).
8. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский и др., Определение индивидуального состава бензинов, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 77.
9. Ю. Э. Лилле, В сб. Газовая хроматография, изд. АН СССР, М., 1964, стр. 322.
10. M. Beroza, R. Sarmiento, Analyt. Chem., 38, 1042 (1966).
11. M. Beroza, R. Sarmiento, Там же, 35, 1353 (1963).
12. H. G. Struppe, Chem. Technik, 14, 114 (1962).
13. K. H. Nelson, W. J. Hines, M. D. Grimes, D. E. Smith, Analyt. Chem., 32, 1110 (1960).
14. R. L. Martin, Там же, 32, 436 (1960).
15. D. K. Albert, Там же, 35, 1918 (1963).
16. E. Ferber, L. Anders, Die Chemie, 57, 119 (1944).
17. J. Janak, J. Novak, Chem. listy, 51, 1832 (1957).
18. J. Janak, J. Novak, Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 384 (1959).
19. R. Rowan, Analyt. Chem., 33, 658 (1961).
20. B. T. Whitham, Nature, 182, 391 (1958).
21. R. M. Yheda, D. E. Simmons, J. D. Grossmann, Analyt. Chem., 36, 2188 (1964).
22. A. Zlatkis, J. F. Oto, A. P. Kimball, Там же, 32, 162 (1960).
23. F. Drawert, G6. Gas-Chromatographie, Berlin, 1963, стр. 339.
24. R. Bassette, C. H. Whitnash, Analyt. Chem., 32, 1098 (1960).
25. W. E. Harris, W. H. McFadden, Там же, 31, 307 (1959).
26. G. F. Thompson, K. Smith, Там же, 37, 1591 (1965).
27. J. T. King, J. E. Whitney, J. C. Savagnol, Там же, 33, 1505 (1961).

28. F. L. Kaufman и др. *C. A.*, **55**, 6718 (1961).
29. J. W. Ralls, *Analyt. Chem.*, **32**, 332 (1960).
30. R. L. Stephens, A. P. Teszler, Там же, **32**, 1047 (1960).
31. B. Kobb, R. Kaiser, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 233 (1964).
32. F. Drawert, G. Kufner, *Angew. Chem.*, **72**, 33 (1960).
33. F. Drawert, R. Feldhauer, G. Kupfer, Там же, **72**, 385 (1960).
34. G. L. Hargrove, D. T. Sawyer, *Analyt. Chem.*, **38**, 1634 (1966).
35. J. Janak, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2541 (1962).
36. V. L. Davison, N. J. Dutton, *Analyt. Chem.*, **38**, 1302 (1966).
37. M. Beroza, B. A. Bierl, Там же, **38**, 1976 (1966).
38. E. Hoft, E. D. Feit, Там же, **36**, 1002 (1964).
39. M. Verzele, *J. Chromatogr.*, **13**, 377 (1964).
40. B. M. Craig, F. M. Mallard, *Analyt. Chem.*, **31**, 319 (1959).
41. J. Haslam, *Analyst*, **86**, 44 (1961).
42. M. D. Howlett, D. Wälti, Там же, **91**, 291 (1966).
43. L. Ettre, A. Zlatkis, *The Practice in GC*, Int. Publ., N. Y., 1967.
44. H. W. Leggon, *Analyt. Chem.*, **33**, 1295 (1961).
45. P. J. Thomas, J. L. Dwyer, *J. Chromatogr.*, **13**, 366 (1964).
46. D. A. Shearer, *Analyst*, **68**, 147 (1963).
47. M. Cartwright, Там же, **91**, 337 (1966).
48. J. T. Walsh, Ch. Meritt, *Analyt. Chem.*, **32**, 1378 (1960).
49. M. Beroza, Там же, **35**, 1353 (1963).
50. M. Beroza, Там же, **34**, 1801 (1962).
51. C. J. Thompson, H. J. Coleman, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 1 (1967).
52. J. Dvoretzky, D. B. Richardson, L. D. Durrett, *Analyt. Chem.*, **35**, 545 (1963).
53. J. Franc, F. Mikes, *J. Chromatogr.*, **26**, 378 (1967).
54. J. Franc, F. Mikes, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 363 (1966).
55. А. Н. Король, Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. «Наукова думка», Киев, 1969.
56. L. Rohrshneider, *J. Chromatogr.*, **22**, 6 (1966).
57. L. A. du Plessis, *J. Gas Chromatogr.*, **1** (11) 6 (1963).
58. J. Herling, J. Shabtai, E. Gil-Av, *J. Chromatogr.*, **8**, 349 (1963).
59. J. Shabtai, Там же, **18**, 302 (1965).
60. A. Zlatkis, G. S. Chao, H. R. Kaufman, *Analyt. Chem.*, **36**, 2354 (1964).
61. М. С. Вигдергауз, О. Г. Чаброва, *Нефтехимия*, **4**, 932 (1964).
62. J. V. Mortimer, P. L. Gent, *Analyt. Chem.*, **36**, 754 (1964).
63. M. Stricht, J. van Rysselberge, *J. Gas Chromatogr.*, **1**, 29 (1963).
64. J. E. Gordon, J. E. Selwin, R. L. Thorne, *J. Org. Chem.*, **31**, 1925 (1966).
65. McReynolds, *Gas Chrom. Ret. Data*, Int. P., N. Y., 1967.
66. *Gas Chromatography Data*, ASTM, Phil., 1967.
67. Там же, 1963.
68. А. М. Король, Газохроматографічний якісний аналіз. «Наукова думка», Киев, 1971.
69. В. М. Сахаров, В сб. Газовая хроматография, Дзержинск, 1966, стр. 250.
70. Р. И. Сидоров, М. П. Иванова, Тезисы 4 конф. газ. хром., Киев, 1966, стр. 95.
71. М. И. Гербер, Е. М. Терентьева, В. С. Орлова, В. П. Кондратьев. *Нефтехимия*, **5**, 776 (1965).
72. М. П. Иванова, Р. И. Сидоров, см. ⁷⁰, стр. 100.
73. F. Baumann, A. E. Straus, J. E. Johnson, *J. Chromatogr.*, **20**, 1 (1965).
74. H. F. Martin, J. L. Driscoll, B. J. Gudzinowicz, *Analyt. Chem.*, **35**, 1901 (1963).
75. M. C. Bowman, M. Beroza, Там же, **38**, 1544 (1966).
76. M. Beroza, M. C. Bowman, Там же, **37**, 291 (1965).
77. M. Beroza, M. C. Bowman, *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, **48**, 358 (1965).
78. M. Beroza, M. C. Bowman, Там же, **48**, 943 (1965).
79. M. Beroza, M. C. Bowman, Там же, **48**, 493 (1965).
80. A. N. Kogol, V. M. Sakhafov, *J. Chromatogr.*, **25**, 252 (1966).
81. Я. Б. Гороховатский, А. Н. Король и др., *Кинетика и катализ*, **8**, 108 (1967).
82. Я. Б. Гороховатский, А. П. Пятницкая, А. Н. Король и др. Там же, **9**, 81 (1968).
83. А. И. Крюков, С. А. Иваницкая, В. П. Мищенко, А. Н. Король, *Укр. хим. ж.*, **93** (1968).
84. А. В. Кузьменко, М. С. Дракина, А. П. Король, *Хим. пром. Украины*, **1970**, № 3, 40.
85. С. Л. Мельникова, А. Н. Король, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1969, вып. 9.

86. Г. Д. Танцырев, С. Т. Козлов, Ж. аналит. химии, **20**, 1881 (1968).
87. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. П. Горшков, Там же, **20**, 103 (1965).
88. В. Л. Тальрозе, В. В. Разинков, Г. Д. Танцырев, ДАН, **159**, 182 (1964).
89. R. Kaiser, *Chimia*, **21**, 235 (1967).
90. W. Donner, *Analyt. Chem.*, **29**, 1378 (1957).
91. R. S. Gohlke, Там же, **34**, 1332 (1962).
92. J. C. Holmes, *Appl. Spectr.*, **11**, 86 (1957).
93. J. A. Dorsey, R. H. Hunt, *Analyt. Chem.*, **35**, 511 (1963).
94. R. Teranishi, R. G. Buttery, Там же, **36**, 1509 (1964).
95. J. T. Watson, K. Biemann, Там же, **37**, 844 (1965).
96. G. R. Ryhage, Там же, **36**, 759 (1964).
97. J. T. Watson, Там же, **36**, 1135 (1964).
98. P. K. Vardi, K. Ettre, Там же, **34**, 1417 (1962).
99. J. Franc, J. Jokl, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 144 (1959).
100. R. L. Martin, J. A. Grant, *Analyt. Chem.*, **37**, 644 (1965).
101. J. L. Monkman, In *Gas Chromatography*, Acad. Press, N. Y., 1961, стр. 333.
102. S. S. Brody, J. E. Chaney, *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 42 (1966).
103. J. E. Lovelock, *Analyt. Chem.*, **35**, 474 (1963).
104. J. E. Lovelock, N. L. Gregory, In *Gas Chromatogr.*, Acad. Press, N. Y., 1962, стр. 219.
105. J. E. Lovelock, A. Zlatkis, R. S. Becker, *Nature*, **193**, 540 (1962).
106. J. Janak, V. Svojanovsky, VI Int. Symp. Gas Chrom., Preprints, L., 1966.
107. A. Karmen, *Analyt. Chem.*, **36**, 1416 (1964).
108. P. Chovin, J. Lebbe, H. Mouren, *J. Chromatogr.*, **6**, 365 (1961).
109. F. A. Gunter, *Analyt. Chem.*, **34**, 302 (1962).
110. F. H. Huyten, G. W. A. Rijnaders, *Ztschr. anal. Chem.*, **205**, 244 (1964).
111. R. B. Hughes, *J. Sci. Food Agr.*, **11**, 47 (1960).
112. P. J. Klaas, *Analyt. Chem.*, **33**, 1851 (1961).
113. D. M. Coulson, Там же, **32**, 1245 (1960).
114. S. Sunner, *Mikrochem. acta*, 1144 (1956).
115. B. J. Gudzinowicz, W. R. Smith, *Analyt. Chem.*, **35**, 465 (1963).
116. W. H. King, Там же, **36**, 1735 (1964).
117. L. L. Lewis, M. Nardozzi, Там же, **36**, 1329 (1964).
118. R. B. Hughes, *J. Sci. Food Agr.*, **11**, 47 (1960).
119. A. Liberti, *Nature*, **178**, 1067 (1956).
120. J. Franc, J. Jokl, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 144 (1959).
121. S. G. Perry, *Chrom. Rev.*, **9**, 1 (1967).
122. C. S. G. Phillips, *J. Chromatogr.*, **5**, 131 (1961).
123. W. Nel, J. Mortimer, V. Pretorius, *S. Afr. Ind. Chem.*, **13**, 68 (1959).
124. M. C. Simmons, L. M. Taylor, M. Nager, *Analyt. Chem.*, **32**, 731 (1960).
125. G. Burton, A. B. Littlewood, W. A. Wiseman, VI Int. Symp. Gas Chrom., Preprints, L., 1966.
126. J. Janak, *J. Chromatogr.*, **15**, 15 (1964).
127. J. Janak, Там же, **18**, 270 (1965).
128. J. Janak, Там же, **21**, 207 (1966).
129. Губен-Вейль, Методы орг. химии. Методы анализа. «Мир», М., 1963.
130. E. G. Brame, *Analyt. Chem.*, **37**, 1183 (1965).
131. J. Janak, *J. Chromatogr.*, **16**, 494 (1964).
132. А. П. Терентьев, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **98**, 1316 (1963).
133. C. F. Nightingall, J. M. Walker, *Analyt. Chem.*, **34**, 1435 (1962).
134. A. A. Duswalt, W. W. Brandt, Там же, **32**, 272 (1960).
135. O. E. Sundberg, Там же, **32**, 274 (1960).
136. A. M. Vogel, Там же, **32**, 1754 (1960).
137. И. А. Ревельский, *Нефтехимия*, **5**, 417 (1965).
138. J. Franc, F. Mikes, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 363 (1966).
139. F. H. Huyten, G. W. Rijnaders, *Ztschr. anal. Chem.*, **205**, 460 (1964).
140. R. L. Martin, *Analyt. Chem.*, **38**, 1209 (1966).
141. W. Simon, L. Giacobbo, *Chem. Ing. Techn.*, **37**, 709 (1965).
142. W. Simon, H. Giacobbo, *Angew. Chem.*, **4**, 958 (1964).
143. R. L. Levy, *Chrom. Rev.*, **7**, 49 (1966).
144. J. H. Dfont, *Analyst*, **89**, 71 (1964).
145. F. Feigl, E. Jungreis, *Microchim. acta*, 812 (1958).
146. J. Janak, In «Gas Chromatography», Buttl. L., 1960, стр. 387.
147. J. Ulehla, *Sb. Czech. Acad. Ved, Zivoc. vyrobe*, **5**, 567 (1960).