



УДК 543.544.32:547.551

Линейно-температурный коэффициент индекса удерживания в газовой хроматографии

Герасименко В.А., Набивач В.М., Рунова Г.Г., Кушнир И.П.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина

Поступила в редакцию 12.11.2015 г.

Измерены индексы удерживания N-алкилпроизводных анилина. Установлена их линейная зависимость от скорости линейного программирования температуры анализа. Эта зависимость обладает высокими корреляционными и прогнозирующими возможностями. Линейно-температурный коэффициент индекса удерживания находится в линейной зависимости от структурных параметров в гомологических рядах сорбатов.

Ключевые слова: газовая хроматография, индексы удерживания при программировании температуры.

Linear temperature coefficient of retention index in GC

Gerasimenko V.A., Nabivach V.M., Rynova G.G., Kushnir I.P.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

This article deal with the study of temperature-programmed retention indices of the aniline N-alkyl derivatives. Measuring was conducted at the different heating rates (from 2 to 8 °C/min). There were established linear dependence of retention indices on the temperature-programming rate. The dependence founded are possessed high correlative abilities. It allows to fulfill prognosive calculation of the retention indices at other heating rates. A new parameter – the linear temperature coefficient of retention index is educed. It linearly depends on the structural parameters of the solute homologues series (homologue sequence number, screening corner of the heteroatom by alkyl radical). It allows to fulfill prognosive calculation of the linear temperature coefficient of retention indices in the solute homologues series.

Keywords: gas chromatography, retention temperature-programmed indices.

Введение

Газовая хроматография с программируемым изменением температуры анализа широко используется для разделения сложных смесей различных соединений. Наиболее надежными параметрами для идентификации при этом являются логарифмические индексы удерживания (ИУ). Опубликованы различные методы прогнозирующего расчета ИУ программируемого режима температуры исходя из изотермических индексов удерживания [1-4]. В тоже время зависимость этих параметров от скорости линейного программирования температуры анализа мало изучена.

Эксперимент

Нами определены газохроматографические ИУ широкого круга N-алкилпроизводных анилина, измеренные при различных режимах линейного программирования температуры анализа. Скорость увеличения температуры варьировали в интервале от 2 до 8°C/min. Исследование проводили на стеклянной капиллярной колонке длиной 50 м, внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой полисилоксан OV-101. Начальная температура анализа во всех случаях составляла 100°C. В качестве газа-носителя применяли азот.

Обсуждение результатов

В указанных условиях отмечена линейная зависимость вида

$$I = A + B \cdot r \quad (1)$$

где I – логарифмический индекс удерживания сорбата; r – скорость увеличения температуры, °C/min.

Аналогичная зависимость (1) присуща также сорбатам иного строения (рис. 1). Линейность зависимости (1) соблюдается также при дробных значениях скорости программирования температуры (рис. 2). Это свидетельствует об универсальном характере отмеченной зависимости.

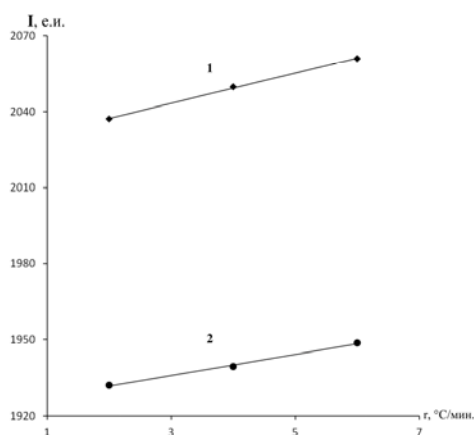


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания от величины скорости программирования температуры для сорбатов: 1 – пирен, 2 – альдрин. Для построения зависимости использованы индексы удерживания, опубликованные в работе [1]

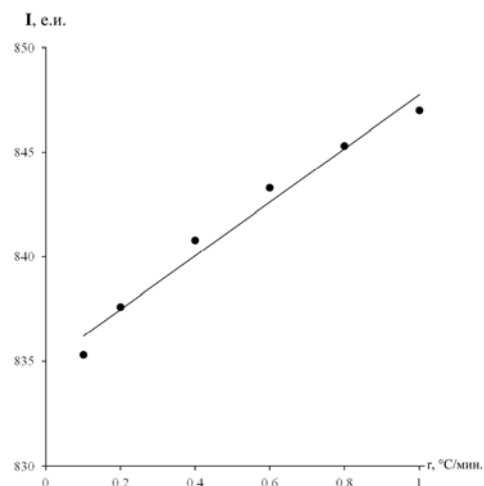


Рис. 2. Зависимость индексов удерживания от величины скорости программирования температуры для этилбензола. Для построения зависимости использованы индексы удерживания, опубликованные в работе [2]

Найденная зависимость (1) обладает высокими корреляционными возможностями (табл. 1). Значения коэффициента корреляции R превышают 0.99, а величина стандартного отклонения S менее 1 единицы индекса. Это позволяет проводить прогнозирующий расчет величин индексов удерживания при иных значениях скорости изменения температуры анализа.

Таблица 1. Результаты статистической обработки уравнения (1) для производных анилина

Соединения	Коэффициенты уравнений		R	S
	A	B		
Анилин	945.1	0.79	0.9914	0.19
N-Этил-	1101.2	0.795	0.9979	0.09
N-Изопропил-	1151.0	2.14	0.9995	0.21
N-трет-Бутил-	1122.6	1.46	0.9986	0.24
N-втор-Бутил-	1216.1	1.8	0.9985	0.28
N-Бутил-	1295.0	1.25	1.0000	0.09
N-Пентил-	1398.8	1.16	0.9997	0.05
N,N-Диэтил-	1202.8	0.315	0.9985	0.03
N,N-Дипропил-	1361.5	0.895	0.9983	0.09
N,N-Дипентил-	1725.8	0.825	0.9989	0.10

Практическую значимость зависимости (1) проверяли путем определения коэффициентов уравнения для значений скорости увеличения температуры 2 и 4°C/min. Затем рассчитывали значения ИУ при скорости программирования 6°C/min.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных (табл. 2) свидетельствует о достаточно высокой точности прогнозирующего расчета с использованием зависимости (1): величина расхождения рассчитанных и экспериментальных значений ИУ не превышает 2 единиц индекса.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений индексов удерживания производных анилина

Соединения	I _{exp.}	I _{calc.}	Расхождение, е.и.
N-(1,1-Диметилбутил)анилин	1349.7	1351.4	1.7
N-Циклогексиланилин	1535.8	1537.7	1.9
N-Бензиланилин	1677.0	1676.7	0.3
N-(2,4-Диметилпентил-3)анилин	1409.5	1408.7	0.8
N-(Гидроксиэтил)анилин	1352.6	1352.6	0

Коэффициент B зависимости (1) представляет собой новый параметр – линейно-температурный коэффициент индекса удерживания $\frac{\partial I}{\partial r}$. Его величина зависит от структуры и числа алкильных заместителей в молекуле N-алкиланилина (рис. 3).

Это позволяет предположить существование зависимости вида

$$\frac{\partial I}{\partial r} = C + D \cdot k \quad (2)$$

где k – структурный параметр гомологического ряда сорбатов; C и D – коэффициенты.

В узких гомологических рядах величина $\frac{\partial I}{\partial r}$ линейно связана с порядковым номером гомолога (рис. 4).

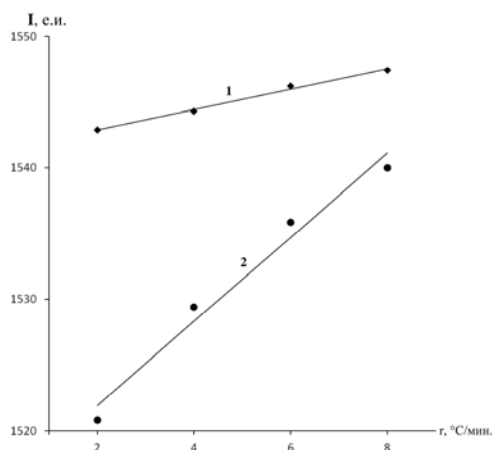


Рис. 3. Зависимость индексов удерживания от величины скорости программирования температуры для сорбатов: 1 – N,N-дибутиланилин;

2 – N-циклогексиланилин

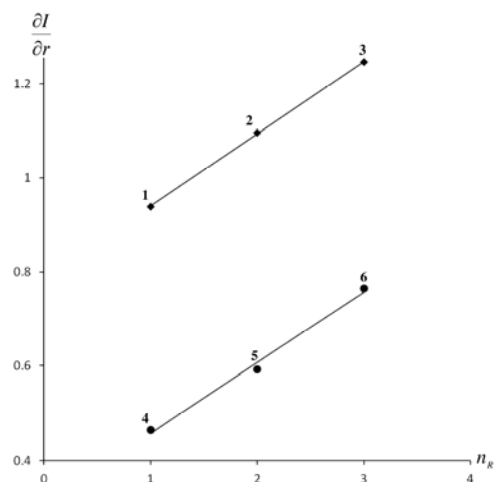


Рис. 4. Зависимость линейно-температурного коэффициента индекса удерживания от порядкового номера гомолога: 1 – толуол, 2 – 1,4-диметилбензол, 3 – 1,2,4-триметилбензол, 4 – метилциклопентан, 5 – 1,1-диметилциклопентан, 6 – *n*-пропилциклопентан. Для построения зависимости использованы индексы удерживания, опубликованные в работе [3]

В широком гомологическом ряду N-алкиланилинов линейно-температурный коэффициент индекса удерживания линейно зависит от угла экранирования алкильным радикалом гетероатома Θ_N (рис. 5).

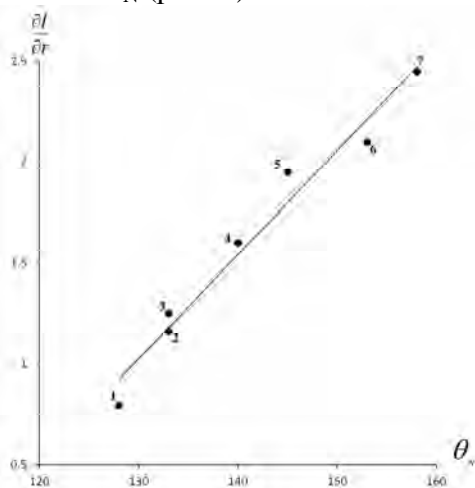


Рис. 5. Зависимость линейно-температурного коэффициента индекса удерживания от угла экранирования атома азота для сорбатов: 1 – N-этиланилин, 2 – N-пентиланилин, 3 – N-бутиланилин, 4 – N-изопропиланилин, 5 – N-втор-бутиланилин, 6 – N-трет-бутиланилин, 7 – N-(1,1-диметилбутил)анилин.

Это позволяет проводить прогнозирующий расчет величин линейно-температурного коэффициента индекса удерживания в гомологических рядах сорбатов.

Заключение

Установлена линейная зависимость ИУ N-алкилпроизводных анилина и других сорбатов от скорости линейного программирования температуры анализа. Предложен новый параметр – линейно-температурный коэффициент ИУ, зависящий от структурных параметров гомологических рядов сорбатов. Этот коэффициент может быть использован в качестве дополнительного параметра для идентификации компонентов сложных смесей сорбатов в условиях газовой хроматографии с линейным программированием температуры анализа.

Список литературы

1. Podmaniczky L., Szepesy L., Lakszner K., Schomburg G. // *Chromatographia*. 1986. Vol. 21. No 7. pp. 387-391.
2. Krupčik J. et al. // *J. Chromatogr.*, 1986. Vol. 351. pp. 111-121.
3. Guan Y., Kiraly J., Rijks J.A. // *J. Chromatogr.* 1989. Vol. 472. pp. 129-143.
4. Akporhonor E.E., LeVent S., Taylor D.R. // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 504. pp. 269-278.

References

1. Podmaniczky L., Szepesy L., Lakszner K., Schomburg G., *Chromatographia*, 1986, Vol. 21, No 7, pp. 387-391.
2. Krupčik J. et al., *J. Chromatogr.*, 1986, Vol. 351, pp. 111-121.
3. Guan Y., Kiraly J., Rijks J.A., *J. Chromatogr.*, 1989, Vol. 472, pp. 129-143.
4. Akporhonor E.E., LeVent S., Taylor D.R., *J. Chromatogr.*, 1990, Vol. 504, pp. 269-278.

Герасименко Владимир Александрович – доцент кафедры биотехнологии и безопасности жизнедеятельности, к.х.н., Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

Набивач Валентин Михайлович – профессор кафедры технологии неорганических веществ и экологии, д.х.н., Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

Рунова Галина Геннадиевна – ассистент кафедры биотехнологии и безопасности жизнедеятельности, Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

Кушнир Ирина Петровна – ассистент кафедры биотехнологии и безопасности жизнедеятельности, Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

Gerasimenko Vladimir A. – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of biotechnology and life safety, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, roninmvg@gmail.com

Nabivach Valentin M. – prof., grand Ph.D. (chemistry), department of non-organic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, chrom32@mail.ru

Runova Galina G. – assistant, department of biotechnology and life safety, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Kushnir Irina P. – assistant, department of biotechnology and life safety, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine