

УДК 543.8

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ НЕИЗВЕСТНЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ХРОМАТО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

© 2014 Ю.И. Арутюнов, Л.А. Онучак, В.В. Ваврушко, И.Ю. Михайлов<sup>1</sup>

Предложена новая методика, позволяющая повысить точность определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов анализируемой смеси и основанная на информации о величинах индексов удерживания Ван ден Доола и Кратса и индексов логарифма константы распределения в системе "гексан-ацетонитрил".

**Ключевые слова:** газовая хроматография, программирование температуры, индексы удерживания, хромато-распределительный метод, молекулярная масса, температура кипения, идентификация.

### Введение

Молекулярная масса и температура кипения неизвестных компонентов анализируемой смеси могут применяться в качестве дополнительной информации для более достоверной идентификации исследуемых веществ [1].

Определить неизвестный компонент анализируемой смеси — значит экспериментально сопоставить его хроматографические характеристики со справочными значениями.

Однако в справочной литературе по индексам удерживания приведены единичные значения для индивидуальных веществ и отсутствуют границы доверительного интервала их измерения, что приводит к неопределенности идентификации.

Ранее в наших работах [2–5] молекулярная масса и температура кипения неизвестных компонентов смеси определялись с использованием комплексной хроматографической информации по удерживанию сорбатов неполярной фазой и сигналам двух наиболее распространенных детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного, что позволило получать информацию об индексах чувствительности каждого детектора, индексах молекулярной массы и температуры кипения.

<sup>1</sup>Арутюнов Юрий Иванович, Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Ваврушко Валерия Викторовна (val\_princess@mail.ru), Михайлов Иван Юрьевич (ivan.johny333@mail.ru), кафедра физической химии и хроматографии Самарского государственного университета 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Серьезным ограничением этого способа являлась большая инерционность детектора по теплопроводности, что не позволяло использовать высокоэффективные капиллярные колонки для анализа сложных смесей веществ.

Дальнейшее развитие этого способа связано с использованием хромато-распределительного метода, реализованного на капиллярной колонке с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой с пламенно-ионизационным детектором и получением дополнительной информации в виде логарифма константы распределения неизвестных компонентов в ограниченно смешивающихся жидкостях, например, "гексан-ацетонитрил" вместо сигналов детектора по теплопроводности [6].

Хромато-распределительный метод групповой идентификации неизвестных веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений, был предложен в работе [7]. Этот метод основан на построении корреляционных зависимостей для каждого отдельного гомологического ряда или класса органических соединений вида:

$$\lg K_{c_i} = j_i + kI_i^T, \quad (1)$$

где  $j$  — фактор, характеризующий групповую принадлежность сорбата;  $\lg K_{c_i}$  — логарифм константы распределения  $i$ -го сорбата в системе "гексан-ацетонитрил";  $I_i^T$  — индекс удерживания  $i$ -го сорбата неполярной фазой при линейном программировании температуры колонки;  $K = 0,001$  — усредненный коэффициент, характеризующий систему выбранных растворителей, зависящий от различия свободных энергий сольватации  $\text{CH}_2$ -группы для гомологов аналитов.

Настоящая работа является продолжением этих исследований, в которой вместо  $j$ -фактора в корреляционном уравнении (1) зависимости логарифма константы распределения от индекса удерживания неполярной фазой используется индекс логарифма константы распределения  $I_{\lg K}$ , что повышает точность определения молекулярной массы и температуры кипения.

## Экспериментальная часть

Эксперимент проводили на газовых хроматографах Цвет-100 и Цвет-500 с пламенно-ионизационными детекторами (ПИД). Газ-носителем служил азот, скорость 1 мл/мин.

На хроматографе Цвет-100 использовали капиллярную кварцевую колонку VF-1 фирмы Varian США (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм) с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Хроматографирование проводили при программировании температуры колонки. Начальная температура 40 °С, линейное программирование 5 °С/мин, конечная температура 180 °С. Деление потока на входе в колонку 1:50. Температура испарителя 250 °С, температура детектора 250 °С. Время анализа 30 минут.

На хроматографе Цвет-500 использовали капиллярную кварцевую колонку INNOWAX фирмы Agilent technologies США (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм) с полиэтиленгликолевой неподвижной фазой. Хроматографирование проводили при программировании температуры колонки. Начальная температура 40 °С, линейное программирование 4 °С/мин, конечная температура 170 °С. Деление потока на входе в колонку 1:50. Температура испарителя 250 °С, температура детектора 250 °С. Время анализа 30 минут.

Объектами исследования являлись:

1. Модельная смесь (*n*-бутанол; изопентанол; бутилацетат; гексаналь, этилбензол).
2. Головная фракция яблочного спирта для производства кальвадоса. Объект исследования любезно предоставлен кафедрой "Технологии пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов" СамГТУ.
3. *n*-алканы от гептана до тридекана включительно, марки х.ч.
4. Первичные спирты от *n*-пропанола до *n*-гептанола.
5. Вторичные спирты от изопропанола до изопентанола.
6. Эфиры (этилформиат, изопропилацетат, бутилацетат).
7. Альдегиды и кетоны (ацетон, метилэтилкетон, гексаналь).

Для определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов использовали дополнительную информацию о константах распределения  $K_c$  в системе "гексан-ацетонитрил".

Для определения констант распределения исследуемых сорбатов в герметичный сосуд помещали 2,0 см<sup>3</sup> гексана и 2,0 см<sup>3</sup> ацетонитрила, предварительно осушенного молекулярным ситом КА. В полученную двухфазную систему вводили модельную смесь сорбатов или смесь *n*-алканов в количестве около 0,4 см<sup>3</sup>. Полученную смесь встряхивали в течение нескольких минут при комнатной температуре. После расслоения из каждого слоя отбирали пробы микрошприцем для анализа.

По результатам газохроматографического анализа рассчитывали:  
— константы распределения сорбатов  $K_{c,i}$

$$K_{c,i} = \frac{A_{i(z)} \cdot \sum_1^N A_{i(a)}}{\sum_1^N A_{i(z)} \cdot A_{i(a)}}, \quad (2)$$

где  $\frac{A_{i(z)}}{\sum_1^N A_{i(z)}}$  и  $\frac{A_{i(a)}}{\sum_1^N A_{i(a)}}$  — содержание *i*-го компонента в гексановой (*z*) и ацетонитрильной (*a*) фазах, определенные методом внутренней нормализации;  $A_{i(z)}$  и  $A_{i(a)}$  — площади хроматографических пиков *i*-го компонента;  $N$  — общее число пиков на хроматограмме;

— индексы удерживания Ван ден Доола и Кратса компонентов при линейном программировании температуры колонки,  $I_i^T$  на полярной и неполярной колонках.

$$I_i^T(1, 2) = 100 \left( \frac{t_{R_i} - t_{R_z}}{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}} \right) + 100z, \quad (3)$$

где  $t_{R_z}$  и  $t_{R_{z+1}}$  — время удерживания соседних гомологов *n*-алканов с числом углеродных атомов в молекуле  $z$  и  $z+1$  соответственно;  $I_i^T(1, 2)$  — индексы удерживания на полярной (2) и неполярной (1) колонках соответственно;  $t_{R_i}$  — время удерживания *i*-го компонента.

Повышение точности определения молекулярной массы и температуры кипения связано с тем, что:

1. Вместо построения корреляционных зависимостей для каждого отдельного гомологического ряда или класса органических соединений проводят градуировку

только по одному классу веществ сравнения  $n$ -алканов в виде линейной зависимости логарифма константы распределения  $\lg K_c$  от индекса удерживания, равного помноженному на 100 числу углеродных атомов в молекулах  $n$ -алканов

$$\lg K_{c_i} = a + bI_i^T, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты, корреляционного уравнения.

Логарифмы  $K_c$  для других веществ, принадлежащих к отличным от  $n$ -алканов гомологическим рядам, определяют из этой зависимости (4) в виде индексов логарифма константы распределения  $I_{\lg k}$ , представляющих собой помноженное на 100 число углеродных атомов в молекуле такого гипотетического  $n$ -алкана, у которого одинаковое с исследуемым веществом значение  $\lg K_c$ .

2. Вместо коэффициента  $j$  в уравнении (1) для определения групповой принадлежности используют разность индексов удерживания и индексов логарифма константы распределения

$$\Delta_{I, \lg K} = I_i^T - I_{\lg K_i}. \quad (5)$$

Индексы удерживания  $I_i^T$  и индексы логарифма константы распределения  $I_{\lg K_i}$  в уравнении (5) представлены в одном масштабе измерения, поэтому исключается неопределенность определения коэффициента  $k$  в уравнении (1) для последовательных гомологов различных классов органических соединений.

3. Индексы молекулярной массы  $J_{M_i}$  и температуры кипения  $J_{T_i}$  неизвестных компонентов смеси определяют по уравнениям

$$J_M = \frac{I_i^T}{100} - a_M \cdot \Delta_{I, \lg K}, \quad (6)$$

$$J_T = \frac{I_i^T}{100} - a_T \cdot \Delta_{I, \lg K}, \quad (7)$$

где  $a_M$  и  $a_T$  — поправочные коэффициенты для исследуемого гомологического ряда или класса органических соединений.

В известном способе с использованием экспериментальных данных строили зависимости логарифма константы распределения для всех исследуемых сорбатов от числа углеродных атомов в молекулах их гомологов по уравнению (1) и определяли коэффициент  $j$ , взятый с обратным знаком, который характеризует групповую принадлежность сорбатов.

Если величина  $j$ -фактора изменяется от  $-0,5$  до  $+0,15$ , то для определения индекса молекулярной массы использовали следующее корреляционное уравнение:

$$J_{M_i} = \frac{I_i^T}{100}. \quad (8)$$

При  $j > 0,15$

$$J_{M_i} = \frac{I_i^T}{100} - 1, \quad (9)$$

где  $I_i^T$  — индекс удерживания  $i$ -го компонента неполярной фазой, определяемый по уравнению (3).

При  $j$ -факторе, изменяющемся от  $-0,5$  до  $+0,75$ , для определения индекса температуры кипения использовали уравнение

$$J_{T_i} = \frac{I_i^T}{100} - 0,7 \left| \lg \frac{I_i^T}{100 \cdot J_{M_i}} \right| \cdot J_{M_i}. \quad (10)$$

При  $j > 0,75$

$$J_{T_i} = \frac{I_i^T}{100} + 0,7 \left| \lg \frac{I_i^T}{100 \cdot J_{M_i}} \right| \cdot J_{M_i}. \quad (11)$$

Молекулярную массу рассчитывали по уравнению для  $n$ -алканов

$$M_i = 14 \cdot J_{M_i} + 2. \quad (12)$$

Температуру кипения в ( $K$ ) определяли по уравнению для  $n$ -алканов в известном способе

$$\lg T_{bi} = 0,5836 \lg J_{T_{b,i}} - 0,0034 J_{T_{b,i}} + 2,1005. \quad (13)$$

Температуру кипения в ( $^{\circ}C$ ) определяли по уравнению для  $n$ -алканов в предлагаемом способе

$$\lg T_{bi} = 2,2298 \lg J_{T_i} - 0,041 J_{T_i} + 0,4195. \quad (14)$$

Оценку правильности определения  $M_i$  и  $T_{bi}$  проводили с использованием справочных данных для исследуемых компонентов

$$\delta_M = \frac{M_i - M_{cnp}}{M_{cnp}} \cdot 100, \quad (15)$$

$$\delta_T = \frac{T_{bi} - T_{bcnp}}{T_{bcnp}} \cdot 100, \quad (16)$$

$$\sum \delta_{M,T} = \delta_M + \delta_T. \quad (17)$$

## Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 приведены типовые хроматограммы модельной смеси в гексановом слое на неполярной и полярной колонках соответственно.

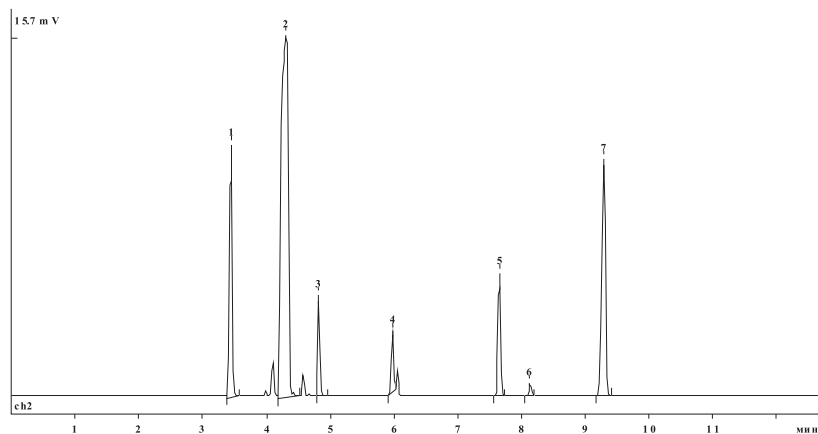


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси в гексановом слое на неполярной колонке: 1-ацетонитрил; 2-гексан; 3- $n$ -бутанол; 4-изопентанол; 5-бутилацетат; 6-гексаналь; 7-этилбензол

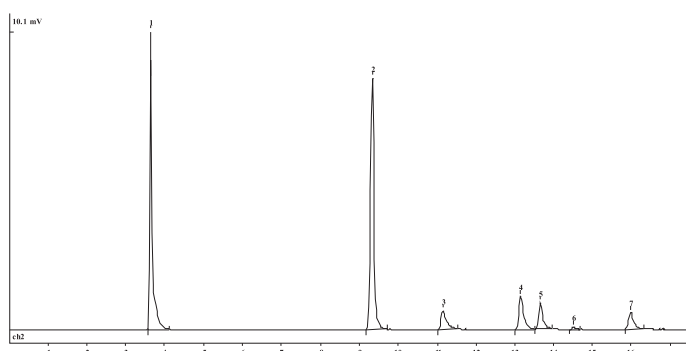


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси в гексановом слое на полярной колонке:  
 1-гексан; 2-ацетонитрил; 3-бутилацетат; 4-этилбензол; 5-*n*-бутанол; 6-гексаналь;  
 7-изопентанол

В табл. 1 приведены результаты определения хромато-распределительных характеристик компонентов модельной смеси.

Разность индексов удерживания на полярной и неполярной колонках ( $\Delta I_{1,2}$ ), приведенная в табл. 1, является дополнительной информацией для идентификации компонентов, подтверждающая правильность качественного анализа хромато-распределительным методом.

Таблица 1

**Результаты определения хромато-распределительных характеристик компонентов модельной смеси**

№ п/п	Компоненты	Экспериментальные данные						
		$I_{i(1)}^T$	$I_{i(2)}^T$	$\Delta I_{1,2}$	$\Delta I_{lg K}$	$j$	$a_M$	$a_T$
1	<i>n</i> -бутанол	634	1069	435	17,65	1,504	0,07	-0,07
2	изопентанол	717	1093	376	14,16	1,207	0,07	-0,04
3	бутилацетат	793	1055	262	12,20	1,040	-0,02	-0,01
4	гексаналь	811	1164	353	14,62	1,224	0,07	0,01
5	этилбензол	850	1124	274	9,59	0,820	0,11	0,02

По результатам газохроматографического эксперимента рассчитывали молекулярные массы и температуры кипения компонентов модельной смеси известным и предлагаемым способами, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Определение молекулярной массы и температуры кипения модельной смеси известным и предлагаемым способами**

№ п/п	Компоненты	Известный способ				Предлагаемый способ			
		$J_M$	$M_i$	$J_T$	$T_{bi}$	$J_M$	$M_i$	$J_T$	$T_{bi}$
1	<i>n</i> -бутанол	5,340	76,8	6,617	87,5	5,105	73,5	7,576	117,4
2	изопентанол	6,170	88,6	7,452	111,2	6,108	88,5	7,736	121,3
3	бутилацетат	6,930	99,0	8,214	130,9	8,174	116,4	8,052	128,6
4	гексаналь	7,110	101,5	8,394	135,3	7,087	101,2	7,964	126,5
5	этилбензол	7,500	107,0	8,785	145,2	7,450	106,2	8,308	134,6

Индекс молекулярной массы ( $J_M$ ) в известном способе рассчитывали по уравнениям (8) и (9), а в предлагаемом способе по уравнению (6). Индекс температуры

кипения ( $J_T$ ) в известном способе рассчитывали по уравнениям (10) и (11), а в предлагаемом — по уравнению (7). Молекулярные массы в известном и предлагаемом способе рассчитывали по уравнению (12); температуры кипения компонентов модельной смеси известным способом рассчитывали по уравнению (13), а предлагаемым способом по уравнению (14).

В табл. 3 представлены справочные данные компонентов модельной смеси и правильность определения молекулярной массы и температуры кипения известным и предлагаемым способами.

Таблица 3

**Сравнение правильности определения молекулярной массы и температуры кипения компонентов модельной смеси известным и предлагаемым способами**

№ п/п	Справочные данные		Правильность определения			
			Известный способ		Предлагаемый способ	
	$M_{i,спр.}$	$T_{bi,спр.}$	$\delta_M, \%$	$\delta_T, \%$	$\delta_M, \%$	$\delta_T, \%$
1	74,1	117,2	3,6	25,7	0,9	0,2
2	88,2	119,2	0,5	6,7	0,4	1,8
3	116,2	126,3	14,8	3,6	0,2	1,8
4	100,2	128,0	1,4	5,7	1,0	1,2
5	106,2	136,2	0,8	6,6	0,1	1,2

Правильность определения молекулярной массы и температуры кипения известным и предлагаемым способами рассчитывали по уравнениям (15) и (16).

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, предлагаемый способ обеспечивает определение молекулярной массы и температуры кипения с большей точностью, чем известный способ. Так, наибольшая погрешность определения молекулярной массы предлагаемым способом составила для гексаналя только  $\delta_M = 1,0 \%$ , в то время как для известного способа правильность определения молекулярной массы достигла  $14,8 \%$  для бутилацетата.

Максимальная погрешность определения температуры кипения известным способом составила  $\delta_T = 25,7 \%$  для *n*-бутанола, в то время как в предлагаемом способе максимальная погрешность  $\delta_T$  не превышает  $1,8 \%$ .

Предложенный способ определения молекулярной массы и температуры кипения был использован в качестве дополнительной информации для идентификации летучих компонентов на примере анализа головной фракции яблочного спирта для производства кальвадоса.

Кальвадос — это крепкий алкогольный напиток типа бренди, производимый на лучших землях французской провинции Нормандии и приготавливаемый путем выдержки яблочного спирта в дубовых бочках.

На рис. 3 приведена типовая хроматограмма исследуемого яблочного спирта для производства кальвадоса. На хроматограмме зарегистрировано 7 неизвестных компонентов кальвадоса, характеризующих свойства данного продукта, и один большой пик, соответствующий этанолу.

Для идентификации летучих компонентов яблочного спирта создан справочный банк некоторых классов органических соединений, которые могут присутствовать в исследуемом продукте.

В табл. 4 представлен фрагмент справочного банка, включающий индексы удерживания на полярной и неполярной колонках, разность индексов удержива-

ния и индексов логарифма константы распределения и поправочные коэффициенты  $a_M$  и  $a_T$  для определения индексов молекулярной массы и индексов температуры кипения с рассчитанными значениями доверительного интервала измерений.

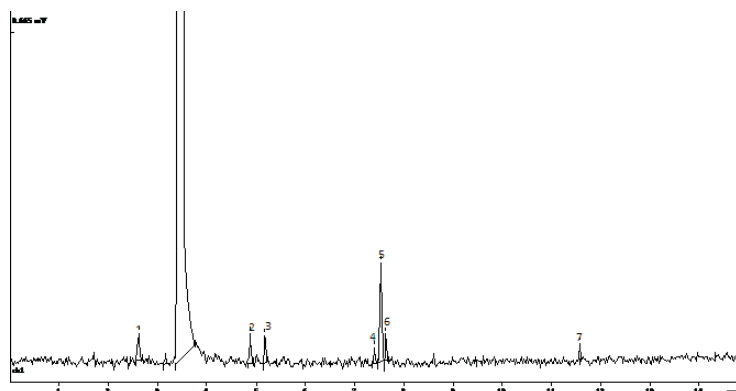


Рис. 3. Типовая хроматограмма пробы головной фракции яблочного спирта для производства кальвадоса. Число компонентов, зарегистрированных на хроматограмме — 7.

Таблица 4

**Фрагмент справочного банка некоторых классов органических соединений**

Классы соединений	$I_{i(1)}^T$	$I_{i(2)}^T$	$\Delta I_{1,2}$	$\Delta_{I,lg K}$	$a_M$	$a_T$
<b>Спирты:</b>						
<i>n</i> -пропанол	563 ± 7	996 ± 6	433 ± 9	18,88 ± 0,02	0,08 ± 0,02	-0,05 ± 0,02
<i>n</i> -бутанол	649 ± 9	1084 ± 7	435 ± 11	17,80 ± 0,79		
<i>n</i> -пентанол	766 ± 8	1205 ± 6	439 ± 10	17,95 ± 0,79		
<i>n</i> -гексанол	866 ± 8	1307 ± 5	441 ± 9	18,04 ± 0,79		
<i>n</i> -гептанол	966 ± 7	1310 ± 6	444 ± 9	17,79 ± 0,79		
			438 ± 11	18,10 ± 0,79		
<b>Изо-спирты:</b>						
изопропанол	536 ± 8	919 ± 6	383 ± 10	15,20 ± 0,26	0,06 ± 0,02	-0,06 ± 0,02
изобутанол	607 ± 3	1001 ± 5	394 ± 6	14,77 ± 0,26		
изопентанол	739 ± 9	1105 ± 3	376 ± 10	14,85 ± 0,26		
			384 ± 10	14,90 ± 0,26		
<b>Эфиры:</b>						
этилформиат	548 ± 6	863 ± 5	315 ± 8	14,07 ± 1,16	-0,02 ± 0,04	-0,01 ± 0,02
изопропилацетат	640 ± 5	881 ± 4	241 ± 6	11,92 ± 1,16		
бутилацетат	791 ± 9	1053 ± 3	262 ± 10	12,75 ± 1,16		
			272 ± 10	12,90 ± 1,16		
<b>Альдегиды и кетоны:</b>						
Ацетон	524 ± 5	855 ± 4	331 ± 6	15,30 ± 0,61	0,07 ± 0,02	0,01 ± 0,05
Метилэтилкетон	583 ± 5	881 ± 4	298 ± 6	14,08 ± 0,61		
Гексаналь	815 ± 8	1111 ± 3	296 ± 9	14,07 ± 0,61		
			308 ± 9	14,70 ± 0,61		



В табл. 5 приведены результаты определения хромато-распределительных характеристик компонентов яблочного спирта, включая молекулярную массу и температуру кипения неизвестных компонентов.

Таблица 5

**Результаты определения хромато-распределительных характеристик компонентов яблочного спирта**

№ п/п	Экспериментальные данные					
	$I_{i(1)}^T$	$\Delta_{I,lg K}$	$a_M$	$a_T$	$M_i$	$T_{b,i}$
1	568	18,1	0,08	-0,05	60,5	93,2
2	646	12,9	-0,02	-0,01	96,0	94,5
3	685	12,9	-0,02	-0,01	101,5	105,5
4	703	14,9	0,06	-0,06	87,9	125,6
5	811	12,9	-0,02	-0,01	119,2	133,0
6	816	14,7	0,07	0,01	101,8	127,3
7	1175	12,9	-0,02	-0,01	170,0	213,3

Индексы удерживания на неполярной колонке ( $I_{i(1)}^T$ ) рассчитывали по уравнению (3).

Молекулярные массы рассчитывали по уравнению (12); температуры кипения компонентов яблочного спирта рассчитывали по уравнению (14).

Суммарную правильность определения молекулярной массы и температуры кипения исследуемых компонентов рассчитывали по уравнению (17).

В табл. 6 приведены справочные данные претендентов для идентификации компонентов головной фракции яблочного спирта для производства кальвадоса.

Таблица 6

**Справочные данные претендентов для идентификации компонентов яблочного спирта и сравнение правильности экспериментального определения молекулярной массы и температуры кипения**

№ п/п	Справочные данные претендентов						$\sum \delta_{M,T}$ %
	Претенденты	$I_{i(1)}^T$	$M_i$	$T_{bi}$	$\delta_M, \%$	$\delta_T, \%$	
1	<i>n</i> -пропанол	563	60,1	97,2	0,7	4,1	4,8
	изопропилформиат	567	88,1	67,5	31,3	38,0	69,3
	диэтиловый эфир	572	74,1	34,5	18,4	170,3	188,7
2	изопропилацетат	640	102,1	89,0	6,0	6,1	12,1
	изобутанол	639	74,1	108,5	29,5	10,9	40,4
	2-метил-2-бутанол	644	88,2	101,8	8,1	7,1	15,2
3	этилбутиловый эфир	684	102,2	91,4	0,7	13,2	13,9
	диэтилкетон	681	86,0	102,0	2,3	2,5	15,5
	изобутилформиат	685	102,1	98,2	0,6	6,2	7,8
	метилпропилкетон	685	86,1	101,7	2,4	12,6	15,0
	метилизобутират	676	102,2	102,3	0,7	10,7	11,4
4	изопентанол	709	88,2	119,2	2,3	3,4	5,7
	метилбутират	699	102,2	102,3	16,8	20,1	36,9
	метилметакрилат	699	100,0	101,0	14,4	22,3	36,7
	этилпропионат	700	102,2	99,1	16,9	13,9	30,8
	пропилацетат	783	102,1	101,6	16,8	20,5	37,3

Окончание табл. 6

№ п/п	Справочные данные претендентов						$\sum \delta_{M,T}$ %
	Претенденты	$I_{i(1)}^T$	$M_i$	$T_{bi}$	$\delta_M, \%$	$\delta_T, \%$	
5	бутилацетат	804	116,2	126,3	2,6	5,3	7,9
	2,3-пентадиол	810	104,1	187,5	10,7	30,9	41,6
	циклопентанол	813	86,0	140,0	26,4	15,2	41,4
6	гексаналь	798	100,2	128,0	1,6	0,6	2,2
	изогексанол	810	102,2	137,5	4,5	14,1	18,6
	бутилметилкетон	787	100,2	127,2	1,6	4,8	6,4
7	гексилбутират	1176	172,3	207,9	1,3	2,6	3,9
	метилоктилкетон	1176	156,3	211,0	5,6	2,1	7,7
	деканон	1193	156,3	211,0	5,7	2,0	7,7

Количество претендентов выбирали по справочным данным об индексах удерживания, отличающихся на  $\pm 10$  единиц индекса от экспериментальных, представленных в табл. 5.

Справочные значения молекулярной массы и температуры кипения сравнивались с экспериментальными значениями по величине  $\sum \delta_{M,T}$ . Дальнейшая идентификация сводилась к минимизации этой погрешности.

В табл. 7 представлены результаты качественного анализа летучих компонентов яблочного спирта для производства кальвадоса.

Таблица 7

**Результаты качественного анализа летучих компонентов яблочного спирта**

№ п/п	Идентифицируемый компонент	$\sum \delta_{M,T}, \%$
1	<i>n</i> -пропанол	4,8
2	изопропилацетат	12,1
3	изобутилформиат	7,8
4	изопентанол	5,7
5	бутилацетат	7,9
6	гексаналь	2,2
7	гексилбутират	3,9

Использование предлагаемого способа определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов смеси хромато-распределительным методом позволяет:

1. Значительно повысить точность определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов анализируемой смеси.
2. Повысить достоверность качественного газохроматографического анализа за счет дополнительной информации об аналитах в виде молекулярной массы и температуры кипения.

## Литература

[1] Газохроматографический анализ смесей, содержащих неизвестные компоненты / Ю.И. Арутюнов [и др.] // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. 2005. № 5(39). С. 137–167.

- [2] Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. Газохроматографический анализ смесей, содержащих неизвестные компоненты. Определение температуры кипения // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 578–589.
- [3] Способ определения мольных коэффициентов чувствительности детекторов по теплопроводности и ионизации пламени. Патент РФ № 2137123 от 10.09.1999 г. / Ю.И. Арутюнов [и др.] // Бюл. изобр. 1999. № 25.
- [4] Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Газохроматографический анализ смесей, содержащих неизвестные компоненты. Определение молекулярной массы // Журн. аналит. химии, 2004. Т. 59. № 4. С. 1–9.
- [5] Хроматографический способ определения молекулярной массы. Патент РФ № 2145709 от 20 февраля 2000 г. / Ю.И. Арутюнов [и др.] // Бюл. изобр. 2000. № 5.
- [6] Применение хромато-распределительного метода для определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов смеси / Ю.И. Арутюнов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 4. С. 502–510.
- [7] Зенкевич И.Г., Васильев А.В. Сравнительная оценка информативности дополнительных данных при газохроматографической идентификации. Новые возможности использования коэффициентов распределения в системе "гексан-ацетонитрил" // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 473–486.

## References

- [1] Gas chromatographic analysis of mixtures containing unknown components / Yu.I. Arutyunov [et al.] // Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvenno-nauchnaya seriya. Samara: Izdatelstvo "Samarskiy universitet". 2005. № 5(39). P. 137–167.
- [2] Arutyunov Yu.I. Kudryashov S.Yu., Onuchak L.A. Gas chromatographic analysis of mixtures containing unknown components. Determination of boiling temperature // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2005. V. 5. № 4. P. 578–589.
- [3] Method of determination of molar coefficients of sensitivity of detectors on heat conductivity and flame ionization. Patent of the Russian Federation № 2137123 from 10.09.1999 / Yu.I. Arutyunov [et al.] // Bulletin of inventions. 1999. № 25.
- [4] Arutyunov Yu.I., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu. Gas chromatographic analysis of mixtures containing unknown components. Determination of molecular weight // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2004. V. 59. № 4. P. 1–9.
- [5] Chromatographic way of determination of molecular weight. Patent of RF No. 2145709 from February 20, 2000 / Yu.I. Arutyunov [et al.] // Bulletin of inventions. № 5. 2000.
- [6] Use of chromate — distributive method for the determination of molecular weight and temperature of boiling of unknown components of mixture / Yu.I. Arutyunov [et al.] // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2011. V. 11. № 4. P. 502–510.
- [7] Zenkevich I.G., Vasilyev A.V. Comparative assessment of informational content of additional data at gas chromatographic identification. New possibilities of use of coefficients of distribution in the system of geksan-acetonitrile // Zhurnal analiticheskoy khimii. 1993. V. 48. № 3. P. 473–486.

Поступила в редакцию 1/XI/2013;  
в окончательном варианте — 1/XI/2013.

**DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT  
AND BOILING TEMPERATURE OF UNKNOWN  
COMPONENTS OF A MIXTURE BY MEANS  
OF CHROMATE-DISTRIBUTIVE METHOD**

© 2014 Yu.I. Arutyunov, L.A. Onuchak, V.V. Vavrushko, I.Yu. Mikhailov<sup>2</sup>

New technique, allowing to increase the accuracy of determination of molecular weight and boiling temperature of unknown components of analyzing mixture, in comparison with our work described in the journal "Sorption and Chromatographic Processes" 2011, № 4. and based on information on sizes of indexes of retention of Van den Dool and Krats and indexes of the logarithm of constant of distribution in the system "hexane — acetonitrile" is suggested.

**Key words:** gas chromatography, temperature programming, retention indexes, chromate-distributive method, molecular weight, boiling temperature, identification.

Paper received 1/XI/2013.

Paper accepted 1/XI/2013.

---

<sup>2</sup>Arutyunov Yury Ivanovich, Onuchak Lyudmila Artemovna ([onuchak@ssu.samara.ru](mailto:onuchak@ssu.samara.ru)), Vavrushko Valeriya Viktorovna ([val\\_princess@mail.ru](mailto:val_princess@mail.ru)), Mikhailov Ivan Yur'evich ([iwan.johny333@mail.ru](mailto:iwan.johny333@mail.ru)), the Dept. of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.