

нем удерживания n-алканов, значения индексов удерживания которых приняты равными числу углеродных атомов, умноженному на 100. При расчёте индекса Ковача желательнее подобрать алканы так, чтобы идентифицируемое соединение элюировалось между ними.

Значения относительных времен удерживания и индексов Ковача различных веществ, в том числе углеводов, на многих типичных неподвижных фазах приведены в справочной литературе. Сопоставляя относительные характеристики удерживания компонентов смеси с литературными данными, проводят идентификацию. При наличии предполагаемого вещества в чистом виде некоторое количество его добавляют к анализируемой смеси и наблюдают за изменением высоты и формы пика. Если пик принадлежит добавляемому соединению, то его высота должна увеличиться, а ширина на половине высоты остаться неизменной. Для повышения достоверности идентификации аналогичный приём повторяют, используя колонку с другой неподвижной фазой, отличающейся по полярности от первой.

При отсутствии эталонов или эталонных смесей для идентификации можно использовать линейные зависимости между величинами $\lg V_g$ (или индексов удерживания) и такими характеристиками анализируемых веществ, как число углеродных атомов в молекуле, температура кипения, логарифм давления насыщенного пара. Эти зависимости, как правило, достаточно хорошо выполняются для соединений одного гомологического ряда.

Для идентификации сложных смесей, нестабильных веществ, практически нелетучих высокомолекулярных соединений часто используют аналитическую реакционную газовую хроматографию — вариант, в котором хроматографический и химический анализы сочетаются в единой хроматографической схеме. Задача метода состоит в том, чтобы в результате химических реакций получить новую смесь, компоненты которой разделяются или идентифицируются лучше, чем компоненты исходной смеси. Широкое

применение при этом находит метод вычитания, при котором проводят два хроматографических анализа — исходной смеси до и после поглощения определенной группы компонентов. Таким способом можно, например, устанавливать наличие во фракциях непредельных углеводородов, селективно поглощая их в реакторе с силикагелем, обработанным серной кислотой. При реакционной газовой хроматографии используются также реакции гидрирования, дегидрирования, этерификации (для анализа карбоновых кислот в виде эфиров), пиролиза высокомолекулярных соединений.

Широко применяется и хромато-масс-спектрометрия — хроматографическое разделение смеси и идентификация компонентов по масс-спектрам.

В ряде случаев индивидуальные компоненты выделяют препаративной хроматографией и идентифицируют спектральными или другими независимыми методами.

Идентификация отдельных групп соединений возможна с помощью специальных детекторов, имеющих повышенную чувствительность к данным соединениям. Так, кулонометрический детектор, действие которого основано на титровании продуктов сгорания элюата электролитическим бромом, может использоваться для анализа серосодержащих соединений. Электронозахватный детектор имеет высокую чувствительность к фосфоргалогенсодержащим соединениям, обладающим большим сродством к электрону.

Хроматографические методы позволяют проводить не только идентификацию, но и количественный анализ. Состав смеси можно рассчитать по площадям пиков, которые определяют при помощи интеграторов, планиметров, взвешиванием вырезанных пиков или рассчитывают как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. При узких или не полностью разделяющихся пиках меньшую погрешность при расчете состава даёт использование вместо площадей пиков пропорциональных им значений произведений высот пиков на время или удельный