

УДК 543.544.45:547.31

Анне ОРАВ*, Сильвия РАНГ*

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ *n*-АЛКЕНОВ И *n*-АЛКИНОВ НА СИЛЬБОРЕ-1

В литературе, где рассмотрены различные аспекты капиллярной газовой хроматографии с сильбором-1 [1], нет весьма важных для анализа нефтепродуктов данных по удерживанию и разделению на нем высших (>C₇) этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Этот союзного производства карборанполиметилфенилсилоксан является высокотемпературной (до 400 °С) неподвижной жидкой фазой (НЖФ) средней полярности (по константам Мак-Рейнольдса), которая может служить универсальным дешевым заменителем труднодоступных импортных силиконовых фаз [1].

В связи с этим исследование сильбора-1 как НЖФ при разделении высококипящих соединений представляет определенный научный и практический интерес. В настоящей работе на основании измеренных индексов удерживания (*I*) алкенов и *n*-алкинов C₈—C₁₄ на сильборе-1 изучены зависимости газохроматографических характеристик от строения сорбатов и установлены корреляционные соотношения для идентификации изомеров по параметрам удерживания.

Экспериментальная часть

Условия газохроматографического анализа на приборе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой 50 м × 0,25 мм из нержавеющей стали:

температура, °С	
колонки	70—140 через 10°-ные интервалы
испарителя	200—300
давление газа-носителя	
(He) на входе, кг/см ²	1,0—1,8
линейная скорость He, м/с	0,10—0,25
деление газовых потоков на входе в колонку	около 1:150
число теоретических тарелок	
колонки по 1-тетрадеценоу при 150 °С, ТТ	110 000
емкостный фактор (κ) для 1-тетрадецена при 150 °С	1,40
Константы Мак-Рейнольдса:	
для бензола	1,34
для нитропропана	2,78

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

Таблица 1

Индексы удерживания при 110 °С (I_{110°), коэффициенты A и B уравнения (1), величины s_0 и $10(\delta I/\delta T)$ для n -алкенов C_8-C_{14}

Углеводород	I_{110°	A	B	s_0	$10(\delta I/\delta T)$
1-Октен	807,9	804,6	1267,8	0,12	-0,10
транс-2-Октен	824,4	821,1	1267,8	0,07	-0,10
цис-2-Октен	838,0	852,6	-5588,6	0,04	0,45
транс-3-Октен	814,8	806,7	3104,8	0,10	-0,25
цис-3-Октен	821,5	836,2	-5614,5	0,09	0,45
транс-4-Октен	812,0	818,4	-2432,1	0,23	0,30
цис-4-Октен	821,0	835,6	-5588,6	0,06	0,45
1-Нонен	909,3	917,5	-3130,7	0,06	0,25
транс-2-Нонен	923,6	920,4	1241,9	0,12	-0,10
цис-2-Нонен	937,1	955,0	-6856,4	0,05	0,55
транс-3-Нонен	915,3	917,0	-646,8	0,09	0,05
цис-3-Нонен	920,5	940,0	-7451,5	0,07	0,50
транс-4-Нонен	911,6	916,5	-1888,8	0,05	0,15
цис-4-Нонен	918,1	932,8	-5640,4	0,14	0,45
1-Децен	1008,7	1010,4	-672,7	0,15	0,07
транс-2-Децен	1024,8	1031,4	-2509,7	0,07	0,20
цис-2-Децен	1037,5	1060,2	-8719,3	0,02	0,70
транс-3-Децен	1014,7	1021,3	-2509,7	0,10	0,30
цис-3-Децен	1019,0	1038,5	-7177,4	0,02	0,60
транс-4-Децен	1010,6	1017,3	-2535,6	0,17	0,30
цис-4-Децен	1017,0	1044,6	-10582,2	0,10	0,80
транс-5-Децен	1011,4	1016,3	-1888,8	0,08	0,15
цис-5-Децен	1015,3	1043,1	-10633,9	0,10	0,83
1-Ундецен	1109,1	1115,0	-2258,8	0,08	0,17
транс-2-Ундецен	1123,9	1117,9	2304,5	0,15	-0,12
цис-2-Ундецен	1136,9	1152,4	-5962,5	0,09	0,47
транс-3-Ундецен	1113,7	1107,0	2569,7	0,10	-0,17
цис-3-Ундецен	1117,9	1130,9	-5002,3	0,08	0,37
транс-4-Ундецен	1109,5	1117,2	-2963,0	0,09	0,23
цис-4-Ундецен	1114,0	1138,5	-9327,9	0,11	0,67
транс-5-Ундецен	1110,1	1121,3	-4316,4	0,09	0,33
цис-5-Ундецен	1112,2	1139,6	-10461,8	0,19	0,73
1-Додецен	1209,2	1215,6	-2455,5	0,22	0,33
транс-2-Додецен	1224,2	1228,9	-1864,5	0,18	0,13
цис-2-Додецен	1236,6	1261,6	-9597,6	0,22	0,70
транс-3-Додецен	1213,6	1211,9	560,4	0,13	-0,07
цис-3-Додецен	1217,3	1238,9	-8293,4	0,13	0,60
транс-4-Додецен	1208,7	1209,7	-285,3	0,18	0,07
цис-4-Додецен	1212,9	1234,5	-8273,1	0,10	0,60
транс-5-Додецен	1208,5	1220,8	-4758,0	0,14	0,33
цис-5-Додецен	1208,9	1228,8	-7570,1	0,15	0,57
транс-6-Додецен	1208,2	1217,2	-3423,3	0,12	0,27
цис-6-Додецен	1209,2	1235,6	-10137,5	0,07	0,70
1-Тридецен	1309,4	1306,7	1052,5	0,06	-0,07
транс-2-Тридецен	1324,1	1320,6	1290,3	0,17	-0,05
цис-2-Тридецен	1336,6	1370,8	-13220,2	0,15	0,90
транс-3-Тридецен	1312,8	1306,5	2533,4	0,23	-0,12
цис-3-Тридецен	1316,8	1336,0	-7308,8	0,17	0,55
транс-4-Тридецен	1307,9	1314,2	-2332,0	0,22	0,20
цис-4-Тридецен	1312,3	1341,7	-11295,4	0,19	0,73
транс-5-Тридецен	1307,3	1319,2	-4548,2	0,19	0,35
цис-5-Тридецен	1307,2	1327,8	-7780,4	0,46	0,65
транс-6-Тридецен	1306,5	1323,1	-6292,9	0,27	0,48
цис-6-Тридецен	1306,3	1336,8	-11724,1	0,27	0,88
1-Тетрадецен	1409,8	1399,8	3821,5	0,09	-0,25
транс-2-Тетрадецен	1424,5	1414,2	3901,1	0,14	-0,25
цис-2-Тетрадецен	1437,1	1445,1	-3065,2	0,19	0,30
транс-3-Тетрадецен	1413,4	1405,4	3065,2	0,05	-0,20
цис-3-Тетрадецен	1416,7	1436,9	-7762,4	0,13	0,50
транс-4-Тетрадецен	1407,9	1413,8	-2269,0	0,11	0,15

Таблица 1 (продолжение)

Углеводород	I_{110°	A	B	s_0	$10(\delta I/\delta T)$
цис-4-Тетрадецен	1412,0	1437,8	—9991,6	0,33	0,65
транс-5-Тетрадецен	1406,8	1416,8	—3835,3	0,10	0,25
цис-5-Тетрадецен	1406,5	1440,8	—13176,2	0,11	0,85
транс-6-Тетрадецен	1405,0	1415,0	—3861,3	0,05	0,25
цис-6-Тетрадецен	1403,9	1446,1	—16201,6	0,12	1,05
транс-7-Тетрадецен	1404,6	1428,6	—9235,3	0,18	0,60
цис-7-Тетрадецен	1401,6	1453,7	—20023,1	0,38	0,80

Таблица 2

Индексы удерживания при 110 °С (I_{110°), коэффициенты A и B уравнения (1), величины s_0 и $10(\delta I/\delta T)$ для n -алкинов $C_8—C_{14}$

Углеводород	I_{110°	A	B	s_0	$10(\delta I/\delta T)$
1-Октин	876,0	869,1	2632,2	0,12	—0,20
2-Октин	945,3	945,3	0,0	0,06	0,00
3-Октин	915,7	901,8	5322,2	0,22	—0,40
4-Октин	908,8	924,5	—6016,4	0,48	0,30
1-Нонин	976,4	971,2	1995,8	0,04	—0,15
2-Нонин	1045,1	1053,7	—3297,5	0,03	0,25
3-Нонин	1015,7	1002,0	5264,4	0,08	—0,40
4-Нонин	1007,9	999,3	3268,5	0,04	—0,25
1-Децин	1077,1	1079,9	—1079,1	0,14	0,10
2-Децин	1146,0	1161,0	—5770,5	0,17	0,43
3-Децин	1114,8	1104,7	3895,8	0,13	—0,27
4-Децин	1106,8	1103,3	1344,3	0,06	—0,10
5-Децин	1106,5	1102,9	1371,7	0,13	—0,10
1-Ундецин	1177,3	1183,1	—2272,0	0,15	0,13
2-Ундецин	1246,2	1273,6	—10636,8	0,34	0,73
3-Ундецин	1214,5	1206,9	2822,2	0,17	—0,20
4-Ундецин	1205,4	1208,7	—1334,7	0,17	0,07
5-Ундецин	1204,5	1207,7	—1304,1	0,10	0,07
1-Додецин	1277,6	1283,1	—2139,0	0,12	0,17
2-Додецин	1346,3	1370,0	—9167,0	0,24	0,67
3-Додецин	1314,1	1307,7	2399,3	0,10	—0,13
4-Додецин	1304,0	1308,4	—1618,4	0,25	0,13
5-Додецин	1301,5	1328,1	—10219,6	0,25	0,73
6-Додецин	1301,1	1323,6	—8635,1	0,28	0,57
1-Тридецин	1377,6	1384,2	—2555,4	0,10	0,17
2-Тридецин	1446,1	1461,0	—5799,8	0,34	0,50
3-Тридецин	1413,2	1414,4	—501,1	0,28	0,00
4-Тридецин	1403,2	1410,0	—2680,7	0,16	0,17
5-Тридецин	1400,8	1404,7	—1515,7	0,42	0,20
6-Тридецин	1398,7	1421,3	—8668,4	0,36	0,63
1-Тетрадецин	1477,4	1481,6	—1624,9	0,06	0,10
2-Тетрадецин	1544,9	1576,6	—12120,7	0,04	0,75
3-Тетрадецин	1513,1	1519,4	—2415,4	0,08	0,15
4-Тетрадецин	1501,9	1512,5	—4040,2	0,09	0,25
5-Тетрадецин	1495,1	1550,7	—21299,0	0,49	1,27
6-Тетрадецин	1494,9	1545,4	—19366,7	0,25	1,20
7-Тетрадецин	1494,1	1530,2	—13833,4	0,20	0,85

Сильбор-1 наносили на внутреннюю стенку капилляра динамическим методом [2] с использованием 4,2%-ного раствора в хлороформе. Характеристика колонки в течение исследования (9 мес.) не изменялась. Методика расчета мертвого объема колонки и индексов удерживания описана в [3]. Воспроизводимость измерений, рассчитанная как стандартное отклонение по не менее чем пяти измерениям при каждой температуре, составляла $\pm 0,5$ единиц индекса удерживания (е. и.).

Экспериментальные значения I обрабатывали по уравнениям:

$$I = A + B/T, \quad (1)$$

$$I = a + bn, \quad (2)$$

где T — температура колонки, К; n — число углеродных атомов в молекуле сорбата. Коэффициенты A , B , a и b рассчитывали методом наименьших квадратов на микрокалькуляторе «Электроника БЗ-34». Расхождения между экспериментальными ($I_{\text{э}}$) и рассчитанными ($I_{\text{р}}$) по этим уравнениям величинами I характеризуются значениями s_0

($s_0 = \sqrt{(I_{\text{э}} - I_{\text{р}})^2 / (z - 1)}$, где z — число измерений), они не превышают 0,5 е. и., т. е. лежат в пределах погрешности экспериментального измерения индексов удерживания.

Инкременты I рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} H &= I(\text{н-алкен или н-алкин}) - I(\text{н-алкан}), \\ \delta I_{\text{ц, т}} &= I(\text{цис-алкен}) - I(\text{транс-алкен}), \\ \delta I_{\text{mbi}} &= I - I^{\text{CH}_3} - (n - 3) I^{\text{CH}_2} \quad (\text{терминальные изомеры}), \\ \delta I_{\text{mbi}} &= I - 2 I^{\text{CH}_3} - (n - 4) I^{\text{CH}_2} \quad (\text{«внутренние» изомеры}), \\ I^{\text{CH}_3} &= I(\text{н-алкен или н-алкин}) - (n - 2) I^{\text{CH}_2/2}, \\ I^{\text{CH}_2} &= I_{n+1} - I_n, \\ \Delta I(\text{сильбор-1}) - (\text{OV-101}) &= I_{\text{сильбор-1}} - I_{\text{OV-101}}, \end{aligned}$$

где I^{CH_3} , I^{CH_2} — инкременты индекса удерживания метильной и метиленовой групп соответственно.

Результаты и их обсуждение

Изменение индексов удерживания n -алкенов и n -алкинов в зависимости от температуры и длины углеродной цепи (табл. 1 и 2). Индексы удерживания этих углеводородов изменяются с температурой незначительно — температурные инкременты $10(\delta I/\delta T)$ варьируются в пределах от $-0,4$ до $1,3$ е. и. Указанный диапазон мало отличается от полученных на OV-101 (от $-1,0$ до $1,1$ е. и.), OV-17 (от $-0,9$ до $0,8$ е. и.) и OV-225 (от $-0,2$ до $1,5$ е. и.) [4]. Для *цис*-изомеров n -алкенов величины $10(\delta I/\delta T)$ положительны и на $0,2$ — $0,8$ е. и. выше, чем у соответствующих *транс*-изомеров (рис. 1). Такая же тенденция наблюдалась на сквалане, полиэтиленгликоле и полифениловом эфире [4]. Среди позиционных изомеров n -алкенов с равным n и одинаковой геометрией молекулы более низкими значениями $10(\delta I/\delta T)$ обладают 1-, *транс*-2- и *транс*-3-алкены, а среди позиционных изомеров n -алкинов — 3-алкины (рис. 1).

Индексы удерживания линейно зависят от обратной величины температуры ($1/T$) согласно уравнению (1). Для большинства изомеров n -алкенов и n -алкинов характерны отрицательные значения коэффициента B — увеличение I с ростом T (табл. 1, 2). У некоторых 1-, *транс*-2-, *транс*-3-алкенов, 1- и 3-алкинов наблюдается противоположная тенденция, т. е. уменьшение I с ростом T .

Зависимость индексов удерживания от числа атомов углерода в молекуле сорбата в гомологических рядах изомеров достаточно хорошо описывается линейным уравнением (2). Величины коэффициента b (табл. 3), характеризующие вклад CH_2 -группы в индекс удерживания, изменяются в пределах 97—100 е.и. и уменьшаются по мере перемещения кратной связи к центру молекулы (т. е. картина та же, что и в случае сквалана, OV-101, OV-17, OV-225, полиэтиленгликоля [4]). Коэффициенты a (табл. 3), которые отражают специфическое взаимодействие между сорбатором-1 и ненасыщенными группами сорбата, зависят от положения и геометрии кратной связи.

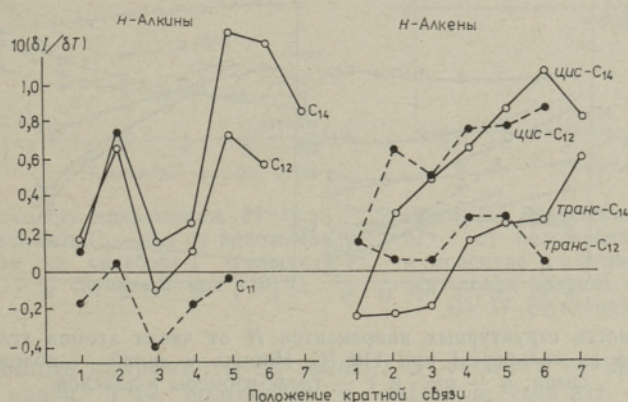


Рис. 1. Зависимость температурных инкрементов $10(\delta I/\delta T)$ от положения кратной связи в молекуле n -алкенов и n -алкинов C_{11} , C_{12} и C_{14} на сильборе-1 (сплошная кривая) и на OV-17 (пунктир).

Таблица 3

Коэффициенты a и b уравнения (2) и величины s_0 для гомологических рядов n -алкенов и n -алкинов на сильборе-1 при 110 °C

Гомологический ряд	a	b	s_0
1-Алкены	6,54	100,23	0,35
транс-2-Алкены	23,94	100,03	0,37
цис-2-Алкены	38,92	99,84	0,35
транс-3-Алкены	18,09	99,63	0,42
цис-3-Алкены	27,76	99,16	0,49
транс-4-Алкены	18,23	99,23	0,30
цис-4-Алкены	32,10	98,48	0,95
транс-5-Алкены	23,22	98,80	0,31
цис-5-Алкены	37,14	97,74	0,89
транс-6-Алкены	27,37	98,40	0,78
цис-6-Алкены	40,92	97,35	0,14
1-Алкины	74,27	100,25	0,29
2-Алкины	145,27	100,04	0,57
3-Алкины	119,75	99,52	0,21
4-Алкины	118,35	99,83	0,16
5-Алкины	133,48	97,35	1,10
6-Алкины	138,53	96,90	0,40

Структурные инкременты индексов удерживания. Гомоморфный фактор H отражает суммарное влияние кратной связи (пространственных и электронных факторов) на удерживание ненасыщенного углеводорода по сравнению с n -алканом. В гомологических рядах 2- и 3-изомеров, а также в ряду 1-алкинов величина H слабо зависит от n (рис. 2). Для изомеров с более близким к центру положением кратной связи удлинение углеродной цепи приводит к уменьшению значений H , которое усиливается по мере приближения кратной связи к центру молекулы. С помощью инкрементов H можно прогнозировать данные по удерживанию высших изомеров.

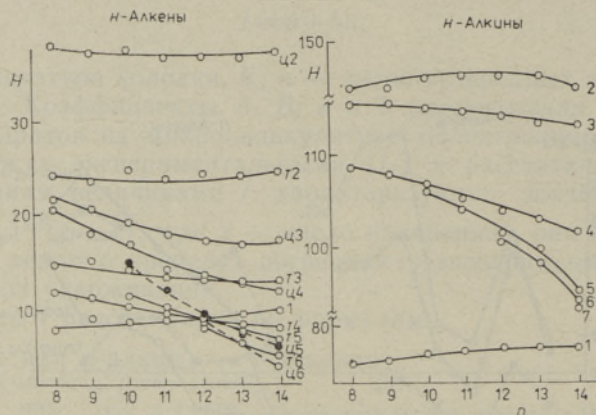


Рис. 2. Зависимость структурных инкрементов H от числа атомов углерода n -алкенов и n -алкинов на сильборе-1 при 110 °С. Номера у линий — положение кратной связи; ц — *цис*- и т — *транс*-изомеры n -алкенов.

Данные о вкладе ненасыщенных групп ($\text{CH}_2=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{CH}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$) молекулы сорбата в индекс удерживания, т. е. инкременты кратной связи δI^{mbi} , на сильборе-1 и OV-17 [5] мало различаются (рис. 3). Особенно сильное взаимодействие между ненасыщенной группой и НЖФ (наибольшие δI^{mbi}) характерно для более полярных 2-изомеров, причем инкременты δI^{mbi} выше для *цис*-изомеров n -алкенов по сравнению с соответствующими *транс*-изомерами. Для 6- и 7-тетрадеценов наблюдается инверсия — величины δI^{mbi} *транс*-изомера становятся более высокими, чем у соответствующего *цис*-изомера. Начиная с 3-изомеров инкременты δI^{mbi} мало зависят от положения кратной связи при ее перемещении к центру молекулы. Вклад ненасыщенной группы в индекс удерживания составляет 15–28% от всей ее величины.

На сильборе-1 величины I n -алкенов на 19–26 е.и. и n -алкинов на 64–84 е.и. выше, чем на OV-101 [4], вследствие более высокой полярности сильбора по сравнению с OV-101. Рост величин I характеризует вклад специфических сил взаимодействия между сорбатом и фенильно-карборановой группой в составе сильбора-1. Инкременты $\Delta I^{(\text{сильбор-1})-(\text{OV-101})}$ и $\Delta I^{(\text{OV-17})-(\text{OV-101})}$, обозначенные соответственно $\Delta I_{\text{сил}}$ и $\Delta I_{\text{OV-17}}$, практически совпадают:

	$\Delta I_{\text{сил}}$	$\Delta I_{\text{OV-17}}$		$\Delta I_{\text{сил}}$	$\Delta I_{\text{OV-17}}$
1-Алкены	19–21	19	<i>цис</i> -4-Алкены	21–23	22–23
<i>транс</i> -2-Алкены	22–23	22–23	<i>цис</i> -5-Алкены	23	23
<i>транс</i> -3-Алкены	18–21	21–22	1-Алкины	65	64
<i>транс</i> -4-Алкены	17–20	20–21	2-Алкины	81–82	83–84
<i>транс</i> -5-Алкены	20–21	22	3-Алкины	73–76	77–81
<i>цис</i> -2-Алкены	25–26	25–26	4-Алкины	70–75	74–79
<i>цис</i> -3-Алкены	22–23	22	5-Алкины	74–77	—

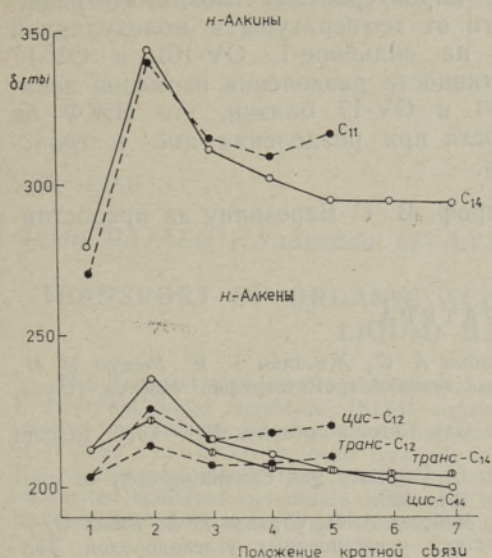


Рис. 3. Зависимость инкрементов δI^{mbi} *n*-алкенов и *n*-алкинов C₁₁—C₁₄ от положения кратной связи на сильборе-1 (сплошная кривая) и OV-17 (пунктир) при 110 °С.

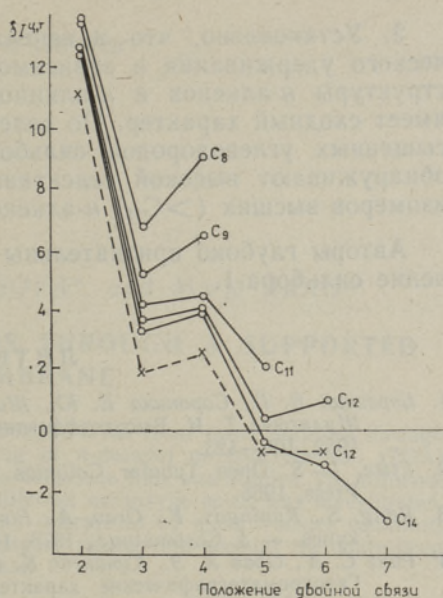


Рис. 4. Зависимость инкрементов $\delta I^{4,7}$ от положения двойной связи в молекуле *n*-алкенов на сильборе-1 (сплошная кривая) и *n*-додеценов на OV-17 (пунктир) при 110 °С.

Приведенные инкременты ΔI зависят в основном от кратности ненасыщенной связи, а ее положение в молекуле сорбата оказывает на них меньшее влияние.

Разделение изомеров достигается наиболее четко для *цис*- и *транс*-2-алкенов, в то время как геометрические изомеры 5-алкенов не разделяются (рис. 4).

Сопоставление характеристик удерживания на сильборе-1 с данными на OV-101 и OV-17 [4, 5] показывает, что изменение величин *I* и их инкрементов на этих НЖФ в зависимости от температуры и молекулярной структуры *n*-алкенов и *n*-алкинов имеет сходный характер, так как основным фактором, определяющим удерживание и очередность элюирования изомеров (7-, 6-, 5-, 4-, 3- и 2-изомеры), является дисперсионное взаимодействие в системе сорбат—НЖФ.

По сорбционным свойствам и селективности разделения изомеров ненасыщенных углеводородов сильбор-1 и OV-17 весьма близки. На них полностью разделяются *цис*- и *транс*-изомеры с двойной связью в положениях 2, 3 и 4, а также 1-, 2-, 3- и 4-алкины. Кроме того, полностью отделяются 1-алкены C₈—C₁₁ от других позиционных изомеров. Сильбор-1 и OV-17 не обнаруживают высокой селективности при разделении *цис*- и *транс*-изомеров высших *n*-алкенов из-за отсутствия в их составе групп, способных к сильному специфическому донорно-акцепторному взаимодействию с сорбатом, приводящему к селективному разделению этих изомеров.

Выводы

1. Определены индексы удерживания, температурные и структурные инкременты индексов на сильборе-1, рассчитаны коэффициенты корреляционных уравнений, описывающих зависимости индексов удерживания от температуры и числа углеродных атомов сорбата в 17 гомологических рядах изомеров *n*-алкенов и *n*-алкинов.

2. Установлено, что изменение характеристик газохроматографического удерживания в зависимости от температуры и молекулярной структуры *n*-алкенов и *n*-алкинов на силбор-1, OV-101 и OV-17 имеет сходный характер. По селективности разделения изомеров ненасыщенных углеводородов силбор-1 и OV-17 близки, эти НЖФ не обнаруживают высокой селективности при разделении *цис*- и *транс*-изомеров высших ($>C_{11}$) *n*-алкенов.

Авторы глубоко признательны проф. В. Г. Березкину за предоставление силбора-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Сорокина Е. Ю., Шападин А. С., Жигалин Г. Я., Рыжов В. И., Шулятыва Т. И. Высокоэффективная газовая хроматография. Москва, Наука, 1982, 106—123.
2. Ettre, L. S. Open Tubular Columns in Gas Chromatography. New York, Plenum Press, 1965.
3. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of *n*-alkynes. — J. Chromatogr., 1976, **119**, 451—460.
4. Ранг С. А., Орав А. Э., Кунингас К. Р., Мейстер А. Э., Стензе Т. В., Эйзен О. Г. Газохроматографические характеристики ненасыщенных углеводородов. Таллинн, АН ЭССР, 1988.
5. Kuningas, K., Rang, S., Kailas, T. Relationship between the structure and retention of *n*-alkenes and *n*-alkynes on silicone phases. — J. Chromatogr., 1990, **520**, 137—148.

Представил Ю. Канн

Поступила в редакцию
5/VI 1991

Anne ORAV, Silvia RANG

n-ALKEENIDE JA *n*-ALKÜÜNIDE RETENTSIOONIKARAKTERISTIKUD VEDELFAASIL SILBOR-1

Vedelfaasiga silbor-1 kaetud kapillaarkolooni (50 m×0,25 mm) abil on määratud C_8 — C_{14} *n*-alkeeni ja *n*-alküüni 104 isomeeri retentsiooniindeksid (*I*), indeksite temperatuuri- ja struktuuriinkrementid ning arvutatud koefitsiendid nende korrelatsiooni-võrrandite puhul, mis kirjeldavad *I* olenevust temperatuurist ja sorbaadi süsinikuaatomite arvust. On esitatud nimetatud kromatograafiliste karakteristikute muutumise seaduspärasused olenevalt küllastumata süsivesiniku ahela pikkusest, kordse sideme tüübist ja asukohast. On näidatud, et *n*-alkeenide ja *n*-alküünide retentsiooni seaduspärasused vedelfaasidel silbor-1 ja OV-17 on väga sarnased. Nende vedelfaaside selektiivsus kõrgemate ($>C_{11}$) *n*-alkeenide *cis*- ja *trans*-isomeeride eraldamisel on madal.

Anne ORAV and Silvia RANG

GAS CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF *n*-ALKENES AND *n*-ALKYNES ON SILBOR-1

Retention indices (*I*) of 104 C_8 — C_{14} *n*-alkenes and *n*-alkynes, temperature, and structural increments of *I* on silbor-1 are presented and correlated with the molecular structure of isomers. Coefficients of equations describing the dependence of experimental values of *I* on the temperature and carbon number of the sorbate are given. Similar regularities in the retention behaviour of *n*-alkenes and *n*-alkynes on silbor-1 and OV-17 are demonstrated. Both liquid phases reveal low selectivity in resolving *cis*- and *trans*-isomers of higher ($>C_{11}$) *n*-alkenes.