



УДК 543.544.32

## Особенности зависимости газохроматографических индексов удерживания от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов для капиллярных колонок большой емкости

Павловский А.А., Зенкевич И.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 01.09.2015 г.

Зависимость газохроматографических индексов удерживания от соотношения количеств характеризуемых аналитов и реперных компонентов является одним из главных факторов, определяющих их межлабораторную воспроизводимость. Для распределительного варианта хроматографического разделения такая зависимость ранее была формализована для насадочных колонок и капиллярных WCOT колонок только с тонкими пленками неподвижных фаз (0.25 – 0.33 мкм). Установлено, что вид этой зависимости для капиллярных колонок большей емкости (с внутренним диаметром 0.53 мм и более, так называемых *megabore*), отличается от закономерностей, выявленных для капиллярных колонок иных типов (*millibore*). Показано, что параметры этой зависимости для разных аналитов коррелируют со значениями факторов асимметрии их хроматографических пиков.

**Ключевые слова:** газожидкостная хроматография, индексы удерживания, межлабораторная воспроизводимость, асимметрия пиков

## Features of the dependence of gas chromatographic retention indices on a ratio of amounts of target analytes and reference compounds for high capacity capillary columns

Pavlovskii A.A., Zenkevich I.G.

*St. Petersburg State University, Institute of chemistry, St. Petersburg*

The dependence of gas-chromatographic retention indices on the ratio of amounts of target analytes and reference compounds,  $RI(\gamma)$ , is one of the main factors determining their inter-laboratory reproducibility. For partition mode of chromatographic separation such dependence was previously characterized for packed columns and WCOT columns only with thin films of stationary phases (0.25–0.33  $\mu\text{m}$ ). This work continues characterization of the dependence  $RI(\gamma)$  and devoted to the discussion of the features of manifestation of this effect for capillary columns of higher capacity compared with previously characterized, namely, the columns with an inner diameter of 0.53 mm and stationary phase film thickness more than 1  $\mu\text{m}$ .

To characterize the features of manifestation of the dependence  $RI(\gamma)$  three test analyte of different polarity were chosen. In the case of partition mode of chromatographic separation linearly descending dependence  $RI(\gamma)$  were revealed for the first time. It is confirmed that the influence of the ratio of amounts of characterized and reference compounds on the retention indices of analytes is not associated with overloading of a column. It is stated that variations of the asymmetry of chromatographic peaks of characterized compounds at the changing of the temperature of gas-chromatographic separation also affect directly on the type of dependencies  $RI(\gamma)$  for columns of *megabore* type. Thus, the character of dependencies  $RI(\gamma)$  is

affected not only by the mechanism of chromatographic separation (adsorption or partition), but also by the characteristics of the column (column diameter and film thickness), as well as the chemical origin of characterized components.

The specificities revealed allow clarifying the influence of various factors on inter-laboratory reproducibility of gas chromatographic retention indices and, therefore, increase the reliability and unambiguity of algorithms of chromatographic identification based on these retention parameters.

**Keywords:** gas-liquid chromatography, retention indices, interlaboratory reproducibility, peak asymmetry

## Введение

Хроматографические индексы удерживания (ИУ, обозначение в формулах RI) представляют собой форму представления относительных параметров удерживания, обладающую наибольшей межлабораторной воспроизводимостью. Одно из важнейших преимуществ ИУ, как физико-химических характеристик органических соединений состоит в возможности их предварительного расчета на основании значений как других физико-химических свойств, так и с помощью различных аддитивных схем [1], что невозможно для абсолютных значений времен удерживания.

Высокая воспроизводимость индексов удерживания, прежде всего в газовой хроматографии, позволяет использовать эти параметры для хромато-спектральной идентификации компонентов сложных смесей без их препаративного выделения. Однако существует ряд факторов, снижающих воспроизводимость ИУ. Следовательно, для повышения надежности и однозначности хроматографической идентификации необходима подробная характеристика всех таких факторов.

## Теоретическая часть

По современным представлениям, основной причиной снижения межлабораторной воспроизводимости ИУ является их температурная зависимость ( $\beta = dRI/dT$ , обычно  $\beta > 0$ ) [2, 3]. В разной степени на разброс ИУ также влияет неконтролируемая адсорбция разделяемых веществ на межфазных границах [4], проявление которой дополнительно усугубляется недостаточной инертностью хроматографических систем в целом [5]. Кроме того, к таким факторам относятся также ошибки экстраполяции, связанные с выбором реперных компонентов и расчетной формулы для ИУ (иначе – нелинейностью зависимостей ИУ и времен удерживания реперных соединений), перегрузка колонок, их «старение», нелинейность изотерм сорбции, приводящая к искажению формы хроматографических пиков, и другие.

Относительно недавно был подробно охарактеризован еще один фактор, проявляющийся даже в абсолютно идентичных условиях разделения [6] и влияющий на межлабораторную воспроизводимость ИУ, - зависимость ИУ от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов в пробах [7-12]. Впервые попытка математического описания этой зависимости была предпринята еще в 1989 г. [8], но более корректное модифицированное уравнение было предложено только в работах [10, 11].

Для оценки соотношения характеризующихся и реперных компонентов в пробах целесообразно использовать не отношение их количеств (для реальных образцов оно чаще всего неизвестно), а отношение ( $\gamma$ ) непосредственно измеряемых площадей хроматографических пиков характеризующихся аналитов ( $S_x$ ) к сумме площадей пиков

соседних реперных компонентов ( $S_n+S_{n+i}$  при условии  $t_{R,n}<t_{R,x}<t_{R,n+i}$ ;  $i\geq 1$ ) [8]:  $\gamma=S_x/(S_n+S_{n+i})$  [12, 13]:

$$RI_x = RI_{x,0} + k \ln \gamma, \quad (1)$$

где величина  $RI_{x,0}$  соответствует ИУ при равных площадях пиков целевых аналитов и реперных  $n$ -алканов,  $\gamma=1$ , т.е.  $S_x=S_n+S_{n+i}$ ; значения  $RI_{x,0}$  и  $k$  вычисляют методом наименьших квадратов.

В распределительном варианте газохроматографического разделения это уравнение соответствует возрастающей линейной зависимости  $RI(\gamma)$ , то есть значению коэффициента  $k>0$ . В работах [13] и [15] это было продемонстрировано на примерах насадочных и капиллярных WCOT колонок с толщиной пленки 0.33 и 0.25 мкм, соответственно. В газоадсорбционном же варианте хроматографического разделения наблюдается убывающая линейная зависимость  $RI(\gamma)$ , что соответствует  $k<0$  [11, 14]. Величина безразмерного коэффициента  $k$  в этом уравнении характеризует «чувствительность» ИУ к изменениям соотношения площадей пиков целевых и реперных компонентов.

Тестирование различных хроматографических колонок в работе [15] показало, что значимость этого эффекта в случае насадочных газохроматографических колонок сопоставима с температурной зависимостью ИУ, тогда как для более эффективных капиллярных колонок он проявляется заметно меньше. Следует также подчеркнуть что, влияние относительных количеств компонентов на ИУ не связано ни с перегрузкой хроматографических колонок, ни с нелинейностью изотерм адсорбции; разбавление же проб и повышение температуры хроматографического разделения уменьшает зависимость  $RI(\gamma)$ , но не устраняет ее полностью [11, 12].

Настоящая работа продолжает характеристику зависимости газохроматографических ИУ от соотношения целевых и реперных компонентов [8-15] и посвящена обсуждению особенностей проявления этого эффекта для капиллярных колонок большей емкости по сравнению с ранее охарактеризованными, а именно, колонки с внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной пленки неподвижной фазы более 1 мкм. В современной англоязычной литературе такие колонки классифицируют как относящиеся к типу *megabore*, в отличие от обычных *millibore* колонок.

Отличительными особенностями колонок типа *megabore* представляются их большая емкость (по величинам дозируемых проб) и большая универсальность (по рабочим диапазонам индексов удерживания). Такие колонки позволяют разделять как простейшие углеводороды  $C_2$ - $C_3$ , так и достаточно высококипящие органические соединения, которые в шкале  $n$ -алканов соответствуют углеводородам  $C_{20}$ - $C_{25}$ .

По сравнению с насадочными, преимущества колонок типа *megabore* состоят в большей эффективности разделения. Что же касается емкости до предела массовой перегрузки, то она может превышать емкость не только капиллярных колонок типа *millibore*, но и насадочных хроматографических колонок [16, 17]. Для иллюстрации этого утверждения можно привести следующую простейшую оценку: если на твердый носитель с удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  с плотностью  $1 \text{ г}/\text{см}^3$  нанести 10% неподвижной фазы, то получившаяся насадка хроматографической колонки характеризуется толщиной пленки фазы порядка 0.1 мкм, что соответствует параметрам именно *millibore* колонок. Поскольку же толщина пленки фазы в колонках типа *megabore* превышает 0.5 мкм, то это существенно увеличивает их емкость. Часто недооцениваемая легкость перегрузки насадочных хроматографических колонок обусловлена именно типичной для них малой толщиной пленки фаз.

## Эксперимент

В качестве тестовых аналитов выбраны три соединения, индексы удерживания которых на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фазах находятся в диапазоне между 600 и 800: толуол ( $RI=760\pm 9$ ; неполярный компонент, диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon=2.39\pm 0.02$ , дипольный момент,  $\mu=0.36\pm 0.04$  D), бутанол-1 ( $RI=658\pm 12$ ; среднеполярный компонент,  $\epsilon=17.6\pm 0.2$ ,  $\mu=1.68\pm 0.04$  D) и N,N-диметилформаид (ДМФА) ( $RI=749\pm 16$ ; сильно полярный компонент,  $\epsilon=37.1\pm 0.9$ ,  $\mu=3.8\pm 0.1$  D). Исходные растворы для газохроматографического анализа готовили по объему, смешивая 50 мкл характеризуемого компонента, 0.5 мл изопропилового спирта и *n*-алканы  $C_6-C_8$  в количествах 50, 50 и 100 мкл соответственно. Выбор изопропилового спирта в качестве растворителя обусловлен тем, что он обладает достаточно высокой температурой кипения ( $82.4^\circ\text{C}$ ) и, в то же время, малым индексом удерживания ( $486\pm 5$ ), что не препятствует регистрации пика *n*-гексана, необходимого для определения  $RI$ . Далее к исходным растворам последовательно (10 раз) добавляли по 20 мкл характеризуемых компонентов.

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной WCOT колонкой из плавленого кварца длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм (толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм) со стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой ВРХ-1 в изотермических условиях (диапазон температур  $120-100^\circ\text{C}$ ). Расход газа-носителя (азот) 5.1 мл/мин (линейная скорость  $48.5$  см/с), деление потока 6.4:1, температура испарителя  $120^\circ\text{C}$ , температура детектора  $150^\circ\text{C}$ . Дозируемые количества всех образцов 1 мкл. Асимметрию пиков  $A^*$  характеризовали отношениями площадей двух частей хроматографических пиков, образуемых перпендикулярами, опущенными из их максимумов на базовую линию [18], используя элементы программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 2.6» (опции «слившиеся пики» и «разделить пик»). Значения времен удерживания несорбирующегося газа ( $t_0$ ) вычисляли по временам удерживания *n*-алканов  $C_6-C_8$  методом Петерсона и Хирша в варианте использования рекуррентных зависимостей [19]. Для вычисления логарифмических индексов удерживания (Ковача) и параметров уравнений линейной регрессии применяли программы (QBasic), Microsoft Excel (пакет ПО Microsoft Office 2007) и Microcal Origin (версии 4.1 и 8.1).

## Обсуждение результатов

Как уже было отмечено в теоретической части, предыдущие эксперименты, проведенные для характеристики зависимости ИУ от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов [8-15], были выполнены на *millibore* колонках с толщиной пленок неподвижной фазы 0.25-0.33 мкм. При этом установлено, что для газоадсорбционного варианта хроматографического разделения в уравнении (1) значение коэффициента  $k < 0$ , а распределительный механизм хроматографического разделения характеризуется значениями  $k > 0$ . Проверка аналогичной зависимости для *megabore* колонки длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 2.65 мкм показала, что в случае распределительного варианта хроматографического разделения для некоторых характеризуемых аналитов наблюдаются линейно убывающие зависимости  $RI(\gamma)$ , т.е.  $k < 0$ .

Таблица 1. Абсолютные количества в дозируемых пробах ( $m$ , мкг), индексы удерживания (RI), значения  $\ln\gamma$ , и факторы асимметрии ( $A^*$ ) пиков толуола, бутанола и ДМФА для WCOT колонки (типа *megabore*) при температурах 120, 110 и 100 °С

Аналит	Толуол			Бутанол-1			ДМФА		
	120	110	100	120	110	100	120	110	100
$m$ , мкг	7.3			6.8			9.3		
RI	770.7	768.0	765.5	645.0	644.6	645.5	757.4	756.2	755.9
$\ln\gamma$	-0.821	-0.821	-0.821	-0.868	-0.892	-0.844	-1.966	-1.966	-1.966
$A^*$	1.39	1.32	1.17	1.74	1.62	1.35	1.10	0.77	0.51
$m$ , мкг	9.8			9.1			12.6		
RI	770.3	767.8	765.5	643.5	643.5	645.2	759.0	758.2	758.1
$\ln\gamma$	-0.431	-0.386	-0.386	-0.544	-0.494	-0.478	-1.609	-1.609	-1.715
$A^*$	1.49	1.36	1.16	1.84	1.62	1.31	0.93	0.67	0.39
$m$ , мкг	14.0			13.1			18.8		
RI	769.0	767.1	765.5	642.1	642.6	645.1	759.5	760.0	761.1
$\ln\gamma$	0.122	0.157	0.166	0.077	0.104	0.131	-1.139	-1.171	-1.171
$A^*$	1.78	1.54	1.20	1.93	1.91	1.33	1.15	0.53	0.25
$m$ , мкг	17.6			16.4			21.7		
RI	768.2	766.4	765.4	639.9	640.8	644.0	759.8	761.8	762.5
$\ln\gamma$	0.457	0.476	0.482	0.542	0.560	0.582	-0.968	-0.968	-0.968
$A^*$	2.13	1.69	1.20	2.34	2.20	1.39	1.02	0.44	0.22
$m$ , мкг	20.6			19.3			29.4		
RI	766.8	766.3	765.4	635.9	640.0	644.0	761.7	765.0	766.6
$\ln\gamma$	0.683	0.708	0.718	0.888	0.908	0.916	-0.545	-0.545	-0.545
$A^*$	2.49	1.78	1.27	3.10	2.20	1.39	1.23	0.38	0.15
$m$ , мкг	23.2			21.7			34.0		
RI	766.7	765.8	765.4	635.6	638.2	643.7	762.5	767.3	768.4
$\ln\gamma$	0.959	0.959	0.982	1.316	1.322	1.345	-0.329	-0.329	-0.274
$A^*$	2.68	1.91	1.27	3.18	2.77	1.36	1.14	0.26	0.13

В табл. 1 приведены массы аналитов в дозируемых пробах (мкг), индексы удерживания, значения  $\ln\gamma$ , а также факторы асимметрии пиков ( $A^*$ ) характеризуемых аналитов при температурах 120, 110 и 100°С, для образцов, полученных в результате пяти последовательных добавок характеризуемых аналитов к исходному раствору (общее число проб для каждого аналита – шесть).

#### Зависимости RI( $\gamma$ ) для разных аналитов

Графическая иллюстрация зависимости RI( $\gamma$ ) (уравнение 1) по данным табл. 1 для толуола (а) и бутанола-1 (б) при температуре колонки 120 °С приведена

на рис. 1.

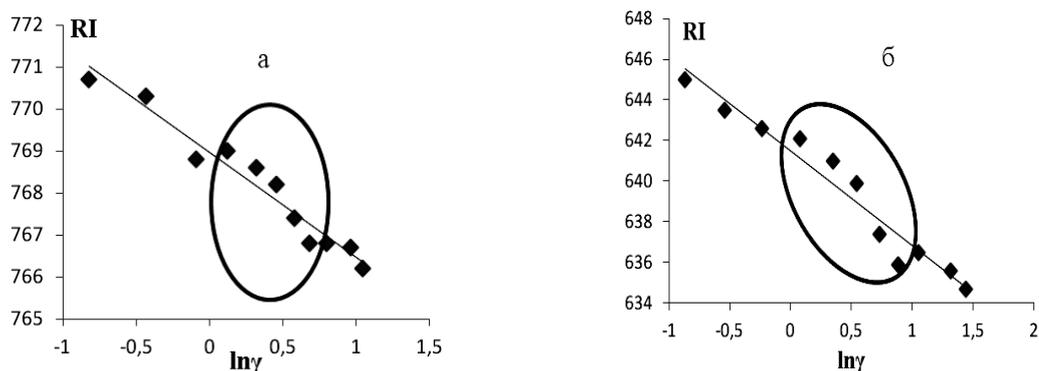


Рис. 1. Графическая иллюстрация зависимости индексов удерживания толуола (а) и бутанола-1 (б) от  $\ln\gamma$  при температуре 120°C. Параметры линейной регрессии (1): а)  $RI_{x,0}=769.0\pm 0.1$ ,  $k=-2.5\pm 0.2$ ,  $r=-0.976$ ; б)  $RI_{x,0}=641.5\pm 0.3$ ,  $k=-4.6\pm 0.4$ ,  $r=-0.975$ . Эллипсы соответствуют области границы перегрузки колонки (см. далее)

В случае *megabore* колонки зависимости  $RI(\gamma)$  как для неполярного толуола, так и для среднеполярного бутанола-1 линейны в широком диапазоне вариаций отношения площадей пиков целевых аналитов и реперных *n*-алканов,  $0.44\leq\gamma\leq 2.8$  и  $0.42\leq\gamma\leq 4.2$ , соответственно (коэффициенты корреляции  $r=-0.976$  и  $-0.975$ , соответственно).

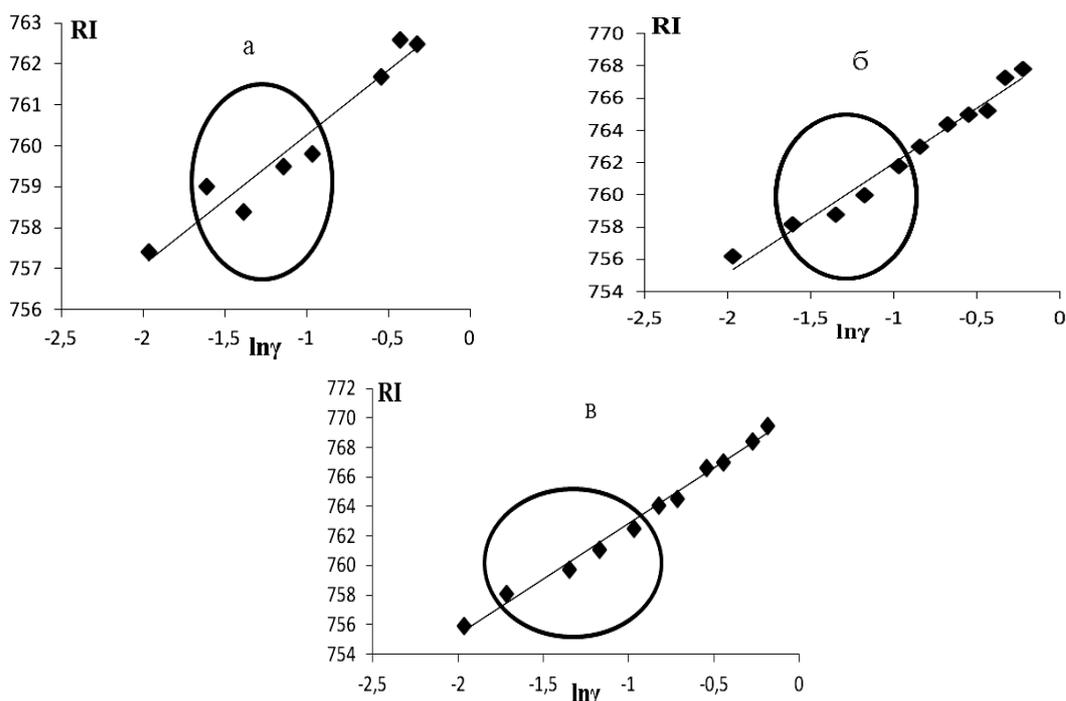


Рис. 2. Графическая иллюстрация зависимости индексов удерживания ДМФА от  $\ln\gamma$  при температурах 120 (а), 110 (б) и 100°C (в). Параметры линейной регрессии (2): а)  $RI_{x,0}=763.4\pm 0.4$ ,  $k=3.2\pm 0.3$ ,  $r=0.969$ ; б)  $RI_{x,0}=768.8\pm 0.4$ ,  $k=6.8\pm 0.4$ ,  $r=0.988$ ; в)  $RI_{x,0}=770.3\pm 0.3$ ,  $k=7.5\pm 0.3$ ,  $r=0.995$ . Эллипсы соответствуют области границы перегрузки колонки (см. далее)

В отличие от предыдущих работ, где для аналитов различной полярности в случае распределительного варианта хроматографического разделения, как на насадочных, так и на капиллярных *millibore* колонках (с толщиной пленки неподвижной фазы 0.25-0.33 мкм) были выявлены только возрастающие линейные

зависимости  $RI(\gamma)$ , в нашем случае для неполярных и среднеполярных аналитов, разделяемых на *megabore* колонке, линейная зависимость  $RI(\gamma)$  оказалась убывающей, что иллюстрирует рис. 1. В случае такого полярного аналита как ДМФА зависимость  $RI(\gamma)$  оказывается линейно возрастающей. На рис. 2 представлены графические иллюстрации зависимости  $RI(\gamma)$  для ДМФА по данным табл. 1 в соответствии с уравнением (1) при температурах колонки 120 (а), 110 (б) и 100 (в) °С.

#### Влияние температуры на вид зависимостей $RI(\gamma)$

Из графиков зависимостей  $RI(\gamma)$ , представленных на рис. 2, видно, что для сильно полярного ДМФА повышение температуры газохроматографического разделения с использованием *megabore* колонки от 100 до 120 °С уменьшает зависимость  $RI(\gamma)$  (коэффициент  $k$  уравнения (1) уменьшается от 7.5 до 3.2), что согласуется с выводами работ [11, 12]. Однако анализ зависимостей  $RI(\gamma)$  для менее полярных толуола и 1-бутанола в диапазоне температур от 100 до 120 °С не приводит к столь однозначным выводам. В табл. 2 приведены параметры линейной регрессии (1) для 1-бутанола и толуола при температурах 120, 110 и 100 °С.

Таблица 2. Параметры зависимости  $RI_x=RI_{x,0}+k\ln\gamma$  для 1-бутанола и толуола при разных температурах

Аналит	$T, ^\circ\text{C}$	$RI_{x,0}$	$k$	$r$
1-Бутанол	120	$641.5\pm 0.3$	$-4.6\pm 0.4$	-0.975
	110	$642.5\pm 0.1$	$-2.8\pm 0.2$	-0.985
	100	$644.7\pm 0.1$	$-0.8\pm 0.1$	-0.936
Толуол	120	$769.0\pm 0.1$	$-2.5\pm 0.2$	-0.976
	110	$767.2\pm 0.1$	$-1.3\pm 0.1$	-0.985
	100	Нет зависимости (см. рис. 3)		

Для наглядности на рис. 3 также представлены графики зависимостей  $RI(\gamma)$  для неполярного толуола в соответствии с уравнением (1) при температурах колонки 110 (а) и 100 (б) °С.

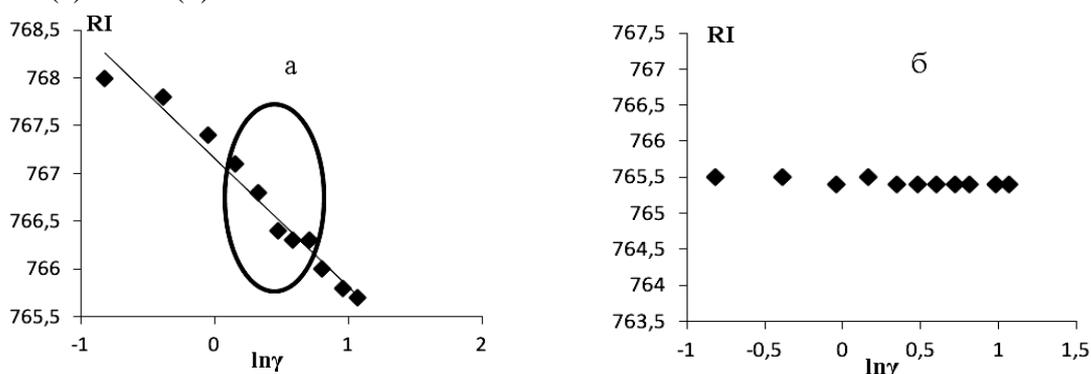


Рис. 3. Графическая иллюстрация зависимости индексов удерживания толуола от  $\ln\gamma$  при температурах 110 (а) и 100 (б) °С. Эллипс соответствует области границы перегрузки колонки (см. далее).

График зависимости  $RI(\gamma)$  для толуола при температуре 120 °С приведен на рис. 1 (а). Анализ данных табл. 2 показывает, что, в отличие от ДМФА, повышение температуры *megabore* колонки от 100 до 120 °С не приводит к уменьшению зависимости  $RI(\gamma)$  для 1-бутанола. Для толуола анализ зависимостей  $RI(\gamma)$  при различных температурах *megabore* колонки приводит к еще более интересным выводам. Из рис. 3(б) даже визуально видно, что при температуре 100 °С для толуола

зависимость ИУ от соотношения количеств характеризуемого и реперных компонентов полностью исчезает.

#### Влияние перегрузки колонки на вид зависимостей $RI(\gamma)$

В работах [11, 12] было показано, что влияние соотношения характеризуемых и реперных компонентов на индексы удерживания характеризуемого соединения не связано с перегрузкой хроматографических колонок, а сама перегрузка может быть выявлена по аномальному возрастанию коэффициентов  $k$  уравнения (1). Для использованной нами *megabore* колонки, была проведена независимая оценка границы перегрузки (по разным соединениям и с использованием разных критериев), которая составила  $17 \pm 4$  мкг [20]. Границы области перегрузки, отмеченные эллипсами на рис. 1-3, соответствуют диапазонам  $-1.72 \leq \ln \gamma \leq -0.97$  для ДМФА,  $0.12 \leq \ln \gamma \leq 0.71$  для толуола и  $0.08 \leq \ln \gamma \leq 0.92$  для 1-бутанола. Визуально видно, что для *megabore* колонки не проявляется никаких аномалий в характере зависимости  $RI(\gamma)$  как в области границы перегрузки, так и за ее пределами, что согласуется с выводами работ [11, 12]. Из табл. 2 и рис. 2, 3 следует, что для характеризуемых аналитов абсолютные величины коэффициентов  $k < 0$  уравнения (2) закономерно уменьшаются при увеличении температуры газохроматографического разделения.

#### Влияние асимметрии пиков на вид зависимостей $RI(\gamma)$

Хроматографические пики бутанола-1 при разделении на *megabore* колонке в диапазоне температур 120-100°C независимо от количества аналита в хроматографической зоне (варьируют за счет добавок бутанола-1 к исходному раствору) оказываются асимметричными сигналами «с хвостами» ( $1.3 \leq A^* \leq 3.2$  по данным табл. 1).

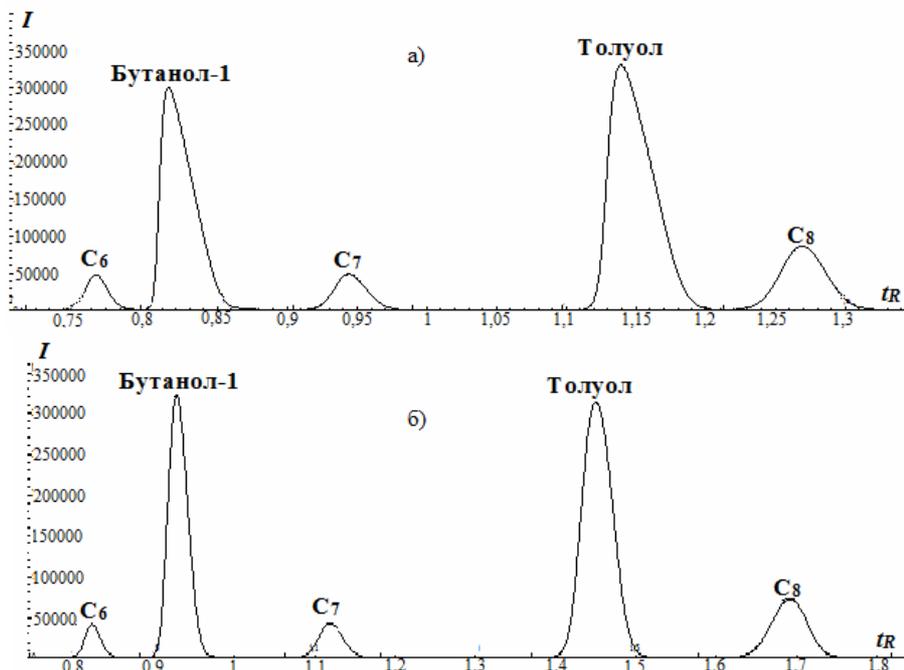


Рис. 4. Фрагменты хроматограмм бутанола-1 и толуола между пиками соседних реперных  $n$ -алканов ( $C_6$  и  $C_7$ ,  $C_7$  и  $C_8$ , соответственно), иллюстрирующие вариации асимметрии их пиков в зависимости от температуры: а) 120°C ( $A^*=3.2$  и 2.7 для бутанола-1 и толуола, соответственно), б) 100 °C ( $A^*=1.4$  и 1.3). По оси абсцисс – время удерживания ( $t_R$ ), мин., по оси ординат – интенсивность сигнала ( $I$ ), усл. ед.

Что же касается толуола, то в диапазоне температур 120-110°C он также характеризуется асимметричными пиками «с хвостами», однако при температуре

*megabore* колонки 100°C они становятся практически симметричными независимо от количества добавок толуола к анализируемым образцам ( $1.16 \leq A^* \leq 1.27$  по данным табл. 1). В качестве примера изменения формы пиков характеризуемых аналитов на рис. 4 сопоставлены хроматограммы образца толуола и бутанола-1 с реперными компонентами (C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>) при температуре колонки 120 (а) и 100 (б) °С, содержащего в дозируемой пробе 21.7 мкг бутанола-1 и 23.2 мкг толуола.

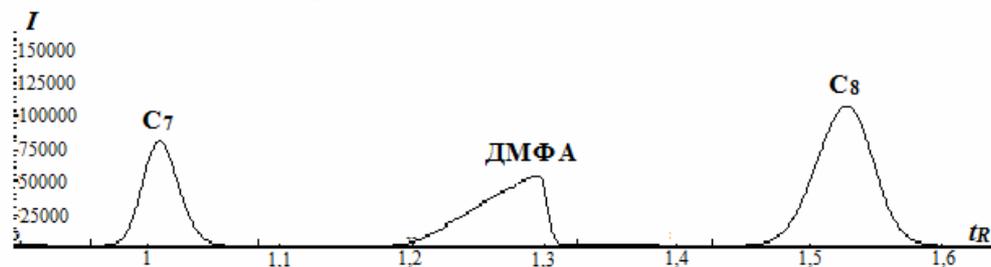


Рис. 5. Фрагмент хроматограммы ДМФА между пиками соседних реперных *n*-алканов (C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>) при 100 °С, иллюстрирующий асимметрию пика ДМФА «с языком» ( $A^*=0.22$ ). По оси абсцисс – время удерживания ( $t_R$ ), мин., по оси ординат – интенсивность сигнала ( $I$ ), усл. ед.

В отличие от толуола и бутанола-1, ДМФА характеризуется асимметричными пиками с размытыми передними фронтами («с языками») в диапазоне температур 110-100°C, независимо от количества его добавок к анализируемым образцам ( $A^* < 0$ , см. табл. 1). В качестве примера, иллюстрирующего асимметричный пик ДМФА с размытым передним фронтом, на рис. 5 приведена хроматограмма образца ДМФА с реперными компонентами (C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>), содержащего в дозируемой пробе 21.7 мкг ДМФА при температуре *megabore* колонки 100°C.

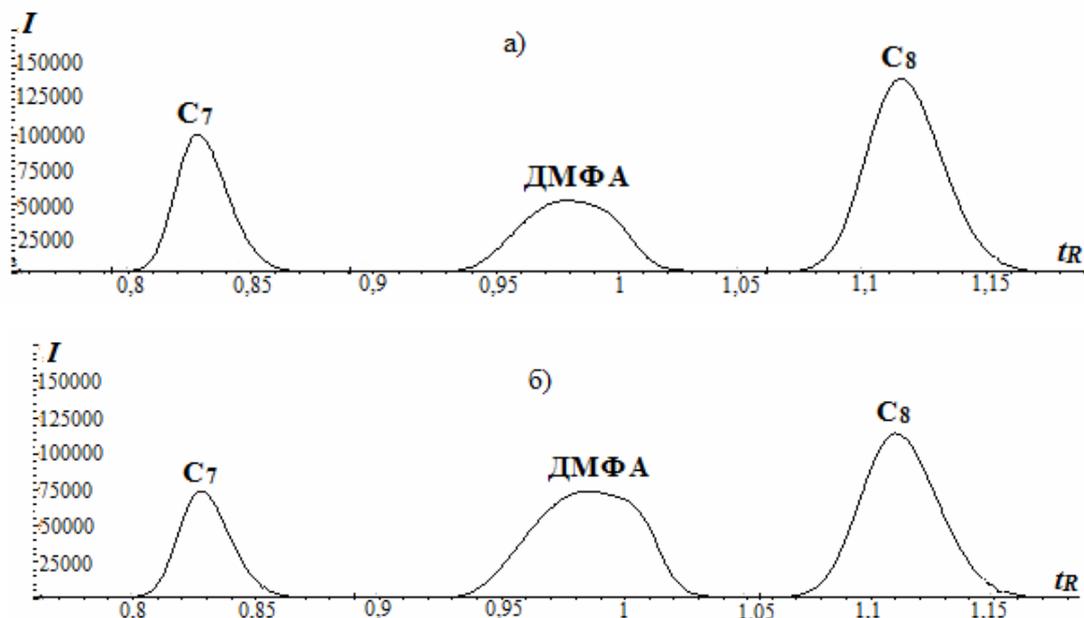


Рис. 6. Фрагменты хроматограмм ДМФА между пиками соседних реперных *n*-алканов (C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>) при 120 °С, соответствующие дозируемым количествам аналита 18.8 мкг (а) и 31.7 мкг (б) ДМФА, иллюстрирующие особенности формы пика ДМФА:  $A^* = 1.15$  (а) и 1.04 (б). По оси абсцисс – время удерживания ( $t_R$ ), мин., по оси ординат – интенсивность сигнала ( $I$ ), усл. ед.

Тем не менее, при 120°C ДМФА вне зависимости от количества добавок к анализируемым образцам характеризуется почти симметричными пиками, форма

которых, однако, заметно искажена (пики уширены). На рис. 6 приведены хроматограммы образца ДМФА с реперными компонентами ( $C_7$  и  $C_8$ ), содержащего в дозируемой пробе 18.8 мкг (а) и 31.7 мкг (б) ДМФА при температуре *megabore* колонки 120°C.

### Заключение

Общие закономерности, связывающие асимметрию хроматографических пиков и характер зависимости индексов удерживания от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов. Приведенное выше обсуждение результатов представляется достаточно «многомерным» и по этой причине сложно для восприятия. Фактически, оно подразумевает одновременное сопоставление таких разнородных характеристик как полярность аналитов, температуру газохроматографического разделения, асимметрию хроматографических пиков и параметры зависимости индексов удерживания от относительных количеств аналитов и реперных *n*-алканов. Окончательное же заключение должно отличаться максимальной простотой, поэтому в качестве такого вывода мы предлагаем следующее:

Впервые установлено, что на параметры зависимости индексов удерживания от относительных количеств целевых аналитов и реперных компонентов влияют характеристики используемых капиллярных WCOT колонок. В случае колонок типа *megabore* для неполярных соединений отмечено изменение знака зависимостей  $RI(\gamma)$  по сравнению со стандартными насадочными колонками и капиллярными колонками меньшего диаметра. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить существование критерия оценки знака параметров зависимостей  $RI(\gamma)$  от значений фактора асимметрии ( $A^*$ ) хроматографических пиков аналитов. Для «хвостатых» пиков (со значениями  $A^* > 1.2$ ) типичны убывающие зависимости  $RI(\gamma)$  (т.е. в уравнении (1) коэффициенты  $k < 0$ ), тогда как при условии  $A^* < 1.2$  зависимости  $RI(\gamma)$  становятся возрастающими. Этому утверждению соответствуют все данные табл. 1.

Иными словами, возрастающая линейная зависимость  $RI(\gamma)$  для такого сильно полярного аналита как ДМФА обусловлена тем, что для него типичны асимметричные пики «с языками». В свою очередь, менее полярные бутанол-1 и толуол чаще всего регистрируются в виде асимметричных пиков «с хвостами» и поэтому демонстрируют линейно убывающую зависимость  $RI(\gamma)$ .

Таким образом, на вид зависимостей  $RI(\gamma)$  влияет не только механизм хроматографического разделения (адсорбционный или распределительный), как это было установлено в предыдущих работах, но и характеристики колонки (диаметр колонки и толщина пленки неподвижной фазы в капиллярных колонках), а также природа характеризуемых компонентов. Впервые установлено, что для колонок типа *megabore* вариации асимметрии хроматографических пиков характеризуемых компонентов при изменении температуры газохроматографического разделения также непосредственно влияют на вид зависимостей  $RI(\gamma)$ .

Выявленные особенности в зависимостях ИУ от соотношения количеств характеризуемых и реперных компонентов на *megabore* колонках, несомненно, заслуживают более подробного изучения и обсуждения.

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра по направлению «Химия» Института Химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам центра за содействие.*

## Список литературы

1. Зенкевич И.Г. Новые методы расчета газохроматографических индексов удерживания в сб. «100 лет хроматографии». Москва. Наука. 2003. С. 311-336.
2. Mitra D., Saha N.C. // *Chromatographia*. 1973. Vol. 6. No 1. pp. 93-103.
3. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. Москва, Наука, 1978, 244 с.
4. Березкин В.Г., Никитина Н.С., Фатеева В.М. // *Докл. АН СССР*. 1973. Т. 22. № 6. С. 1179-1183.
5. Зенкевич И.Г., Морозова Т.Е., Кларк-Карская Ю.Ф. // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 12. С. 1242-1253.
6. Heberger K. // *Anal. Chim. Acta*. 1989. Vol. 223. pp. 161-174.
7. Vernon F., Suratman J.B. // *Chromatographia*. 1983. Vol. 17. pp. 600-604.
8. Зенкевич И.Г., Цибульская И.А. // *Журн. аналит. химии*. 1989. Т. 44. № 1. С. 90-96.
9. Уколова Е.С., Зенкевич И.Г. // *Вестник СПбГУ. Сер. Физ.-хим.* 2011. № 2. С. 157-164.
10. Зенкевич И.Г., Уколова Е.С. // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 4. С. 243-250.
11. Зенкевич И.Г., Ивлева Е.С. // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 1. С. 47-55.
12. Zenkevich I.G., Ukolova E.S. // *J. Chromatogr. A*. 2012. Vol. 1265. pp. 133-143.
13. Зенкевич И.Г., Уколова Е.С. // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 3. С. 282-289.
14. Уколова Е.С., Зенкевич И.Г. // *Успехи современного естествознания*. 2011. № 9. С. 102-106.
15. Зенкевич И.Г., Ивлева Е.С., Гущина С.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11, Вып. 4. С. 525-534.
16. Cullum D.C. *Introduction to Surfactant Analysis*. New York, Springer Science & Business Media Publ. 1994. p. 210.
17. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9<sup>th</sup> Ed., Boston, Brooks Cole Publ.. 2014. 1090 p.
18. Makarov A.A., Zenkevich I.G. Abstracts of Papers, 3<sup>rd</sup> Int. Symp. on Computer Application and Chemometrics in Analytical Chemistry, Hungary. July 2006. P01.
19. Zenkevich I.G. // *Chromatographia*. 2012. Vol. 75. pp. 767-777.
20. Зенкевич И.Г., Павловский А.А. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. Вып. 9. С. 984-991.

## References

1. Zenkevich I.G. Novye metody rascheta gazokhromatograficheskikh indeksov uderzhivaniya in «100 years of chromatography», Moscow, Nauka Publ., 2003, pp. 311-336. [in Russian]
2. Mitra D., Saha N.C., *Chromatographia*, 1973, Vol. 6, No 1, pp. 93-103. DOI: 10.1007/BF02270545.
3. Vigdergauz M.S., Semenchenko L.V., Ezrets V.A., Bogoslovskii Yu.N. Kachestvennyi gazokhromatograficheskii analiz. Moscow, Nauka Publ., 1978, 244 p. [in Russian]
4. Berezkin V.G., Nikitina N.S., Fateeva V.M. Fenomen adsorbtsii i identifikatsiya khromatograficheskikh zon v raspredelitel'noi khromatografii, Report of Academy of Sciences of the USSR, 1973, V. 22. No. 6, pp. 1179-1183. [in Russian]
5. Zenkevich I.G., Morozova T.E., Klark-Karskaya Yu.F., *Rus. J. Anal. Chem.*, 2014, Vol. 69, No, 12, pp. 1130-1140. DOI: 10.1134/S1061934814120156.
6. Heberger K., *Anal. Chim. Acta*, 1989, Vol. 223, pp. 161-174. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)84081-7.
7. Vernon F., Suratman J.B., *Chromatographia*, 1983, Vol. 17, pp. 600-604. DOI: 10.1007/BF02261943.
8. Zenkevich I.G., Tsibul'skaya I.A., *Rus. J. Anal. Chem.*, 1989, Vol. 44, No 1, pp. 90-96. [in Russian]
9. Zenkevich I.G., Ukolova E.S. Povyshenie vosproizvodimosti opredeleniya gazokhromatograficheskikh indeksov uderzhivaniya s ispol'zovaniem kapillyarnykh kolonok, Bull. St. Petersburg State Univ., Ser. Phys.-Chem., 2011, No. 2. pp. 157-164. [in Russian]
10. Zenkevich I.G., Ukolova E.S., *Analitika i Kontrol*, 2010, Vol. 14, No 4, pp. 243-250. [in Russian]
11. Zenkevich I.G., Ivleva E.S., *Rus. J. Anal.*

- Chem.*, 2011, Vol. 66, No 1, pp. 44-52. DOI: 10.1134/S1061934811010175.
12. Zenkevich I.G., Ukolova E.S., *J. Chromatogr. A*, 2012, Vol. 1265, pp. 133-143. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.076
13. Zenkevich I.G., Ukolova E.S., *Rus. J. Anal. Chem.*, 2012, Vol. 67, No 3, pp. 243-250. DOI: 10.1134/S1061934812010200.
14. Ukolova E.S., Zenkevich I.G., *Advances in Current Natural Sciences*, 2011, No 9, pp. 102-106. [in Russian]
15. Zenkevich I.G., Ivleva E.S., Gushchina S.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 4, pp. 525-534. [in Russian]
16. Cullum D.C. *Introduction to Surfactant Analysis*. New York, Springer Science & Business Media Publ., 1994, p. 210.
17. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9<sup>th</sup> Ed., Boston, Brooks Cole Publ., 2014, 1090 p.
18. Makarov A.A., Zenkevich I.G. Abstr. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. on Computer Application and Chemometrics in Analytical Chemistry, Hungary, July 2006. P01.
19. Zenkevich I.G., *Chromatographia*, 2012, Vol. 75, pp. 767-777. DOI: 10.1007/s10337-012-2260-2.
20. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A., *Rus. J. Anal. Chem.*, 2015, Vol. 70. No 9, pp. 1139-1146. DOI: 10.1134/S1061934815090191.

**Павловский Александр Александрович** - аспирант СПбГУ, младший научный сотрудник научно-исследовательского центра экологической безопасности Российской академии наук, Санкт-Петербург

**Зенкевич Игорь Георгиевич** - д.х.н., профессор кафедры органической химии, Института Химии СПбГУ, Санкт-Петербург

**Pavlovskii Alexander A.** - Jr. Researcher, Research Center for Ecological Safety of Russian Academy of Sciences; postgraduate student at the Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, e-mail: [alex.pavlovsky@mail.ru](mailto:alex.pavlovsky@mail.ru)

**Zenkevich Igor G.** - Dr. Sci., Professor, Chair of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, e-mail: [izenkevich@mail15.com](mailto:izenkevich@mail15.com)