

УДК 543.544.3:54.062

ЭФФЕКТЫ ДИСКРИМИНАЦИИ СОСТАВА ПРОБ ПРИ ИХ ДОЗИРОВАНИИ В КАПИЛЛЯРНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ С ДЕЛЕНИЕМ ПОТОКА

© 2019 г. И. Г. Зенкевич¹, *, Д. А. Олисов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504 Россия, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26

*E-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.01.2018 г.

После доработки 31.03.2018 г.

Принята к публикации 16.11.2018 г.

Обсуждается проявление заметных эффектов дискриминации состава проб при их дозировании в короткие капиллярные колонки большого диаметра с делением потока при малых его значениях. Они заключаются в аномально сильной зависимости площадей пиков даже летучих компонентов от температуры испарителя, природы используемых растворителей и, в меньшей степени, от дозируемых количеств образцов. В качестве критериев оценки степени проявления этих факторов предложено рассматривать: 1) зависимость абсолютных площадей пиков разных аналитов от температуры испарителя и 2) аналогичную зависимость относительных площадей пиков одних и тех же компонентов в разных растворителях. При этом относительные площади пиков различных компонентов в одних и тех же растворителях сохраняются практически постоянными вне зависимости от температуры испарителя. Указанные эффекты осложняют количественные определения, основанные на измерении абсолютных площадей пиков (способ внутренней нормализации и определение коэффициентов распределения в хромато-распределительном методе). Для этих целей предпочтительнее применение стандартных капиллярных колонок с достаточно большим делением потоков при дозировании проб.

Ключевые слова: газовая хроматография, капиллярные колонки, дозирование с делением потока, дискриминация состава проб, критерии дискриминации, влияние температуры испарителя.

DOI: 10.1134/S0044450219070223

Анализ современной литературы по газовой хроматографии [1] показывает, что в настоящее время более 95% аналитических задач решают этим методом с использованием капиллярных хроматографических колонок. В отличие от насадочных колонок, их применение чаще всего предполагает дозирование проб с делением потока, при котором в колонку попадает только их незначительная часть. Эффекты дискриминации состава проб (или, иначе, нелинейность деления потока), приводящие к искажениям результатов количественных определений¹, были известны еще с момента появления такой техники дозирования. Чаще всего под этим понимают уменьшение площадей пиков высококипящих компонен-

тов относительно площадей пиков низкокипящих компонентов, как это схематически изображено на рис. 1. Если массовые концентрации гомологов (например, *n*-алканов) в дозируемом образце одинаковы, то соответствующие им площади пиков могут уменьшаться по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах. В наибольшей степени такие эффекты выражены при дозировании проб шприцем в нагретый испаритель хроматографа именно при определении высококипящих аналитов.

Если выбранный способ количественного определения (внешнего стандарта, абсолютной градуировки, внутреннего стандарта или стандартной добавки) предполагает предварительную градуировку прибора по целевым аналитам в тех же условиях, что и анализ, то это исключает необходимость учета эффектов дискриминации. Повидимому, именно с этим связано отсутствие их упоминаний во многих руководствах, как специально посвященных работе с капиллярными колонками, например [2, 3], так и в современных

¹ В литературе существуют заметные терминологические различия: говорят о дискриминации проб, компонентов проб, состава проб, площадей пиков разных компонентов и даже самой стадии дозирования, а также о нелинейности деления потока. По сути, все они правильны, но в настоящей статье мы будем придерживаться вариантов “дискриминация состава проб” или “эффекты дискриминации”.

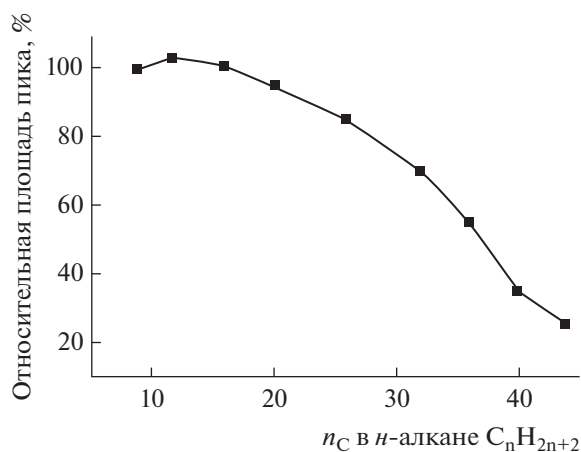


Рис. 1. Графическая иллюстрация типичного эффекта дискриминации площадей пиков n -алканов с разным числом атомов углерода в пробе при их одинаковом содержании в образце (рисунок не заимствован из какой-либо конкретной публикации, а условно объединяет данные разных источников информации).

справочных изданиях [4]. Однако существуют задачи, предполагающие измерение абсолютных площадей пиков, но исключающие предварительную градуировку, в частности, количественный анализ методом внутренней нормализации, широко применяемый для представления результатов анализа многокомпонентных образцов. Другим примером является так называемый “хромато-распределительный метод” определения коэффициентов распределения аналитов по отношениям абсолютных площадей пиков при дозировании равных объемов ограниченно смешивающихся растворителей [5]. В подобных случаях эффекты дискриминации играют существенную роль.

Обсуждению эффектов дискриминации с момента начала широкого использования капиллярных колонок (конец 1970-х гг.) посвящено заметное число публикаций [6–11]. При этом обращает на себя внимание явная недостаточность упоминаний этих эффектов в учебной и научной литературе на русском языке. Они рассмотрены только в переводных изданиях [12, 13], причем во втором из них под неудачным названием “фракционирование компонентов пробы” [13, С. 59]. Кратко такие эффекты упомянуты в руководстве [14], а в монографии [15] отмечено лишь, что прямой ввод проб в колонки (без сброса) позволяет их исключить. Современное обсуждение таких эффектов в значительной степени сосредоточено в предлагаемых различными компаниями и доступных в Интернете практических руководствах для пользователей (в том числе так называемых “Troubleshooting Guides”), например [16]. При этом из существующей литературы сложно соста-

вить представление об истинных масштабах эффектов дискриминации и особенностях их проявления.

В настоящее время применение коротких капиллярных колонок большого внутреннего диаметра с толстыми пленками неподвижных фаз (типа narrow bore) приобретает все большую популярность. Однако в свойствах этих колонок проявляется ряд неожиданных аномалий. Например, зависимость газохроматографических индексов удерживания от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов для них отличается от аналогичной зависимости для обычных (типа narrow bore) капиллярных колонок [17]. Другой аномалией оказывается рассматриваемое в настоящей работе неожиданно сильно выраженное проявление эффектов дискриминации состава проб при их дозировании в такие колонки с малыми делениями потока. Эти эффекты заметны даже для сравнительно низкокипящих органических соединений и ответственны за существенную зависимость результатов газохроматографического анализа от таких факторов как природа растворителя, деление потока и температура испарителя. Рассмотрению этих вопросов посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление растворов. К 5 мл гексана или пропанола-2 (х. ч. для хроматографии) в пенициллиновом флаконе емк. 10 мл добавляли по 100 мкл толуола и гептанона-3 (а), тетрахлорида углерода и пентанола-1 (б), либо гептанона-3 и изопропилбензола (в) (все х. ч.). Полученные растворы непосредственно анализировали на газовом хроматографе. Для хромато-масс-спектрометрического анализа их разбавляли соответственно гексаном или пропанолом-2 в 400 раз.

Газохроматографический анализ образцов проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) на колонке ВРХ-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Температура колонки: изотерма 70 или 80°C; газ-носитель азот: а) расход 5.9 мл/мин (линейная скорость 45.5 см/с), деление потока 1 : 3 (режим А) и б) расход 5 мл/мин (линейная скорость 43.2 см/с), сброс 1 : 6 (режим Б). Испаритель содержал вкладыш из стекловаты (~4 см), температуру испарителя варьировали в интервале 120–210°C с шагом 30°C.

Для дозирования использовали микрошприц МШ-10, объем дозируемых проб от 0.5 до 2 мкл, число параллельных дозирования каждого из образцов в каждом из режимов составляло от 2 до 5. Для исключения влияния “человеческого фактора” дозирование всех образцов выполнял один

Таблица 1. Вариации абсолютных площадей пиков толуола ($c = 16.7$ мг/мл) и гептанона-3 ($c = 15.7$ мг/мл) при дозировании их растворов в гексане и пропанол-2 при разных температурах испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Аналит	Растворитель	$S \pm s(S) \times 10^3 (s_r)$, мВ мс				S^{210}/S^{120}
		120°C	150°C	180°C	210°C	
Толуол	Гексан	311.5 ± 16.4 (0.052)	325.2 ± 8.4 (0.026)	360.3 ± 11.2 (0.031)	393.8 ± 29.1 (0.074)	1.26
	Пропанол-2	225.6 ± 2.7 (0.012)	298.1 ± 28.0 (0.093)	367.3 ± 14.2 (0.039)	465.6 ± 29.1 (0.062)	2.06
Гептанон-3	Гексан	203.4 ± 9.6 (0.047)	219.9 ± 7.5 (0.034)	243.9 ± 5.4 (0.022)	270.8 ± 16.0 (0.059)	1.33
	Пропанол-2	136.7 ± 6.2 (0.046)	188.9 ± 19.4 (0.103)	240.5 ± 7.3 (0.030)	309.3 ± 15.3 (0.049)	2.26

исполнитель. Дополнительно проверяли возможности упоминаемого в литературе дозирования “с воздушной подушкой”. В этом способе после отбора пробы в шприц его заполняют ~2 мкл воздуха так, чтобы в момент ввода иглы в нагретый испаритель она была пустой. Однако установлено, что такой способ не устраняет обнаруженных эффектов, а лишь приводит к снижению воспроизводимости результатов. Дозируемые количества всех аналитов при всех значениях деления потока не превышали границы массовой перегрузки используемой колонки (17 ± 4 мкг).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 2010 SE на колонке Optima 5 MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Режим детектирования: ионизация электронами, энергия 70 эВ, регистрация хроматограмм по полному ионному току. Температура колонки: изотерма 80°C, газ-носитель гелий, расход 1.84 мл/мин (линейная скорость 49 см/с), сброс 1 : 10 (режим В), температуру испарителя варьировали в интервале 120–210°C с шагом 30°C. Объем дозируемых проб 1 мкл.

Обработка результатов. Для статистической обработки площадей пиков и вычисления их отношений использовали программное обеспечение Excel (Microsoft Office 2010); для вычисления параметров регрессионных уравнений и построения графиков – ПО Origin (версия 4.1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение эффектов дискриминации при дозировании в капиллярные газохроматографические колонки целесообразно начать с примера, иллюстрирующего конкретные экспериментальные данные. В табл. 1 сопоставлены абсолютные площади пиков толуола и гептанона-3 при дозировании их растворов с одинаковыми массо-объемными концентрациями в гексане и пропанол-2 в режиме А (использовали короткую капиллярную колонку большого диаметра с толстой пленкой неподвижной фазы при делении потока 1 : 3):

Первое, что обращает на себя внимание при рассмотрении приведенных данных – их отчетливо выраженная зависимость от температуры испарителя: при ее увеличении от 120 до 210°C площади пиков толуола и гептанона-3 для растворов этих аналитов в гексане (отношения S^{210}/S^{120}) монотонно возрастают в 1.26 и 1.33 раза, а для растворов в пропанол-2 – в 2.06 и 2.26 раза соответственно. Такой эффект известен и обсуждался в литературе [12], но, как отмечено выше, интерес представляет оценка реальных особенностей и масштабов его проявления. Необходимо отметить, что все значения температур испарителя превышают температуры кипения выбранных растворителей (68.7°C для гексана, 82.3°C для пропанол-2). Обычно полагают, что подобные зависимости обусловлены испарением большей части проб при их дозировании при более высоких температурах. Однако контроль остаточных объемов растворителей, остающихся в шприце после дозирования 1 мкл растворов, показал, что они практически не зависят ни от природы растворителя, ни от температуры испарителя и близки к техническим характеристикам шприцев МШ-1 (объем иглы ~0.7 мкл). Таким образом, значительное увеличение абсолютных площадей пиков определяется именно изменением режима работы делителя потока. Сложности описания этого эффекта еще и в том, что в зависимости от конструкции делителя потока (модели хроматографа) его проявления могут заметно различаться.

Для более наглядного представления наблюдаемых вариаций состава проб, попадающих в хроматографическую колонку при их дозировании с делением потока в различных условиях, рассмотрение зависимостей абсолютных площадей пиков целесообразно дополнить анализом относительных величин, прежде всего, зависимостью отношений площадей пиков одного и того же компонента в разных растворителях от температуры испарителя. Для стандартизации этой операции будем рассматривать отношения площадей пиков аналитов в менее летучем растворителе к значениям для более летучего растворителя, т.е. в нашем случае величины $S_i(\text{пропанол-2})/S_i(\text{гек-}$

Таблица 2. Средние значения вариаций отношений площадей пиков толуола ($c = 16.7$ мг/мл) и гептанона-3 ($c = 15.7$ мг/мл) в пропанол-2 и гексане при разных температурах испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Аналит	Температура испарителя, °С				$S_{\text{отн}}^{210}/S_{\text{отн}}^{120}$
	120	150	180	210	
Толуол	0.72	0.92	1.02	1.18	1.64
Гептанон-3	0.67	0.86	0.99	1.14	1.70

Таблица 3. Средние значения вариаций отношений площадей пиков (S_1/S_2) гептанона-3 ($c = 15.7$ мг/мл) и толуола ($c = 16.7$ мг/мл) в гексане и пропанол-2 при разных температурах испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Растворитель	Температура испарителя, °С				Среднее значение
	120	150	180	210	
Гексан	0.65	0.68	0.68	0.69	0.68 ± 0.02
Пропанол-2	0.61	0.63	0.65	0.66	0.64 ± 0.02

сан). В табл. 2 представлены средние значения таких отношений для толуола и гептанона-3, монотонно возрастающие в 1.6–1.7 раза при повышении температуры испарителя от 120 до 210°С. Таким образом, при относительно низкой температуре испарителя количества аналитов, попадающие в хроматографическую колонку при использовании пусть даже незначительно менее летучего растворителя, оказываются меньшими, чем при использовании более летучего растворителя. Однако при повышении температуры ситуация неожиданно изменяется на прямо противоположную: дозирование растворов с одинаковыми концентрациями аналитов в менее летучем пропанол-2 приводит к большим площадям пиков, чем дозирование их растворов в гексане.

Возможен и третий критерий выявления и контроля эффектов дискриминации, основанный на оценке зависимости отношений площадей пиков разных компонентов в различных растворителях от температуры испарителя. Как и в предыдущем случае, с целью стандартизации этой операции будем рассматривать отношения площадей менее летучего компонента (гептанон-3, $T_{\text{кип}} = 147^\circ\text{C}$) к более летучему (толуол, $T_{\text{кип}} = 110.6^\circ\text{C}$). Такие отношения, вычисленные по данным табл. 1, приведены в табл. 3.

Эта форма представления данных закономерного отражает отсутствие зависимости относительного содержания разных компонентов, попадающих в колонку в результате дозирования проб в разных растворителях, от температуры. Средние значения отношений площадей пиков гептанона-3 и толуола при дозировании их растворов в гексане и пропанол-2 в пределах удвоенной суммы стандартных отклонений не отличаются друг от друга. Отличие этих величин от единицы обусловлено меньшими концентрациями гептанона-3 по сравнению с толуолом (16.7 и 15.7 мг/мл соответ-

ственно) и меньшей чувствительностью ПИД к кислородсодержащему соединению по сравнению с углеводородом.

Таким образом, для характеристики эффектов дискриминации целесообразно использовать не зависимость площадей пиков гомологов от их летучести (числа атомов углерода в молекуле), как изображено на рисунке, а следующие критерии оценки влияния температуры испарителя на результаты определений:

1. Зависимость абсолютных площадей пиков разных аналитов (включая летучие соединения) от температуры испарителя;
2. Зависимость относительных площадей пиков одного и того же компонента в разных растворителях от температуры испарителя;
3. Зависимость относительных площадей пиков различных компонентов в одних и тех же растворителях от температуры испарителя.

При этом собственно эффекты дискриминации иллюстрируют только первые два критерия, тогда как третий выбран для подтверждения закономерного отсутствия каких-либо вариаций.

Отчетливо проявляющиеся зависимости абсолютных и относительных площадей пиков летучих соединений от температуры испарителя представляют собой достаточно неожиданный факт, требующий дополнительного подтверждения. По этой причине приведенная в табл. 1 информация воспроизведена в табл. 4 на примере двух других соединений (четырёххлористый углерод и пентанол-1). Из-за существенно меньшей чувствительности ПИД к CCl_4 концентрации компонентов в образце выбраны отличающимися в ~30 раз, что не сказывается на получаемых результатах. Как и в предыдущем случае, значения отношений S^{210}/S^{120} существенно превышают единицу и больше для менее летучего растворителя (пропа-

Таблица 4. Вариации абсолютных площадей пиков тетрахлорметана ($c \approx 91.5$ мг/мл) и пентанола-1 ($c \approx 3.1$ мг/мл), при дозировании их растворов в гексане и пропанол-2 при разных температурах испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Аналит	Растворитель	$S \pm s(S) \times 10^3 (s_r)$, мВ мс				S^{210}/S^{120}
		120°C	150°C	180°C	210°C	
CCl ₄	Гексан	95.7 ± 0.0 (0.00)	113.1 ± 0.8 (0.007)	131.5 ± 5.0 (0.038)	132.7 ± 2.2 (0.017)	1.39
	Пропанол-2	75.4 ± 1.0 (0.013)	107.1 ± 3.9 (0.036)	151.2 ± 6.2 (0.041)	183.3 ± 6.7 (0.036)	2.43
Пентанол-1	Гексан	38.7 ± 0.1 (0.003)	47.1 ± 0.8 (0.017)	55.6 ± 2.6 (0.047)	54.0 ± 2.6 (0.048)	1.40
	Пропанол-2	25.4 ± 0.5 (0.018)	36.6 ± 2.1 (0.058)	54.8 ± 0.8 (0.014)	72.2 ± 2.3 (0.032)	2.84

нол-2), чем для гексана (2.4–2.8 против 1.4). В табл. 5 представлены отношения площадей пиков каждого из этих компонентов в разных растворителях, достигающие 1.8–2.0, что больше, чем аналогичные отношения в табл. 2. Отношения площадей пиков разных компонентов в одних и тех же растворителях (критерий 3) также не отличаются в пределах удвоенной суммы их стандартных отклонений (табл. 6).

Таким образом, наблюдаемые аномальные зависимости абсолютных и относительных площадей пиков летучих компонентов не связаны с химической природой аналитов, а определяются иными причинами. Для их подтверждения на следующем этапе целесообразно выбрать другие растворители, а также варьировать деление потока при дозировании проб в колонку. В качестве модельного аналита выбран толуол, результаты представлены в табл. 7. Помимо отношения S^{210}/S^{120} не менее информативными оказываются отношения S^{150}/S^{120} или S^{180}/S^{150} . Как и для других растворителей, увеличение температуры при использовании хлороформа и ацетонитрила приводит к увеличению абсолютных площадей пиков, однако для первого из рассматриваемых отношений это увеличение составляет 1.4–1.9 (больше для более полярного ацетонитрила) при делении потока 1 : 3, но значительно меньше (1.0–1.2) при делении потока 1 : 6 (режим разделения Б). Этот факт подтверждает, что все наблюдаемые эффекты обусловлены именно дискриминацией состава проб в делителе потока и в наибольшей степени проявляются при малых отношениях расходов газа носителя на сброс и в колонку, т.е. при работе с короткими (типа Megabore) капиллярными колонками большого диаметра.

Для подтверждения зависимости эффектов дискриминации состава проб от деления потока при их дозировании аналогичные эксперименты были воспроизведены на хромато-масс-спектрометре с использованием стандартной капиллярной колонки длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (режим разделения В, сброс 1 : 10) на примере значительно более разбавленных рас-

творов гептанона-3 и изопропилбензола в гексане и пропанол-2 (табл. 8). Как и во всех рассмотренных выше примерах, наблюдается некоторое увеличение абсолютных площадей пиков по мере повышения температуры испарителя хромато-масс-спектрометра от 120 до 210°C, однако оно оказывается значительно меньшим, чем при меньших значениях сброса: значения S^{180}/S^{150} составляют всего 1.02–1.06. Можно полагать, что дальнейшее увеличение деления потока приведет к еще большему нивелированию эффектов дискриминации.

Таким образом, отчетливо выраженные эффекты дискриминации в наибольшей степени проявляются именно при малых отношениях потоков газа-носителя на сброс и в колонку при дозировании проб в короткие капиллярные колонки большого диаметра. Проявление этих эффектов включает зависимость абсолютных и относительных площадей пиков даже относительно низкокипящих соединений от природы растворителя, величины деления потока и температуры испарителя.

Большее или меньшее влияние изменения условий разделения на регистрируемые площади пиков достаточно хорошо известно в хроматографии. Так, показано, что результаты количественных определений методом внутренней нормализации зависят от температурного режима хроматографической колонки (изотермический или

Таблица 5. Средние значения вариаций отношений площадей пиков тетрахлорметана ($c \approx 91.5$ мг/мл) и пентанола-1 ($c \approx 3.1$ мг/мл) в пропанол-2 и гексане при разных температурах испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Аналит	Температура испарителя, °C				$S_{\text{отн}}^{210}/S_{\text{отн}}^{120}$
	120	150	180	210	
CCl ₄	0.79	0.95	1.15	1.38	1.75
Пентанол-1	0.66	0.78	0.99	1.34	2.03

Таблица 6. Средние значения вариаций отношений площадей пиков пентанола-1 ($c \approx 3.1$ мг/мл) и тетрахлорметана ($c \approx 91.5$ мг/мл) в гексане и пропанол-2 при разных температурах испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Растворитель	Температура испарителя, °С				Среднее значение
	120	150	180	210	
Гексан	0.40	0.42	0.42	0.41	0.41 ± 0.01
Пропанол-2	0.34	0.34	0.36	0.39	0.36 ± 0.02

Таблица 7. Средние значения вариаций абсолютных площадей пиков толуола ($c = 16.7$ мг/мл) (средние значения, при дозировании растворов в хлороформе и ацетонитриле при разных температурах испарителя, режимы разделения А и Б)

Растворитель	Сброс	$S \times 10^3$, мВ мс				S^{150}/S^{120}	S^{180}/S^{150}
		120°С	150°С	180°С	210°С		
Хлороформ	3 : 1	326.4	444.2	520.5	600.9	1.36	1.17
	6 : 1	143.3	145.6	—	—	1.02	—
Ацетонитрил	3 : 1	310.1	593.2	768.2	850.4	1.91	1.30
	6 : 1	110.7	127.5	129.1	126.2	1.15	1.01

программирование температуры) [18, 19], однако такие вариации несопоставимо меньше, чем эффекты дискриминации, характеризующиеся в данной работе. Следовательно, при использовании коротких капиллярных колонок большого диаметра при малых отношениях деления потоков газа-носителя на сброс и в колонку к применению метода внутренней нормализации следует относиться с крайней осторожностью, поскольку результаты могут сильно зависеть даже от таких факторов, как природа растворителя и температура испарителя. В любом случае точность получаемых оценок окажется невысокой.

В качестве другого примера принципиальной нежелательности применения коротких капиллярных колонок с малыми отношениями расходов газа-носителя на сброс и в колонку следует отметить хромато-распределительный метод [5], поскольку для оценки коэффициентов распределения (K_p) аналитов в гетерофазных системах ограничено растворимых друг в друге жидкостей

проще всего использовать отношения площадей пиков:

$$K_p = c_1/c_2 \approx S_1/S_2. \quad (1)$$

Для устранения возможных погрешностей наиболее надежные значения коэффициентов распределения в системах гексан–ацетонитрил [20], гексан–нитрометан [21], гексан–2,2,2-трифторэтанол [22], перфтордекалин–ацетонитрил [23] и других были определены с использованием насадочных газохроматографических колонок (без деления потока при вводе проб), что исключает эффекты дискриминации [18, 19]. Возможности же определения K_p с использованием капиллярных колонок требуют проверки в каждом конкретном случае.

Еще одним важным практическим вопросом представляется проявление эффектов дискриминации при варьировании дозируемых количеств образцов. В табл. 9 сопоставлены вариации средних значений абсолютных площадей пиков тетрахлорметана и пентанола-1 в пропанол-2 и гек-

Таблица 8. Средние значения вариаций абсолютных площадей пиков гептанона-3 ($c \approx 39.3$ мкг/мл) и изопропилбензола ($c \approx 41.4$ мкг/мл) при дозировании их растворов в гексане и пропанол-2 при разных температурах испарителя от 120 до 210°С (режим разделения В, сброс 1 : 10)

Аналит	Растворитель	$S \times 10^3$, мВ мс				S^{180}/S^{150}
		120°С	150°С	180°С	210°С	
Гептанон-3	Гексан	126.4	122.6	128.0	151.6	1.04
	Пропанол-2	—	80.0	81.4	90.0	1.02
Изопропилбензол	Гексан	179.8	174.4	185.0	227.2	1.06
	Пропанол-2	—	144.4	147.0	159.3	1.02

Таблица 9. Средние значения вариаций абсолютных площадей пиков тетрахлорметана ($c \approx 91.5$ мг/мл) и пентанола-1 ($c \approx 3.1$ мг/мл) в пропанол-2 и гексане при варьировании их дозируемых количеств для разных температур испарителя (режим разделения А, сброс 1 : 3)

Аналит	Растворитель	$S \times 10^3$, мВмс							
		120°C		150°C		180°C		210°C	
		0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
CCl ₄	Гексан	43.0	246.1	44.5	298.8	52.6	342.6	52.6	338.4
	Пропанол-2	34.1	160.0	43.6	275.9	54.1	345.7	60.4	375.5
Пентанол-1	Гексан	17.6	99.1	18.5	121.5	22.5	140.0	22.1	139.3
	Пропанол-2	14.0	50.8	17.8	88.6	23.3	125.1	28.0	149.2

Таблица 10. Температурные вариации относительных площадей пиков тетрахлорметана и пентанола-1 в гексане и пропанол-2 при различных равных объемах дозируемых проб (в соответствии с данными табл. 9)

Аналит (объем пробы)	Температура испарителя, °С			
	120	150	180	210
CCl ₄ (0.5 мкл)	1.26	1.02	0.97	0.87
CCl ₄ (2.0 мкл)	1.54	1.08	0.99	0.90
Пентанол-1 (0.5 мкл)	1.26	1.04	0.96	0.79
Пентанол-1 (2.0 мкл)	1.95	1.37	1.12	0.93

сане для проб объемом 0.5 и 2.0 мкл (использован один и тот же микрошприц МШ-10) в таком же как и ранее диапазоне температур испарителя (от 120 до 210°C, режим разделения А, сброс 1 : 3). Данные этой таблицы можно рассматривать вместе с данными для тех же аналитов в табл. 4 для объема проб 1 мкл.

Температурная зависимость относительных площадей пиков одних и тех же компонентов в разных растворителях при различных равных объемах дозируемых проб (критерий 2) для проб разного объема представлена в табл. 10. Наибольшими отличиями характеризуется дозирование при низких температурах испарителя при использовании более высококипящего полярного растворителя (пропанол-2). Последний критерий 3 в этом случае, как и ранее, закономерно подтверждает отсутствие зависимости относительных площадей пиков разных компонентов в одних и тех же растворителях от температуры испарителя.

Хроматографический анализ выполнен с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению "Химия" Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: декабрь 2017 г.).
2. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 222 с. (Rudenko B.A. Kapilliarnaia Khromatografiia. M.: Nauka Publ., 1978.)
3. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / Пер. с чешск. М.: Мир, 1987. 222 с. (Tesaric K., Komarek K. Kapilarni Koloni v Plinove Chromatografii. Praha: SNTL – Nakladatelstvi Technicke Literatury. 1984.)
4. Encyclopedia of Chromatography. 3rd ed. / Ed. Cazes J. New York: Taylor & Francis, 2010. V. 1–3.
5. Березкин В.Г., Ложилова В.Д., Панков А.Г., Ягдовский В.Д. Хромато-распределительный метод. М.: Наука, 1976. 112 с. (Berezkin V.G., Loschilova V.D., Pankov A.F., Yagodovskii V.D. Khromato-raspredelitel'nyi Metod. M.: Nauka Publ., 1976.)
6. Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 1979. V. 2. № 1. P. 15.
7. Chauhan J., Darbre A. Direct injection on capillary columns for gas chromatography // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 1981. V. 4. № 6. P. 260.
8. Schomburg G., Hausig U., Husmann H. Quantitation in capillary gas chromatography with emphasis on the problems of sample introduction // J. Sep. Sci. 1985. V. 8. № 9. P. 566.
9. Barwick V.J. Sources of uncertainty in gas chromatography and high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1999. V. 849. P. 13.
10. Buser H.-R., Haglund P., Muller M.D., Poiger T., Rappe C. Discrimination and thermal degradation of toxaphene compounds in capillary gas chromatography when using split/splitless and on-column injection // Chemosphere. 2000. V. 41. P. 473.
11. Grob K. Split and splitless injection for quantitative gas chromatography: concept, processes, practical guidelines, sources of errors. New York: J. Wiley & Sons, 2008. 480 p.

12. *Дженнингс В.* Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. М.: Мир, 1980. 234 с. (*Jennings W.* Gas Chromatography with Glass Capillary Columns. N.Y.: Acad. Press, 1978.)
13. *Хайвер К., Ньютон Б., Сандра П., Уилсон М., Смит Э.Б., Снайдер У.Д., Гудли П., Лейбранд Р., Филлипс Р.Дж., Гирхарт Р., Сандерс У.Дж.* Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. Хайвера К. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 288 с. (*High Resolution Gas Chromatography* / Ed. Hyver K.J. Wilmington: Hewlett-Packard Co., 1989.)
14. *Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б.* Практическая газовая хроматография. Барнаул: Изд. Алтайского ун-та, 2000. 156 с. (*Tsarev N.I., Tsarev V.I. Katrakov I.B.* Prakticheskaia Gazovaia Khromatografia. Barnaul: Altai Univ. Press, 2000.)
15. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Д.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с. (*Sakodynskii K.I., Brazhnikov V.V., Volkov S.A., Zelvenskii V.Yu., Gankina E.S., Shats V.D.* Analiticheskaia Khromatografia. M.: Khimia Publ., 1993.)
16. *Trass M.* Split injection in gas chromatography: how to reduce inlet discrimination by using a liner with glass wool. Phenomenex Technical Note. TN-2031. 2 p: a871120e-e9e5-4715-a4fd-5e34240eb86c.pdf (дата обращения: декабрь 2017 г.)
17. *Павловский А.А., Зенкевич И.Г.* Особенности зависимости газохроматографических индексов удерживания от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов для капиллярных колонок большой емкости // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 607.
18. *Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю., Климова И.О.* Дискриминация относительных площадей пиков в различных температурных режимах газохроматографического анализа и критерий ее выявления // Лабораторный журн. 2002. № 1(1). С. 26.
19. *Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю., Климова И.О.* Характеристика межлабораторной воспроизводимости результатов количественного хроматографического анализа методом внутренней нормализации // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 2. С. 137. (*Zenkevich I.G., Eschenko A. Yu., Klimova I.O.* Characterization of the interlaboratory reproducibility of results in quantitative gas-chromatographic analysis using the internal normalization method // J. Analyt. Chem. 2005. V. 60. № 2. P. 119.)
20. *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. (*Zenkevich I.G., Vasil'ev A.V.* Comparative characterization of additional data for gas chromatographic identification. New possibilities of using the partition coefficients in hexane-acetonitrile system // J. Analyt. Chem. 1993. V. 48. № 3. P. 335.)
21. *Зенкевич И.Г., Цибульская И.А.* Групповая идентификация органических соединений по газохроматографическим индексам удерживания и коэффициентам распределения в системе гексан/нитрометан // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 341.
22. *Кушакова А.С., Зенкевич И.Г.* Использование системы гексан-2,2,2-трифторэтанол в хромато-распределительном методе // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 2. С. 113. (*Kushakova A.S., Zenkevich I.G.* Use of the hexane-2,2,2-trifluoroethanol system in partition chromatography // J. Analyt. Chem. 2013. V. 68. № 2. P. 100.)
23. *Зенкевич И.Г., Кушакова А.С.* Уникальные вариации коэффициентов распределения гомологов в гетерофазной системе перфтордекалин-ацетонитрил // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 2. С. 237. (*Zenkevich I.G., Kushakova A.S.* Unique variations of the distribution coefficients of homologues in the perfluorodecalin-acetonitrile heterophase system // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 2. P. 337.)