

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.3:66.081.3

ХАРАКТЕРИСТИКА АНОМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ
ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАСАДОЧНЫХ КОЛОНКАХ
С НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗОЙ

© 2022 г. И. Г. Зенкевич^{a,*}, Ю. И. Арутюнов^b, К. А. Копытин^b, И. Ю. Михайлов^b, Л. А. Онучак^b

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

^b Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.08.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Аномалии газохроматографических индексов удерживания (RI) полярных соединений (на примере диметилформамида) на неполярной фазе, заключающиеся в существовании минимумов зависимостей индексов удерживания от температуры, $RI(T)$, или, иначе, изменении знака производных dRI/dT , ранее выявленные для капиллярных колонок, подтверждены для насадочных колонок. Такие аномалии, особенно при малом содержании неподвижной фазы и низких температурах разделения, дополнительно подтверждены рекуррентной аппроксимацией объемов удерживания, $V_N(T + 10\text{ K}) = aV_N(T) + b$, где T – температура колонки. Рассмотрены два способа интерпретации выявленных эффектов, не противоречащие друг другу: первый основан на учете обратимого увеличения полярности неполярной неподвижной фазы в хроматографической зоне за счет присутствия в ней полярного сорбата, второй – предполагает оценку вкладов адсорбции сорбатов на границах раздела фаз. Оба способа объясняют проявление аномалий RI преимущественно при низких температурах разделения и при малом содержании неподвижной фазы. (Третья возможная причина – димеризация полярного сорбата – исключена вследствие незначительных различий вкладов адсорбции полярного диметилформамида и неполярного *n*-гептана.) Роль адсорбции на границах раздела фаз в случае насадочных колонок подтверждена не только оценкой соответствующих вкладов адсорбции, но и увеличением индексов удерживания сорбата при малом содержании фазы на твердом носителе.

Ключевые слова: газовая хроматография, неполярная неподвижная фаза, полярный сорбат, диметилформамид, насадочные колонки, индексы удерживания, интерпретация аномалий

DOI: 10.31857/S004445372203030X

Хроматографическая и хромато-масс-спектрометрическая идентификация органических соединений в значительной степени базируются на использовании таких инвариантов как индексы удерживания (RI) [1]. Межлабораторный разброс этих параметров определяет однозначность и надежность идентификации неизвестных соединений. Среди факторов, снижающих межлабораторную воспроизводимость RI, одним из главных, безусловно, является температурная зависимость, $dRI/dT \neq 0$ [2, 3], где T – температура хроматографической колонки. Поскольку анализ одних и тех же соединений в разных лабораториях в идентичных условиях нереален, то большие температурные коэффициенты dRI/dT проявляются в увеличении стандартных отклонений усредненных значений RI. Слабая температурная зависимость $dRI/dT \ll 1$ объясняет хорошую меж-

лабораторную воспроизводимость RI и малые величины их стандартных отклонений, тогда как соединения с $dRI/dT \gg 0$ отличаются низкой воспроизводимостью RI. Примеры индексов удерживания соединений обоих типов на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах и аналогичных фазах с 5% фенильных групп (в базе [4] их классифицируют как semi-standard) приведены в табл. 1. Стандартные отклонения RI варьируют от 1–4 ед. инд. до 16–28, а в отдельных случаях и более.

Для большинства органических соединений $dRI/dT > 0$; исключения возможны только при определенной структуре молекул, например, при отсутствии в них систем сопряжения и линейной топологии (простые эфиры, алкины и др.).

Другая причина невысокой межлабораторной воспроизводимости RI – трудно учитываемая

Таблица 1. Средние значения газохроматографических индексов удерживания некоторых соединений с незначительной и отчетливо выраженной температурной зависимостью [4] (M – молекулярная масса)

Соединение	M	$RI_{\text{неполярн}}$	$RI_{\text{semi-stand}}$
Соединения с $dRI/dT \ll 1$			
3-Метилотан	128	872 ± 1	871 ± 1
Дибутиловый эфир	130	875 ± 2	858 ± 3
<i>бис</i> -Триметилсилильный эфир молочной кислоты	234	1061 ± 3	1066 ± 1
<i>бис</i> -Триметилсилильный эфир пирокатехина	254	1309 ± 4	1321 ± 10
<i>трис</i> -Триметилсилильный эфир глицерина	308	1292 ± 4	1289 ± 3
<i>пентакис</i> -Триметилсилильный эфир фруктозы	540	1863 ± 3	1867 ± 8
Соединения с $dRI/dT \gg 1$			
1,3-Бутандиол	90	805 ± 28	788 ± 6
Фенантрен	178	1757 ± 16	1775 ± 14
Пирен	202	2068 ± 21	–
Хризен	228	2445 ± 20	2437 ± 24
Дифенилгидантоин	252	2333 ± 24	2371 ± 9
Бензо[а]пирен	252	2811 ± 17	2790 ± 21

сорбция анализируемых соединений в хроматографических системах, приводящая к асимметрии пиков и, следовательно, к сильной зависимости положения их максимумов от количеств сорбатов. Для иллюстрации таких эффектов весьма показателен пример “размывания” пика 4,4'-диаминодифенилового эфира при низкой температуре детектора, приведенный в руководстве [5, с. 95]. Совершенствование конструкций хроматографов в настоящее время позволило исключить подобное размывание, но, что примечательно, индекс удерживания этого соединения с четырьмя активными атомами водорода в составе двух аминогрупп не определен до настоящего времени [4].

Кроме указанных основных причин снижения воспроизводимости газохроматографических индексов удерживания, известен ряд менее значимых факторов. Один из них, выявленный в конце 1990-х гг., заключается в непостоянстве знака температурных коэффициентов индексов удерживания dRI/dT полярных соединений на неполярных неподвижных фазах [6–14]. Для таких соединений обычно $dRI/dT > 0$, но при понижении температуры хроматографической колонки значения RI достигают некоторого минимального значения, после чего снова начинают возрастать. Такой эффект наблюдали для простейших гомологов рядов 2-алканонов, нитроалканов, алканолов, диметилформамида и некоторых других соединений на узких (narrow bore) капиллярных WCOT-колонках (Wall Coated Open Tubular) с тонкими пленками неподвижных фаз (~0.1 мкм). Более детальная характеристика этого эффекта, предпринятая в 2014–2017 гг. [15–21] показала, что особенности его проявления зависят от дозируемых количеств аналитов (при малых дозах аномалии индексов удерживания уменьшаются)

и толщины пленки неподвижной фазы (ее увеличение также минимизирует аномалии) [18]. Наблюдаемые эффекты были интерпретированы в рамках тарелочной теории хроматографического разделения за счет обратимого изменения полярности неподвижной фазы в хроматографической зоне в результате присутствия в ней полярных сорбатов [16, 17, 19]. Такой подход позволил предсказать и экспериментально подтвердить возможность разделения энантиомеров на примере обогащенных одним из энантиомеров образцов α -пинена (при равных содержаниях энантиомеров разделение невозможно) [21].

Все известные к настоящему времени примеры аномальной температурной зависимости индексов удерживания были выявлены только для капиллярных хроматографических колонок. Отчасти это обусловлено все более редким использованием насадочных колонок. Однако если речь идет о всесторонней характеристике некоторого хроматографического эффекта, то возможность его проявлений для насадочных колонок представляет несомненный интерес. Важно, что для насадочных колонок эффекты сорбции разделяемых соединений на границах раздела “неподвижная фаза–твердый носитель” и “неподвижная фаза–газ-носитель” выражены в гораздо большей степени, чем для кварцевых капиллярных колонок. Кроме того, небезынтересно заметить, что насадочные колонки не принято характеризовать толщиной пленки неподвижной фазы (обычно указывают массовое содержание фазы на носителе), хотя такие оценки, безусловно, необходимы для описания рассматриваемых эффектов.

Представим себе некоторый условный носитель с удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$, на который нанесено 10% неподвижной фазы с плотностью

1 г/см³. Тогда толщина пленки такой фазы будет составлять $(0.1 \text{ см}^3/10^4 \text{ см}^2) = 10^{-5} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мм} = 0.1 \text{ мкм}$. Таким образом, насадочные колонки по толщине пленок фаз вполне сопоставимы с современными narrow bore капиллярными WCOT-колонками. Следовательно, если принять предложенную в работах [15–21] интерпретацию рассматриваемого эффекта, то сходство колонок разных типов по толщине пленок фаз позволяет допустить, что аномальная температурная зависимость индексов удерживания должна наблюдаться не только для капиллярных, но и для насадочных колонок с неполярными неподвижными фазами. Особый интерес представляют такие колонки и из-за существенно большего вклада сорбционных эффектов, особенно при низком содержании неподвижных фаз. Настоящая работа посвящена рассмотрению особенностей изменения знака dRI/dT для насадочных колонок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов для хроматографического анализа

Анализ литературных данных показывает, что наиболее информативным сорбентом для выявления аномалий газохроматографических индексов удерживания на неполярных неподвижных фазах представляется диметилформамид (ДМФА), который и использовали в настоящей работе. Готовили насыщенный раствор ДМФА “х.ч.” (“Реахим”, Москва) с концентрацией 189 мг/мл в смеси реперных *n*-алканов C₇ и C₉ (для определения индексов удерживания), насыщенной метаном при комнатной температуре (для измерения “мертвого” временем удерживания). Концентрацию ДМФА в полученном растворе определяли способом внешнего стандарта в результате сравнения с градуировочным раствором с известной концентрацией ДМФА. Количество дозируемого в колонку ДМФА варьировало от 0.077 мкг (при объеме проб 0.05 мкл) до 1.54 мкг (при объеме проб 1.0 мкл).

Условия хроматографического анализа

Газохроматографический анализ проводили на хроматографе Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором с использованием пяти насадочных колонок длиной 1 м и внутренним диаметром 2.0 мм с различным содержанием стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазы ПМС-100 (“Реахим”, Москва) на Хроматоне N AW HMDS (0.100–0.125 мм). Содержание неподвижной фазы составляло 1, 5, 15, 20 и 25% от массы твердого носителя. Температура испарителя 150°C, детектора 200°C. Газ-носитель – водород, объемная скорость 11.5 мл/мин, что соответствует ее оптимальному значению по соот-

ношению Ван-Деемтера. Пробы дозировали шприцем объемом 1.0 мкл, объем проб от 0.05 до 1.0 мкл. Влияние объема проб на индексы удерживания (ДМФА) характеризовали при температуре 90°C; при выявлении температурной зависимости RI температуру колонок варьировали от 30 до 50°C с шагом 5 К и от 50 до 120°C с шагом 10 К (изотермические условия). При каждой температуре проводили не менее трех определений.

Независимую проверку изменения знака производной dRI/dT для ДМФА при использовании капиллярной колонки выполняли на хроматографе Кристалл-5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и WCOT-колонкой VF-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.50 мкм. Газ-носитель – водород, объемная скорость 1.0 мл/мин. Деление потока 1:50. Концентрация ДМФА в растворе 1-пропанола 79 мг/мл, объем проб от 0.05 (дозуемое количество ДМФА 0.077 мкг) до 1.0 мкл (дозуемое количество 1.54 мкг). Измерения RI проводили с интервале 30 – 140°C с шагом 10 К.

Обработка результатов

По временам удерживания ДМФА и реперных *n*-алканов C₇ и C₉ вычисляли значения логарифмических индексов удерживания (Ковача) с их последующим усреднением. Значения факторов асимметрии хроматографических пиков (A_s) принимали равными отношению площадей двух частей пиков после и до перпендикуляра из их максимумов на базовую линию. Для пересчета времен удерживания в абсолютные объемы удерживания V_N (см³) использовали следующее соотношение:

$$V_N = (t_R - t_0)F_C j_3^2, \quad (1)$$

где t_R – абсолютное время удерживания аналита, t_0 – время удерживания несорбирующегося компонента (метан), F_C – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки, j_3^2 – фактор Джеймса–Мартина.

Для оценки констант избыточной адсорбции (K_{GL}) на границе раздела газ-носитель–неподвижная фаза использовали предложенный Мартином подход [22, 23], основанный на соотношении:

$$V_N = K_C V_{\text{фаз}} + K_{GL} A_{GL}, \quad (2)$$

где $K_C = C_L/C_G$ – константа распределения аналита между жидкой и газовой фазами, $V_{\text{фаз}}$ – объем неподвижной фазы (с учетом его вариаций за счет температурной зависимости), A_{GL} – поверхность неподвижной фазы (с учетом содержания фазы на твердом носителе) [24]. Значения удельных объемов удерживания V_g^T (мл/г) принимали равными отношению значений V_N к массе неподвижной фазы в колонке, M_s . Вычисление K_C и K_{GL} про-

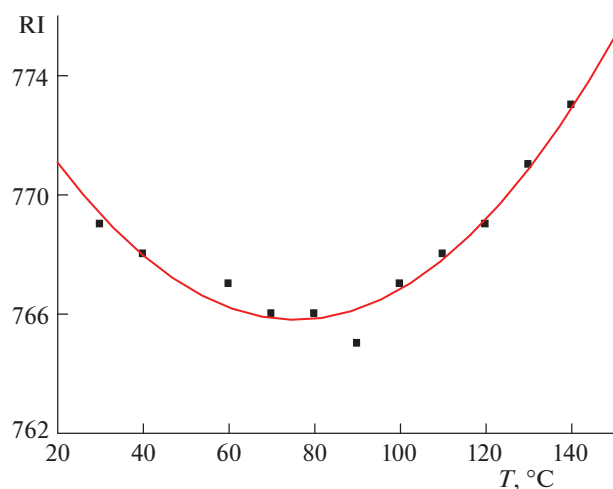


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания диметилформамида от температуры для WCOT-колонки с фазой VF-1 (объем проб 0.5 мкл).

водили с использованием ПО Excel по уравнению линейной регрессии: $y = ax + b$, где $x = V_{\text{фаз}}/A_{\text{GL}}$, а $y = V_{\text{N}}/A_{\text{GL}}$. Тогда коэффициенты a равны K_{C} , а коэффициенты b — константам адсорбции K_{GL} .

Вклад адсорбции на границе раздела газ–неподвижная фаза (β) в суммарное хроматографическое удерживание вычисляли по отношению:

$$\beta = K_{\text{GL}}A_{\text{GL}}/V_{\text{N}}. \quad (3)$$

Изменения внутренней энергии (теплоты) при сорбции в объеме неподвижной фазы ($\Delta_{\text{sp}}\bar{U}^{\circ}$) и адсорбции на ее поверхности ($\Delta_{\text{ads}}\bar{U}^{\circ}$) рассчитывали на основе зависимостей $\ln K_{\text{C}} - 1/T$ и $\ln K_{\text{GL}} - 1/T$ в температурных интервалах, соответствующих областям их линейности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно литературным данным, такое соединение как ДМФА оказалось наиболее “информативным” сорбатом для выявления аномалий газо-

Таблица 2. Зависимость индексов удерживания диметилформамида и параметров асимметрии его пиков от количества анализата (насадочная колонка с 15% ПМС-100, температура 90°C)

V , мкл	m , мкг	RI_{cp}	A_{s}
0.05	0.08	765	3.4
0.10	0.15	765	3.0
0.25	0.38	765	1.4
0.50	0.77	766	0.6
0.70	1.08	769	0.2
1.0	1.54	771	0.1

Обозначения: V — объем пробы, m — количество ДМФА, A_{s} — фактор асимметрии.

хроматографических индексов удерживания полярных соединений на неполярных неподвижных фазах. Это обусловлено отсутствием активных атомов водорода в составе его молекул, вследствие чего наблюдаемые эффекты не искажены образованием водородных связей.

Для независимой проверки изменения знака производной dRI/dT для ДМФА его индексы удерживания измеряли на WCOT-колонке с неполярной неподвижной фазой VF-1 в интервале температур 30–140°C (рис. 1). Результаты подтверждают наличие минимума RI в области 80–90°C, что согласуется с данными [15–21].

Особенности удерживания диметилформамида на насадочной колонке с неполярной неподвижной фазой

На первом этапе характеристики $RI(T)$ для ДМФА целесообразно проверить зависимость RI от абсолютных количеств анализата. Соответствующие данные для насадочной колонки с 15% ПМС-100 при температуре 90°C приведены в табл. 2.

Комментируя значения индексов удерживания ДМФА на насадочной колонке со стандартной неполярной неподвижной фазой, необходимо отметить три особенности. Во-первых, в диапазоне количеств анализата 0.08–0.38 мкг средние значения RI остаются постоянными (765), а их увеличение наблюдается только для больших количеств ДМФА. Во-вторых, 765 заметно выше среднего значения большинства справочных литературных RI этого соединения (746 ± 5), вычисленных по данным, определенным на капиллярных колонках. Первая причина этого состоит, как правило, в больших температурах определения RI на насадочных колонках по сравнению с капиллярными (так как для диметилформамида $dRI/dT > 0$). В пользу этого свидетельствует тот факт, что значение RI на WCOT-колонке VF-1 при 90°C также равно 765. Вторая возможная причина — меньшая инертность носителя неподвижной фазы (Хроматон N AW HMDS) по сравнению с плавленным кварцем WCOT-колонок. И, в-третьих, обращает на себя внимание, что параллельно с возрастанием значений RI при увеличении количеств анализата существенно изменяется асимметрия хроматографических пиков ДМФА. Если в интервале $m = 0.08$ –0.38 мкг фактор асимметрии $A_{\text{s}} > 1$ (что соответствует пикам “с хвостами”), то в интервале $m = 0.77$ –1.54 мкг фактор $A_{\text{s}} < 1$, что означает появление “языков” у хроматографических пиков. Заметим, что значения $m \sim 1.5$ мкг меньше уровня перегрузки насадочных хроматографических колонок.

Как правило, рассмотрение хроматографических данных начинают со времен или объемов удерживания и лишь после этого переходят к индексам удерживания. В нашем же случае более

Таблица 3. Средние значения индексов удерживания диметилформамида на насадочных колонках с содержанием неподвижной фазы 1, 5, 15, 20 и 25% в интервале температур 30–120°C

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание неподвижной фазы, %					RI(1%) – RI(25%)
	1	5	15	20	25	
30	819	781	757	774	751	68
35	825	779	753	762	749	76
40	826	777	751	753	747	79
45	831	776	751	754	751	80
50	834	779	753	758	751	83
60	839	784	756	759	751	88
70	858	788	759	762	753	105
80	871	796	762	763	758	113
90	904	808	766	766	761	143
100	917	814	769	771	764	153
110	932	822	774	777	769	163
120	944	828	778	780	771	173
Средние значения	867 ± 46	794 ± 19	761 ± 9	765 ± 9	756 ± 8	111
$RI(T_{\text{мин}}) - RI_{\text{мин}}$	–	4	6	21	4	

Примечание. Жирным шрифтом здесь и далее выделены минимальные для указанного содержания неподвижной фазы значения индексов удерживания.

информативной представляется характеристика насадочных колонок именно значениями RI, которые для содержания неподвижной фазы ПМС-100 от 1 до 25% при температурах от 30 до 120°C приведены в табл. 3.

При рассмотрении данных табл. 4 первое, что обращает на себя внимание, – значения RI при содержании неподвижной фазы 1% значительно превышают значения RI при больших содержаниях фазы. Эту закономерность характеризуют специально предусмотренные в таблице разности $\Delta RI = RI(1\%) - RI(25\%)$, монотонно возрастающие от 68 до 173 ед. инд. при увеличении температуры от 30 до 120°C. Именно при содержании неподвижной фазы 1% значения RI характеризуются наименьшей воспроизводимостью; их стандартное отклонение составляет 46 ед. инд., тогда как при больших содержаниях фаз всего 9–19 ед. инд. Поскольку индексы удерживания представляют собой относительные параметры удерживания сорбатов (относительно неполярных *n*-алканов), то именно указанная особенность означает существенное возрастание полярности насадки хроматографической колонки при низком содержании неподвижной фазы. Еще одним признаком этого можно считать возрастание значений ΔRI при увеличении температуры.

Однако данные табл. 4 получены для характеристики эффекта изменения знаков dRI/dT при варьировании температуры, или, иначе, с целью выявления минимальных значений RI в рассматриваемом интервале температур 30–120°C. При содержании неподвижной фазы 1% значения RI в

этом интервале монотонно возрастают от 819 до 944 ед. инд., но при больших содержаниях такие минимальные значения, выделенные в табл. 4 жирным шрифтом, отчетливо выявляются при температурах 40–45°C. Тем самым, эффект изменения знака dRI/dT , ранее обнаруженный только для капиллярных колонок с тонкими пленками неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фаз, подтвержден для насадочных колонок с содержанием таких фаз 5–25%.

Рекуррентная аппроксимация температурной зависимости абсолютных параметров удерживания диметилформамида

После подтверждения эффекта изменения знака dRI/dT для ДМФА целесообразно вернуться к рассмотрению особенностей температурной зависимости абсолютных параметров удерживания; значения V_N , соответствующие данным табл. 3, приведены в табл. 4. Малые величины V_N для содержания неподвижной фазы 1% (0.03–0.27) исключены из рассмотрения из-за низкой точности последующих вычислений с их использованием (возможно, с этим же связаны аномалии соответствующих им значений RI).

Если значения $V_N(T)$ при разных температурах в интервале содержания неподвижной фазы на твердом носителе 15–25% приблизительно пропорциональны ее содержанию, то величины при 5% совершенно не соответствуют этой закономерности. Уменьшение содержания фазы с 15 до 5% теоретически должно приводить к уменьше-

Таблица 4. Средние значения абсолютных объемов удерживания (V_N , мл) диметилформаида на насадочных колонках с содержанием неподвижной фазы 5, 15, 20 и 25% в интервале температур 30–120°C

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание неподвижной фазы, %			
	5	15	20	25
30	3.76	34.6	44.6	57.4
40	2.34	18.9	23.8	36.9
50	1.50*	12.4	16.1	24.4
60	1.05	8.68	10.9	16.1
70	0.76	6.23	7.75	11.4
80	0.58	4.49	5.52	8.21
90	0.45	3.36	3.98	6.17
100	0.35	2.63	3.14	4.76
110	0.28	2.04	2.51	3.8
120	0.23	1.65	1.95	2.96

Значения параметров линейных участков рекуррентных зависимостей (4)

Параметры	50–120°C	40–120°C	40–120°C	30–120°C (нет аномалий)
a	0.051 ± 0.008	0.46 ± 0.10	0.42 ± 0.06	0.90 ± 0.12
b	0.61 ± 0.01	0.643 ± 0.011	0.658 ± 0.005	0.630 ± 0.005
R	0.9994	0.9991	0.9998	0.9998
S_0	0.04	0.17	0.11	0.24

*) Одно исправленное значение (вместо экспериментально определенной величины 1.44) позволяет скорректировать положение двух соседних точек на графике рекуррентной зависимости.

нию $V_N(T)$ в 3 раза, тогда как фактически уменьшение составляет 8.1 ± 0.6 . Возможно, что такая аномалия обусловлена особенностями нанесения неподвижных фаз: первоначально заполняются микропоры носителей, менее всего участвующие в удерживании сорбатов [25].

Температурную зависимость $V_N(T)$ в газовой хроматографии обычно аппроксимируют логарифмически-гиперболической функцией $\lg V_N(T) = a/T + b$. Из-за ее нелинейности (график представлен на рис. 2а) трудно выявить какие-либо ее аномалии. Однако существует способ линеаризации подобных нелинейных зависимостей $A(x)$, основанный на их рекуррентной аппроксимации:

$$A(x + Dx) = aA(x) + b, \quad (4)$$

где $Dx = \text{const}$ – постоянный “шаг” вариации значений аргумента, коэффициентов a и b вычисляются методом наименьших квадратов.

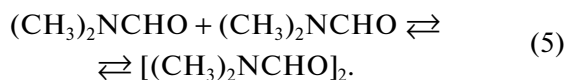
Рекуррентные соотношения применимы к монотонным функциям целочисленных или равноотстоящих значений аргументов и обладают рядом необычных математических свойств. Они сочетают свойства арифметических и геометрических прогрессий, а их математическими эквивалентами служат полиномы переменных степеней [26, 27]. Точки на графиках рекуррентных зависимостей соответствуют “соседним” значениям функций, тогда как значения аргументов на них никак не

представлены. Корректность рекуррентных соотношений для функций равноотстоящих значений аргументов означает их применимость к свойствам, зависящим от температуры, давления или концентраций компонентов смесей; в рассматриваемом случае это температура хроматографической колонки (T). Если природа химических соединений, свойства которых рассматривают, или механизмы процессов с их участием неизменны во всех интервалах $x_{\text{мин}} \leq x \leq x_{\text{макс}}$, то коэффициенты корреляции зависимостей (4) превышают 0.999. Если же природа сорбатов или же механизмы процессов подвержены вариациям, то рекуррентные соотношения не могут обеспечить линейность аппроксимации, что проявляется в снижении значений коэффициентов корреляции, $R < 0.999$. Это свойство рекуррентных соотношений позволило, например, использовать их для выявления образования гидратов анализируемых соединений в обращенно-фазовой ВЭЖХ [28].

График на рис. 2б построен по тем же данным, что и кривая на рис. 2а (табл. 5), и представляет собой графическую интерпретацию рекуррентной аппроксимации температурной зависимости абсолютных объемов удерживания $V_N(T + 10^\circ\text{C}) = aV_N(T) + b$; параметры уравнения линейной регрессии приведены в подписи к рисунку. Восемь из девяти точек на этом графике лежат на прямой (коэффициент корреляции $R = 0.9998$). Девятая

точка, соответствующая паре значений V_N при температурах 40 и 30°C, заметно отклоняется от линии регрессии. Простейшая проверка показывает, что для того, чтобы эта точка соответствовала прямой, проведенной через остальные точки, значение $V_N(30^\circ\text{C})$ должно составлять не 44.6, а 35.5 мл. Следовательно, абсолютный объем удерживания ДМФА при температуре 30°C подвержен действию факторов, приводящих к его сильному завышению. Аналогичная картина (аномалия точки, соответствующей температурам 30–40°C) наблюдается для содержания неподвижной фазы 15%. При содержании фазы 5% линейному участку рекуррентной зависимости не соответствуют уже две точки (30–40°C и 40–50°C). Однако при содержании фазы 25% рекуррентная зависимость $V_N(T + 10^\circ\text{C}) = aV_N(T) + b$ не имеет аномалий; все точки с коэффициентом корреляции ($R = 0.9998$) соответствуют прямой. Параметры линейных участков рекуррентных зависимостей (4) приведены в табл. 5. Это означает, что при низком содержании неподвижной фазы и низких температурах (30–40°C) хроматографическое удерживание ДМФА характеризуется особенностями, не проявляющимися при более высоких температурах и больших содержаниях неподвижной фазы.

Наблюдаемые аномалии хроматографического удерживания можно объяснить тремя способами. Во-первых, они могут быть обусловлены обратимым изменением полярности неподвижной фазы в хроматографической зоне за счет присутствия в них полярных сорбатов [15–21]. Второй, чаще всего принимаемой во внимание причиной подобных эффектов может быть недостаточная инертность насадки хроматографической колонки и обусловленные ею эффекты сорбции, в том числе на границах раздела фаз [25, 29]. Результаты проверки этой гипотезы рассмотрены в следующем разделе. Третье же объяснение предполагает вариации не свойств хроматографической системы, а изменение природы сорбата, а именно известную по литературным данным димеризацию ДМФА [30–33]:



Существование такого димера, находящегося в равновесии с мономерной формой ДМФА, должно проявляться в существенном увеличении параметров удерживания сорбата. Уменьшение содержания фазы на твердом носителе при прочих равных условиях приводит к росту концентрации сорбата в плёнке фазы и, следовательно, увеличению содержания димера. Если константа равновесия реакции (5) зависит от температуры обычным образом, то повышение температуры должно приводить к устранению аномалий удерживания ДМФА, что также согласуется с экспериментальными данными.

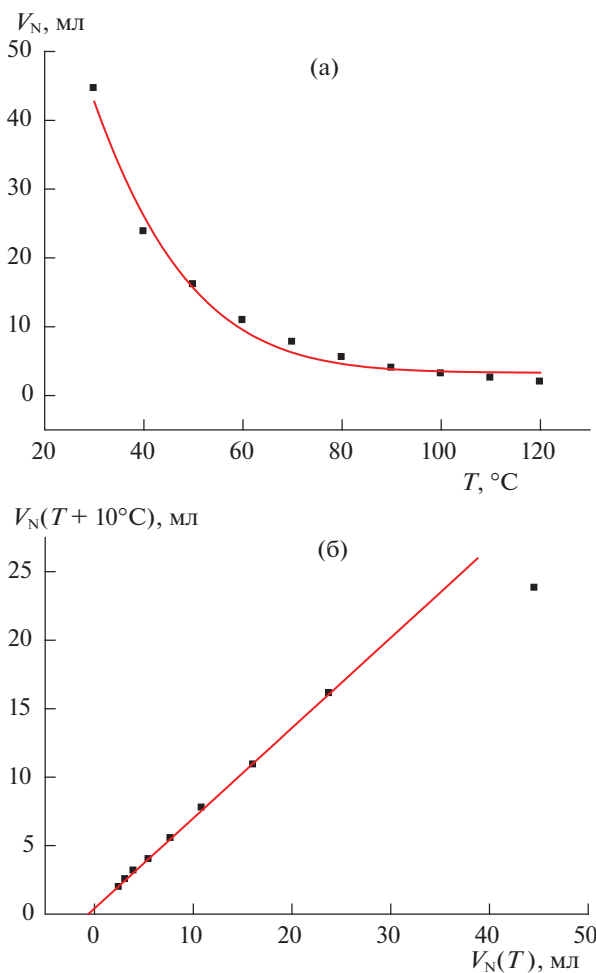


Рис. 2. (а) Температурная зависимость V_N ; (б) график рекуррентной аппроксимации температурной зависимости абсолютных объемов удерживания $V_N(T + 10\text{ K}) = aV_N(T) + b$ (по данным табл. 5); параметры уравнения линейной регрессии по восьми точкам (диапазон 40–120°C): $a = 0.42 \pm 0.06$, $b = 0.658 \pm 0.005$, $R = 0.9998$, $S_0 = 0.11$.

живания ДМФА, что также согласуется с экспериментальными данными.

Оценка влияния сорбционных эффектов на удерживание диметилформамида

Для оценки вклада адсорбции на границе раздела газ–неподвижная фаза (β) в суммарное хроматографическое удерживание использовали соотношение (3). Результаты полученных оценок для ДМФА и (для сравнения) такого неполярного соединения как *n*-гептан приведены в табл. 5.

Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что значения β при разных температурах и разных содержаниях неподвижной фазы достаточно постоянны. При содержании фазы 5% среднее значение β для ДМФА составляет 0.38 ±

Таблица 5. Оценки вклада адсорбции (β) в удерживание диметилформамида и *n*-гептана (для сравнения) на насадочных колонках с содержанием неподвижной фазы 1, 5, 15, 20 и 25% в интервале температур 30–120°C

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание неподвижной фазы, %					Содержание неподвижной фазы, %				
	1	5	15	20	25	1	5	15	20	25
	Диметилформамид					<i>n</i> -Гептан				
30	1.6	0.37	0.11	0.08	0.08	1.1	0.17	0.04	0.04	0.03
35	1.2	0.31	0.10	0.08	0.07	0.78	0.13	0.03	0.03	0.02
40	1.3	0.34	0.12	0.09	0.08	0.98	0.16	0.05	0.03	0.03
45	1.1	0.32	0.10	0.08	0.07	–	–	0.03	–	–
50	1.0	0.29	0.09	0.07	0.06	0.69	0.12	0.04	0.02	0.02
60	1.2	0.34	0.11	0.09	0.08	0.95	0.16	0.04	0.03	0.03
70	1.2	0.37	0.13	0.10	0.08	0.97	0.17	0.05	0.04	0.03
80	1.2	0.38	0.14	0.11	0.09	1.1	0.19	0.08	0.04	0.03
90	1.1	0.42	0.16	0.13	0.11	–	0.29	0.09	0.06	0.05
100	1.1	0.45	0.16	0.13	0.11	–	0.32	0.09	0.07	0.06
110	1.1	0.45	0.18	0.14	0.12	–	0.31	0.10	0.07	0.06
120	1.1	0.48	0.19	0.15	0.13	–	0.36	0.04	0.08	0.06

Примечание. Жирным шрифтом выделены максимальные значения β , соответствующие минимальному содержанию неподвижной фазы и минимальной температуре разделения.

± 0.06 , а для *n*-гептана – 0.22 ± 0.09 . Увеличение содержания фазы закономерно приводит к уменьшению значений β (не более 0.20 для ДМФА и менее 0.10 для *n*-гептана) и повышению их воспроизводимости. Аномальные значения для малого содержания фазы (1%) при минимальной (из рассмотренных) температуре разделения (30°C), выделенные в табл. 5 жирным шрифтом: 1.6 для ДМФА и 1.1 для неполярного углеводорода. Некоторое увеличение значений β при температурах 90–120°C, особенно заметное при содержании фазы 5%, обусловлено, можно полагать, снижением точности оценок β при уменьшении абсолютных значений величин, входящих в формулу (3). Такой экстремальный характер оценок β , соответствующих минимальным температурам, согласуется с выявленными аномалиями рекуррентной аппроксимации данных, когда наибольшими отклонениями характеризуются всего 1–2 значения.

Оценку влияния сорбционных эффектов на удерживание ДМФА проводили также на основании анализа термодинамических характеристик сорбции и адсорбции, в частности изменений внутренней энергии (теплоты), и их сопоставления с величинами, полученными для *n*-алканов C_7 и C_8 . На рис. 3 представлены зависимости логарифма константы распределения от обратной температуры для ДМФА, *n*-гептана и *n*-октана.

Во всем интервале исследованных температур функции $\ln K_c$ от $1/T$ достаточно точно подчиняются линейной зависимости ($R^2 = 0.998$), причем прямая линия для ДМФА расположена строго между прямыми для *n*-гептана и *n*-окта-

на. Значение теплоты сорбции (табл. 6) ДМФА ($\Delta_{sp}U = -33.4$ кДж/моль) не слишком существенно отличается от теплот сорбции *n*-гептана (-32.6 кДж/моль) и *n*-октана (-38.0 кДж/моль), что согласуется с преимущественно дисперсионным характером взаимодействия ДМФА и неполярной полидиметилсилоксановой фазы. Данное утверждение справедливо для насадочных колонок с различным содержанием фазы на твердом носителе, так как величины K_c рассчитывали по уравнению Мартина (2) на основании всего массива экспериментальных данных. Зависимости логарифма константы адсорбции K_{GL} от обратной температуры представлены на рис. 4.

Во всем исследованном интервале температур константа адсорбции K_{GL} ДМФА больше, чем константы адсорбции *n*-гептана и *n*-октана. Для ДМФА, в отличие от *n*-гептана и *n*-октана, на зависимости $\ln K_{GL} - 1/T$ проявляются два участка с разным наклоном линий, характеризующих неодинаковые теплоты адсорбции, причем изменение наклона графика как раз соответствует температурной области минимума на кривых зависимости $RI(\text{ДМФА})$ от температуры.

Теплота адсорбции ДМФА на начальном низкотемпературном (30–50°C) участке ($\Delta_{ads}\bar{U} = -44.4$ кДж/моль) существенно выше, чем в области более высоких температур ($\Delta_{ads}\bar{U} = -20.9$ кДж/моль; 60–120°C). Указанное значение теплоты адсорбции ДМФА (-20.9 кДж/моль) сопоставимо с теплотами адсорбции *n*-гептана (-21.4 кДж/моль) и *n*-октана (-27.7 кДж/моль). Полученные данные свидетельствуют о том, что

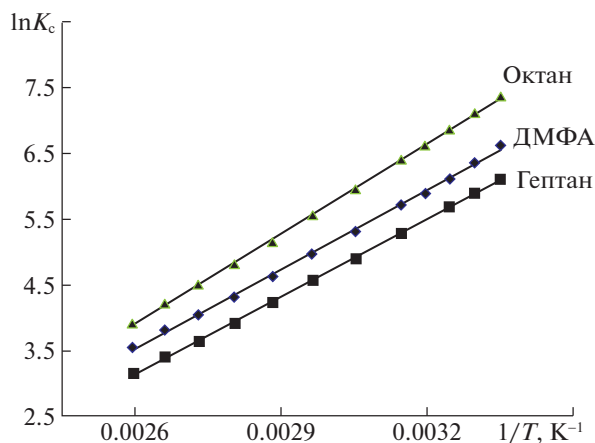


Рис. 3. Зависимости логарифма константы распределения от обратной температуры $\ln K_C(1/T)$ для октана, ДМФА и гептана.

бóльшие значения константы и теплоты адсорбции ДМФА в области низких температур обусловлены вкладом индукционных взаимодействий молекул этого полярного анализита с неполярными молекулами ПМС. С ростом температуры данный вклад уменьшается, и адсорбция ДМФА на границе газ–ПМС обусловлена, как и в случае *n*-алканов, дисперсионными взаимодействиями.

В результате рассмотрения полученных термодинамических данных можно утверждать, что одним из факторов, определяющих вид температурной зависимости RI в области низких температур для полярного ДМФА на насадочных колонках с неполярной неподвижной фазой (полидиметилсилоксан), является его адсорбция на межфазной границе “газ–жидкость” и изменение характера адсорбции в области температур, соответствующей минимуму функции $RI(T)$. Данный вывод не противоречит концепции обратимого увеличения полярности неполярной неподвижной фазы в хроматографической зоне.

Полученные оценки вкладов адсорбции не позволяют предпочесть какое-либо единственное объяснение аномалий удерживания ДМФА на неполярной фазе: обратимое изменение полярности неподвижной фазы в хроматографической зоне за счет присутствия в ней полярных сорбатов или же недостаточную инертность хроматографической системы, приводящую к проявлению эффектов сорбции на границах раздела фаз. Однако третью возможную причину таких эффектов – димеризацию сорбата – можно однозначно исключить из рассмотрения. Из данных табл. 5 следует, что вклады адсорбции для полярного ДМФА закономерно выше, чем для неполярного *n*-гептана, однако, в целом, наблюдаемые различия невелики. Следовательно, если бы причиной аномалий значений dRI/dT была бы полярность анализируе-

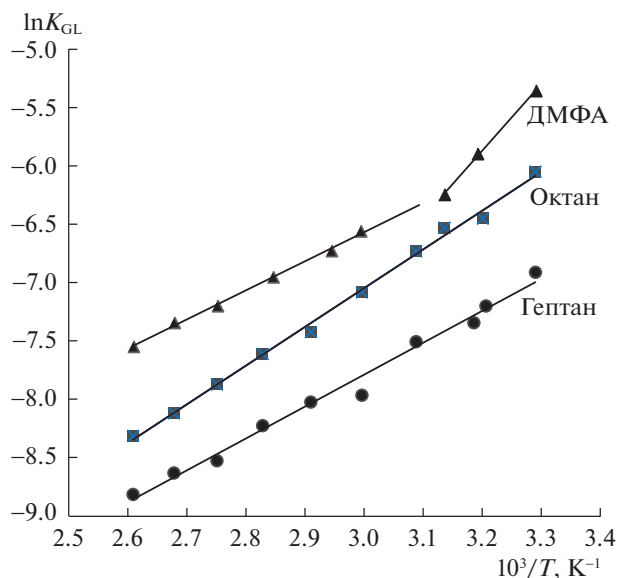


Рис. 4. Зависимости логарифма константы адсорбции ДМФА, *n*-гептана и *n*-октана от обратной температуры $\ln K_{GL}(1/T)$.

мых соединений, то можно было бы ожидать гораздо бóльших различий вкладов адсорбции.

Таким образом, аномалии газохроматографических индексов удерживания полярного диметилформамида на неполярной фазе, ранее выявленные для капиллярных колонок, подтверждены для насадочных колонок. Суть этих аномалий – существование минимумов зависимостей индексов удерживания от температуры, $RI(T)$, или, иначе, изменение знака производных dRI/dT . Такие аномалии отчетливо проявляются в результате рекуррентной аппроксимации параметров (времен или объемов) удерживания, особенно при малом содержании неподвижной фазы и низких температурах разделения.

Из трех возможных причин выявленных аномалий две не противоречат одна другой и не могут быть дифференцированы. Первая – это обратимое изменение полярности неподвижной фазы в хроматографических зонах за счет полярных сорбатов. Вторая предполагает оценку вкладов адсорбции сорбатов на границах раздела фаз (β). Оба варианта интерпретации данных позволяют

Таблица 6. Теплоты сорбции (кДж/моль) диметилформамида в сравнении со значениями для *n*-гептана и *n*-октана

Сорбат	$-\Delta_{sp}\bar{U}^{\circ}$	$-\Delta_{ads}\bar{U}^{\circ}$
Октан	38.0 ± 0.8	27.7 ± 1.3
ДМФА	33.4 ± 0.6	20.9 ± 1.5 (60–120°C) 44.4 ± 4.0 (30–45°C)
Гептан	32.6 ± 0.3	21.4 ± 2.1

объяснить преимущественное проявление аномалий удерживания при низких температурах и при малом содержании неподвижной фазы. Третья возможная причина — димеризация полярного сорбата (диметилформамида) — исключена из-за незначительных различий вкладов адсорбции для соединений разной полярности. Однако важная роль адсорбции сорбатов на границах раздела фаз в случае насадочных колонок подтверждается не только оценкой вкладов (β), но и абсолютными значениями индексов удерживания при разном содержании фазы на твердом носителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kovats' Retention Index System. In Encyclopedia of Chromatography. Ed. by J. Cazes. 3rd Edn. New York, Taylor & Francis. 2010. V. 2. P. 1304.
- Saha N.C., Mitra G.D. // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. № 2. P. 84.
- Mitra G.D., Saha N.C. // Chromatographia. 1973. V. 6. № 2. P. 93.
- NIST 20 (2020) Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH EI MS Library, 2020 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database, Number 69, May 2020. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: июнь 2021 г.).
- Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. 2-е изд. Л.: Химия, 1978, 288 с.
- Hennig P., Engewald W. // Chromatographia. 1994. V. 38. № 1–2. P. 93.
- Héberger K., Görgényi M., Kowalska T. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 973. P. 135.
- Ciazynska-Halarewicz K., Borucka E., Kowalska T. // Acta Chromatogr. 2002. V. 12. P. 65.
- Görgényi M., Héberger K. // J. Chromatogr. 2003. V. 985. P. 11.
- Kowalska T., Héberger K., Görgényi M. // Acta Chromatogr. 2003. V. 13. P. 60.
- Ciazynska-Halarewicz K., Kowalska T. // Ibid. 2003. V. 13. P. 69.
- Mijin D.Z., Antonovic D. // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69. № 10. P. 759.
- Görgényi M., Fekete Z.A., Langenhove H.V., Dewulf J. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1206. P. 178.
- Santiuste J.M., Quintanilla-López J.E., Becerra R., Leb-rón-Aguilar R. // Ibid. 2014. V. 1365. P. 204–211.
- Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 2. С. 171.
- Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 792. <https://doi.org/10.1134/S0036024416040336>
- Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 6. P. 1058. <https://doi.org/10.1134/S2070205115060258>
- Павловский А.А., Zenkevich I.G. // Сорбц. хроматогр. процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 607.
- Pavlovskii A.A., Heberger K., Zenkevich I.G. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1445. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.03.079>
- Павловский А.А., Zenkevich I.G. // Вестн. СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 3. С. 278. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.305>
- Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1584. <https://doi.org/10.1134/S0036024416100320>
- Martin R.L. // Anal. Chem. 1961. V. 33. № 3. P. 347. <https://doi.org/10.1021/ac60197a011>
- Martin R.L. // Ibid. 1963. V. 35. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.1021/ac60194a036>
- Онучак Л.А., Сеницкая Г.Б., Крупнова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 652–661.
- Berezkin V.G. Gas-Liquid-Solid Chromatography. New York: CRC Press, 1991. 256 p.
- Zenkevich I.G. // J. Chemometrics. 2009. V. 23. P. 179. <https://doi.org/10.1002/cem.1214>
- Zenkevich I.G. Recurrent Relationships in Separation Science / In "Chemometrics in Chromatography" Ed. by L. Komsta, Y.V. Heyden, J. Sherma. N.Y.: Taylor & Francis. 2017. Ch. 24. P. 449–468.
- Zenkevich I.G., Никитина Д.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 285. <https://doi.org/10.1134/S003602442102028X>
- Беленький Б.Г., Витенберг А.Г., Туркова Л.Д., Чернышева Н.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. Т. 39. № 2. С. 269.
- Rabinovich M., Pines A. // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 1110. <https://doi.org/10.1039/J2968001110>
- Rabinovich M., Pines A. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 7. P. 1585. <https://doi.org/10.1021/ja01035a001>
- Shundalau M.B., Chybirai P.S., Konyak A.I. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2011. V. 78. № 3. P. 326.
- Zhang C., Pen Z., Lin L., Yin Z. // Molecular Simulations. 2013. V. 39. № 11. P. 875. <https://doi.org/10.1080/08927022.2013.775438>