

## Особенности дозирования и хроматографического разделения проб в высококипящих вязких органических растворителях с использованием капиллярных колонок при малом делении потока газа-носителя

**\*И.Г. Зенкевич, Е. Лелеев**

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 198504, С-Петербург, Университетский просп., 26

\*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: [izenkevich@yandex.ru](mailto:izenkevich@yandex.ru)

Поступила в редакцию 22 июня 2018 г., после исправления – 18 июля 2018 г.

Рассмотрены особенности дозирования и газохроматографического разделения модельных аналитов в их растворах в высококипящих полярных органических растворителях (на примере 1,3-бутандиола) с использованием короткой капиллярной колонки большого внутреннего диаметра (типа Megabore) и малых значений деления потока газа-носителя. Подтверждено проявление эффектов дискриминации, основными из которых оказываются зависимости абсолютных площадей пиков аналитов от температуры испарителя и аналогичные зависимости относительных площадей пиков одних и тех же компонентов в различных растворителях. Показано, что такие эффекты выражены в меньшей степени, чем при использовании низкокипящих растворителей. Показано, что характер зависимости площадей пиков от температуры испарителя ( $S = aT + b$ ) принципиально различен для растворителей с неодинаковыми температурами кипения. Так, для растворов бутилацетата, циклогексанона, анизола, бутилбутирата и ацетофенона в низкокипящем 2-пропанол в интервале температур испарителя 120-180 °С выявлены линейные зависимости  $S(T)$  с коэффициентами корреляции  $r = 0.986 - 0.999$ , тогда как для больших температур испарителя (210-240 °С) типичны существенные отклонения от линейности. Для растворов этих же компонентов в высококипящем 1,3-бутандиоле линейные зависимости  $S(T)$  наблюдаются во всем интервале температур 120-240 °С. Подтверждено, что, так же как и в случае низкокипящих растворителей, эффекты дискриминации слабо влияют на результаты обработки данных газохроматографического анализа образцов в вязких высококипящих растворителях способом внутренней нормализации. Основные погрешности результатов связаны с перегрузкой хроматографической колонки по растворителю, что приводит к значительному уширению его пиков, их асимметрии и перекрыванию с сигналами некоторых целевых аналитов.

**Ключевые слова:** высококипящие вязкие органические растворители, газохроматографический анализ, капиллярные колонки, эффекты дискриминации

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 3, pp. 220-228

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.005

## Features of injection and chromatographic separation of samples in high boiling viscous organic solvents using the capillary columns at a low split ratio

**\*Igor G. Zenkevich, Eugene Leleev**

St. Petersburg State University,  
Russian Federation, 198504, St. Petersburg, Universitetskii prosp., 26

\*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: [izenkevich@yandex.ru](mailto:izenkevich@yandex.ru)

Submitted 22 June 2018, received in revised form 18 July 2018

The features of injection and gas chromatographic separation of stock analytes in their solutions in high boiling viscous polar organic solvents (on the example of 1,3-butanediol) using a short capillary col-

umn of large internal diameter (Megabore type) at low split ratios are considered. The manifestation of so-called discrimination effects is confirmed, with the main of them being the dependence of absolute peak areas vs. injection temperature as well as similar dependence of relative peak areas in different solvents. However, these effects are manifested in a lesser degree than the same effects for the samples dissolved in low boiling solvents. It is demonstrated that the dependencies of peak areas vs. injector temperature ( $S = aT + b$ ) are principally different for solvents with various boiling points. Thus, for the solutions of butyl acetate, cyclohexanone, anisol, butyl butyrate, and acetophenone in low boiling 2-propanol the linear dependencies  $S(T)$  are revealed for the injector temperature range of 120-180°C only (with correlation coefficients  $r = 0.986 - 0.999$ ), while at the higher injector temperatures (210-240°C) the significant deviations from linearity are typical. At the same time, the solutions of the same components in higher boiling 1,3-butanediol demonstrate the linear  $S(T)$  dependencies within the whole temperature range (120-240°C). It is confirmed that the discrimination effects have no significant influence on the results of gas chromatographic analyses of the samples in high boiling solvents if the method of internal normalization is used. The main uncertainties of the results are caused by the column's overloading with the solvent, which leads to the broadening and asymmetry of its peaks and their overlapping with the peaks of some analytes.

**Keywords:** High boiling viscous organic solvents, gas chromatographic analysis, capillary columns, discrimination effects

## ВВЕДЕНИЕ

Самым распространенным способом ввода проб в газовой хроматографии является дозирование в испаритель растворов в относительно низкокипящих органических растворителях [1]. Альтернативные способы (в том числе парофазный анализ) применяют при решении специальных задач, например, при определении летучих компонентов в малолетучих матрицах [2]. В табл. 1 для примера сопоставлены свойства 12 часто используемых низкокипящих органических растворителей (с нор-

**Таблица 1**

Физико-химические и хроматографические свойства некоторых часто используемых низкокипящих органических растворителей

**Table 1**

Physicochemical and chromatographic properties of some commonly used low boiling organic solvents

Соединение	Мол. масса, Да	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Динамическая вязкость (20 °C), спз	$RI_{\text{неполярн}} \pm S_{RI}$
Метанол	32	64.6	0.60	379 ± 7
Этанол	46	78.3	1.2	440 ± 13
2,2,2-Трифторэтанол	100	73.6	1.8	441 ± 7
Ацетон	58	56.1	0.32	448 ± 12
Ацетонитрил	41	81.6	0.36	452 ± 13
Диэтиловый эфир	74	34.5	0.23	485 ± 10
2-Пропанол	60	82.3	2.0	489 ± 11
Дихлорметан	84	40.0	0.43	518 ± 5
Сероуглерод	76	46.3	0.36	524 ± 7
n-Гексан	86	68.7	0.31	600
Этилацетат	88	77.1	0.45	600 ± 5
Хлороформ	118	81.6	0.57	605 ± 4

мальными температурами кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) от 40 до 80 °C), расположенных по возрастанию их индексов удерживания (RI) на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах в интервале приблизительно от 400 до 600. Все перечисленные растворители представляют собой подвижные жидкости с динамическими вязкостями ( $\eta$ , 20 °C) от 0.2 до 2.0 спз (для сравнения, динамическая вязкость воды составляет 1.0 спз). Именно малую вязкость растворителей считают главным условием обеспечения необходимой точности и воспроизводимости дозирования проб стандартными микрошприцами объемом 1 и 10 мкл.

Между тем, в хроматографической практике время от времени возникает необходимость определения следов примесей в высококипящих жидкостях, что предопределяет необходимость их непосредственного дозирования в колонку. Такой вариант длительное время считали встречающимся достаточно редко, поэтому он не рассмотрен во многих руководствах по капиллярной хроматографии [1, 3-5]. Тем не менее, это потребовалось, например, при определении примесей в пропиленкарбонате [ $T_{\text{кип}} = 242$  °C,  $\eta = 2.5$  спз (20 °C)] как потенциальном электролите для химических источников тока [6, 7]. Отличительной особенностью многих подобных растворителей оказывается их высокая вязкость, снижающая воспроизводимость отбора и дозирования проб шприцами. Примером особо вязких высококипящих жидкостей являются диалкилфталаты, даже диметилфталат как простейший из гомологов [ $T_{\text{кип}} = 283-284$  °C,  $\eta = 13.8$  спз (25 °C), 17 спз (20 °C)] [8]. Вязкость следующих гомологов существенно выше:  $\eta = 47$  спз у дибутилфталата и  $\eta = 80$  спз у бис(2-этилгексил)фталата (20 °C). Некоторые полярные высококипящие растворители применяют при производстве пищевых ароматических композиций, что обуславливает необходимость их аналитического контроля. Прежде всего, это относится к нетоксичным (в отличие от этиленгликоля) пропиленгликолю [ $T_{\text{кип}} = 186-188$  °C,  $\eta = 40-43$  спз (25 °C), 57.6 спз (20 °C)], дипропиленгли-

Таблица 2

Физико-химические и хроматографические свойства некоторых высококипящих вязких полярных гликолей

Table 2

Physicochemical and chromatographic properties of some high boiling viscous polar glycols

Соединение	Мол. масса, Да	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Динамическая вязкость ( $T, ^\circ\text{C}$ ), спз	$RI_{\text{неполярн}} \pm s_{RI}$
Этиленгликоль	62	197	16.2 (25 $^\circ\text{C}$ ) [11]	672 $\pm$ 14
1,2-Пропандиол	76	186-188	57.6 (20 $^\circ\text{C}$ ) [11-13]	760 $\pm$ 17
1,3-Пропандиол	76	214	41 (25 $^\circ\text{C}$ )	812 $\pm$ 16
1,2-Бутандиол	90	193	37.2 (30 $^\circ\text{C}$ ) [14]	860 $\pm$ 20
1,3-Бутандиол	90	207	98.3 (25 $^\circ\text{C}$ ) [11]	880 $\pm$ 31
1,4-Бутандиол	90	228-235	84.9 (25 $^\circ\text{C}$ ) [14]	916 $\pm$ 12
Диэтиленгликоль	106	244-246	30.2 (25 $^\circ\text{C}$ ) [11]	936 $\pm$ 12
Дипропиленгликоль*	134	222-236	75 (25 $^\circ\text{C}$ ) 84-98 (20 $^\circ\text{C}$ ) [13]	1012 $\pm$ 12; 1039 $\pm$ 9; 1056 $\pm$ 20
Глицерин (для сравнения)	92	290	940-1490 [11]	1196 $\pm$ 28

Примечание \* - смесь трех структурных изомеров (*перв-перв*, *перв-втор*, *втор-втор*) с указанными индексами удерживания.

колю [ $T_{\text{кип}} = 232 ^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 75$  спз (25  $^\circ\text{C}$ ), 84-98 спз (20  $^\circ\text{C}$ )], трипропиленгликолю [ $T_{\text{кип}} = 265 ^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 57$  спз (25  $^\circ\text{C}$ )] и другим. Известны примеры определения примесей в этиленгликоле [9] и этиленгликоля в пропиленгликоле [10] путем их прямого дозирования в капиллярные колонки.

В табл. 2 сопоставлены физико-химические и хроматографические свойства нескольких высококипящих вязких полярных гликолей. Диапазон их температур кипения составляет 185–245  $^\circ\text{C}$ , а значений  $\eta$  – 16–98 спз, причем вязкость сильно зависит от температуры. Дозирование обычным шприцем глицерина с  $\eta$  порядка  $(1-1.5) \cdot 10^3$  спз, по-видимому, следует признать невозможным. Хроматографические пики таких растворителей попадают в «средние» участки хроматограмм (область  $RI$  650–1050) и, следовательно, могут «мешать» определению многих анализов. По этой причине для определения летучих компонентов в высококипящих растворителях нередко используют такой прием как обратная продувка [15-18]. После элюирования целевых летучих компонентов направление потока газа-носителя меняют на обратное с целью элюирования высококипящих веществ в противоположном направлении для ускорения процесса в целом.

Если позволяет содержание целевых анализов (не слишком мало), то при анализе вязких образцов сохраняет свое значение растворение образцов в менее вязких растворителях. Такой прием был использован, например, при определении примесей в триэтиленгликоле (растворитель изооктиловый спирт) [19].

Однако перечисленные выше особенности не исчерпывают проблем, связанных с прямым анализом высококипящих вязких органических растворителей. Известно, что дозирование проб с делением потока в капиллярные колонки осложняется

эффектами дискриминации [20, 21]. Их часто связывают с прогрессирующим уменьшением площадей пиков менее летучих компонентов проб по сравнению с более летучими. Однако проявления таких эффектов могут быть более «неожиданными»: они достаточно подробно охарактеризованы для растворов в низкокипящих растворителях, тогда как особенности высококипящих растворителей, аналогичных перечисленным в табл. 2, остаются неизвестными. Между тем, такие сведения необходимы для лучшего понимания сути эффектов дискриминации и выявления возможных способов их нивелирования или компенсации.

Настоящая работа посвящена характеристике эффектов дискриминации, проявляющихся в виде зависимостей абсолютных и относительных площадей пиков летучих компонентов растворов в высококипящем растворителе от температуры испарителя. Использована короткая капиллярная колонка большого диаметра при малых величинах деления потока, для которой, по нашим данным [21], эффекты дискриминации выражены в наибольшей степени.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление растворов модельных соединений.** Для характеристики эффектов дискриминации выбраны пять компонентов (все квалификации «х.ч.», «для хроматографии») с индексами удерживания на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фазах в интервале ~800-1050, перечисленные в табл. 3 в порядке их элюирования.

Модельные растворы выбранных компонентов в 2-пропанол (ХЧ) и 1,3-бутандиоле («х.ч.», использован без дополнительной очистки) готовили дозированием 50 мкл каждого из компонентов

**Таблица 3**

Физико-химические и хроматографические свойства компонентов модельных растворов (в порядке элюирования), выбранных для характеристики эффектов дискриминации

**Table 3**

Physicochemical and chromatographic properties of components of stock solutions (in the order of elution) selected for the characterization of discrimination effects

Соединение	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Относительная плотность	$RI_{\text{неполярн}} \pm s_{RI}$	Концентрация в модельных растворах, мкг/мкл
Бутилацетат	126	0.878	$796 \pm 3$	19.5
Циклогексанон	156	0.948	$871 \pm 7$	21.1
Анизол	154	0.995	$902 \pm 6$	22.1
Бутилбутират	166	0.870	$978 \pm 3$	19.3
Ацетофенон	202	1.028	$1042 \pm 9$	22.8

в 2 мл растворителя во флаконах емкостью 10 мл. Для вычисления приведенных в табл. 3 массо-объемных концентраций компонентов использовали справочные значения их относительных плотностей при 20 °С.

**Газохроматографический анализ** образцов проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки (типа

Megabore) с неподвижной фазой ВРХ-1 длиной 10 м и внутренним диаметром 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Температурный режим: линейное программирование температуры от 80 до 220 °С со скоростью 5 град/мин. Газ-носитель - азот, объемная скорость 4.9 мл/мин (линейная скорость 42.4 см/с), деление потока 3 : 1. Температуру испарителя варьировали от 120 до 240 °С. Для дозирования использовали микрошприц МШ-10, объем дозируемых проб 0.4 мкл, число параллельных дозирования каждого из образцов в каждом из режимов не менее трех. Дозируемые количества всех аналитов при выбранном делении потока не превышали ранее установленной границы массовой перегрузки используемой колонки ( $17 \pm 4$  мкг) [22]. Количество же растворителя в пробах (~100 мкг с учетом деления потока) значительно превышало предел массовой перегрузки колонки, что объясняет существенное уширение его пиков и их заметную асимметрию.

Низкокипящий растворитель (2-пропанол,  $RI$   $489 \pm 11$ ) не мешает определению всех компонентов образцов. Что же касается высококипящего 1,3-бутандиола, выходящего из колонки широкой зоной в области  $RI$   $880 \pm 30$ , то он перекрывается с пиками циклогексанона ( $871 \pm 7$ ) и анизола ( $902 \pm 6$ ), а это существенно снижает точность определения площадей их пиков. Однако такой выбор обусловлен тем, что подобное перекрывание весьма вероятно при анализе реальных образцов. Типичные хроматограммы растворов одних и тех же компонентов в 2-пропаноле (а) и 1,3-бутандиоле (б) приведены на рис. 1. В случае «б» на хроматограммах дополнительно регистрируются сигналы примесей в 1,3-бутандиоле, из которых два основных обозначены символом «\*».

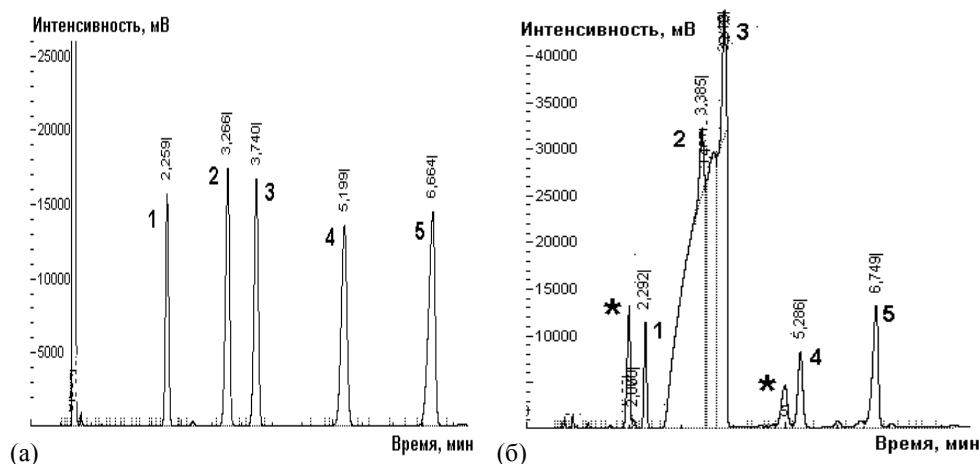


Рис. 1. Типичные хроматограммы растворов модельных компонентов в 2-пропаноле (а) и 1,3-бутандиоле (б). Цифрами обозначены характеризующие аналиты: 1 – бутилацетат, 2 – циклогексанон, 3 – анизол, 4 – бутилбутират, 5 – ацетофенон; компоненты 2 и 3 перекрываются с пиком 1,3-бутандиола. Звездочками на хроматограмме (б) обозначены сигналы примесей в растворителе. Числа над пиками – их времена удерживания (мин)

Fig. 1. Typical chromatograms of the solutions of stock compounds in 2-propanol (a) and 1,3-butanediol (б). Numerical symbols: 1 – butyl acetate, 2 – cyclohexanol, 3 – anisol, 4- butyl butyrate, 5 – acetophenone; components 2 and 3 overlap with the solvent (1,3-butanediol). The peaks of impurities in 1,3-butanediol are marked with asterisks

Таблица 4

Зависимость площадей пиков ( $S$ , мВ·мс·10<sup>-3</sup>, средние значения) компонентов модельных растворов от температуры испарителя

Table 4

Dependence of peak areas ( $S$ , mV·ms·10<sup>-3</sup>, average values) of components of stock solutions vs. injector temperature

Компонент	Растворитель	Температура испарителя, °C					$a^*$	$r^*$
		120	150	180	210	240		
Бутилацетат	2-Пропанол	45.3	56.7	66.5	66.1**	61.9	0.35 ± 0.02	0.999
	1,3-Бутандиол	33.3	37.1	40.5	40.0	39.7	0.12 ± 0.00	0.999
Циклогексанон	2-Пропанол	42.2	75.5	93.5	98.4	93.1	0.86 ± 0.15	0.986
	1,3-Бутандиол	37.5	-	40.1	39.6	40.9	0.03 ± 0.01	0.924
Анизол	2-Пропанол	68.2	84.5	97.9	96.5	90.7	0.50 ± 0.03	0.998
	1,3-Бутандиол	39.8	45.4	51.6	69.2	76.1	0.32 ± 0.04	0.978
Бутилбутират	2-Пропанол	66.6	82.2	101.9	106.8	101.1	0.47 ± 0.07	0.997
	1,3-Бутандиол	41.2	46.2	50.3	53.4	53.8	0.11 ± 0.02	0.965
Ацетофенон	2-Пропанол	75.2	90.4	117.3	126.0	121.4	0.50 ± 0.08	0.983
	1,3-Бутандиол	70.5	78.8	78.1	87.5	101.4	0.24 ± 0.05	0.945

Примечания: \* -  $a$  - коэффициент линейной регрессии  $S = aT + b$ ,  $r$  - соответствующий коэффициент корреляции; \*\* - курсивом здесь и далее набраны значения  $S$ , выходящие за область линейности и не учитываемые при вычислении параметров соответствующего регрессионного уравнения.

**Обработка результатов.** Статистическую обработку площадей пиков и вычисление их отношений проводили с использованием программного обеспечения Excel (Microsoft Office 2010). Для вычисления параметров регрессионных уравнений и построения графиков дополнительно применяли программное обеспечение Origin (версия 4.1). В качестве источников информации по газохроматографическим индексам удерживания на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах и, соответственно, предсказания порядка элюирования компонентов, использовали базу данных [23] (версия 2017 г.) и массив данных одного из авторов (И.З.). Интегрирование площадей пиков проводили в стандартном автоматическом режиме; для перекрывающихся с пиком 1,3-бутандиола компонентов разметку зон интегрирования проводили вручную.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено во введении, наиболее «неожиданным» проявлением эффектов дискриминации при дозировании проб в капиллярные колонки с делением потока газа-носителя оказывается зависимость площадей пиков от температуры испарителя,  $S(T)$ . Для ее характеристики нами были предложены [20, 21] следующие три критерия:

- Исходной информацией является зависимость абсолютных площадей пиков от температуры испарителя (критерий I);
- Преобразованная информация – зависимость относительных площадей пиков одних и тех же компонентов в разных растворителях от температуры испарителя (критерий II);
- При этом должно соблюдаться следующее условие проверки результатов: отношения площадей пиков разных компонентов в одних и тех же раство-

рителях не должны существенно зависеть от температуры испарителя (критерий III). Это означает, что эффекты дискриминации практически не влияют на результаты обработки площадей пиков компонентов в разных растворителях способом внутренней нормализации.

В простейших случаях зависимости  $S(T)$  можно аппроксимировать уравнением линейной регрессии,  $S = aT + b$ . Однако детали такой аппроксимации могут отличаться для разных компонентов в разных растворителях (с неодинаковыми температурами кипения). Типичные примеры графиков подобных зависимостей приведены на рис. 2. Так, для растворов в 2-пропаноле ( $T_{\text{кип}} = 82.3$  °C) для первых трех компонентов (бутилацетат, циклогексанон и анизол) они линейны только в ограниченном интервале температур испарителя (120-180 °C), но для последних двух (бутилбутират и ацетофенон) линейность наблюдается уже в большем интервале температур (120-210 °C). В случае 1,3-бутандиола ( $T_{\text{кип}} = 207$  °C) ограничение линейности интервалом 120-180 °C отмечено только для бутилацетата, тогда как для всех остальных компонентов зависимость  $S(T)$  в первом приближении можно считать линейной во всем охарактеризованном интервале температур (120-240 °C). Абсолютные значения площадей пиков всех компонентов растворов в двух растворителях при пяти температурах испарителя приведены в табл. 4.

Существенной особенностью температурных зависимостей площадей пиков компонентов, дозируемых в виде растворов в разных растворителях, являются различия в величинах коэффициентов  $a$  уравнений линейной регрессии. Если температуры выражены в °C, а площади пиков  $S$  (мВ·мс) представлены с множителем 10<sup>-3</sup>, то для растворов в 2-пропаноле такие коэффициенты варьируют в диапазоне 0.35 – 0.86 (среднее значение 0.54), а для

Таблица 5

Воспроизводимость относительных площадей пиков (%) компонентов модельных растворов от природы растворителя и температуры испарителя

Table 5

Reproducibility of relative peak areas (%) of components of stock solutions vs. solvent origin and injector temperature

Компонент	Растворитель	Температура испарителя, °C					Среднее значение ± стандартное отклонение
		120	150	180	210	240	
Бутилацетат	2-Пропанол	15.2	14.6	13.9	13.4	13.2	14.1 ± 0.8
	1,3-Бутандиол	15.0	-	15.5	13.8	12.7	14.2 ± 1.3
Циклогексанон	2-Пропанол	14.2	19.4	19.6	19.9	19.9	18.6 ± 2.5
	1,3-Бутандиол	16.9	-	15.4	13.7	13.1	14.8 ± 2.7
Анизол	2-Пропанол	22.9	21.7	20.5	19.5	19.4	20.8 ± 1.5
	1,3-Бутандиол	17.9	-	19.8	23.9	24.4	21.5 ± 3.2
Бутилбутират	2-Пропанол	22.4	21.1	21.3	21.6	21.6	<b>21.6 ± 0.5*</b>
	1,3-Бутандиол	18.5	-	19.3	18.4	17.2	<b>18.4 ± 0.9</b>
Ацетофенон	2-Пропанол	25.3	23.2	24.6	25.5	25.9	<b>24.9 ± 1.1*</b>
	1,3-Бутандиол	31.7	-	30.0	30.2	32.5	<b>31.1 ± 1.2</b>

Примечание: \* - жирным шрифтом выделены статистически значимые различия (значения относительных площадей пиков, разности которых превышают сумму их стандартных отклонений).

растворов в 1,3-бутандиоле – в диапазоне 0.03 – 0.33 (среднее значение 0.16), т.е. в три раза меньше. Иными словами, вариации значений  $S_{\text{макс}} / S_{\text{мин}}$  одних и тех же компонентов для растворов в 2-пропаноле составляют 1.44 – 2.33 (среднее значение 1.70), а в случае 1,3-бутандиола – 1.09 – 1.91 (среднее значение 1.39). Следовательно, критерий I подтверждает проявление температурных эффектов дискриминации для проб как для раствора в 2-пропаноле, так и, в меньшей степени, для растворов в высококипящем 1,3-бутандиоле.

Подробно обсуждаемый в публикации [21] вспомогательный критерий II в настоящей работе не использован. Можно только заметить, что отмеченные ранее [21] закономерности полностью подтверждаются на примере рассматриваемых здесь образцов. Так, отношения площадей пиков высоко- и низкокипящих компонентов для высококипя-

щих растворителей относительно более летучих возрастают при повышении температуры испарителя. Например, для пары ацетофенон / бутилацетат такое возрастание для растворов как в 2-пропаноле, так и в 1,3-бутандиоле для интервала температур 120-240 °C составляет ~1.2. Это меньше, чем, например, для растворов тетрахлорметана / 1-пентанола в 2-пропаноле и гексане, для которых увеличение отношений площадей пиков составляет 1.8-2.0 в интервале температур 120-210 °C [21]. Однако факторы, определяющие конкретные величины таких отношений, пока еще неясны.

Для практических целей наиболее важно не теоретическое обсуждение эффектов дискриминации, а возможность их нивелирования для повышения точности количественных определений. По этой причине целесообразно рассмотреть воспроизводимость относительных площадей пиков

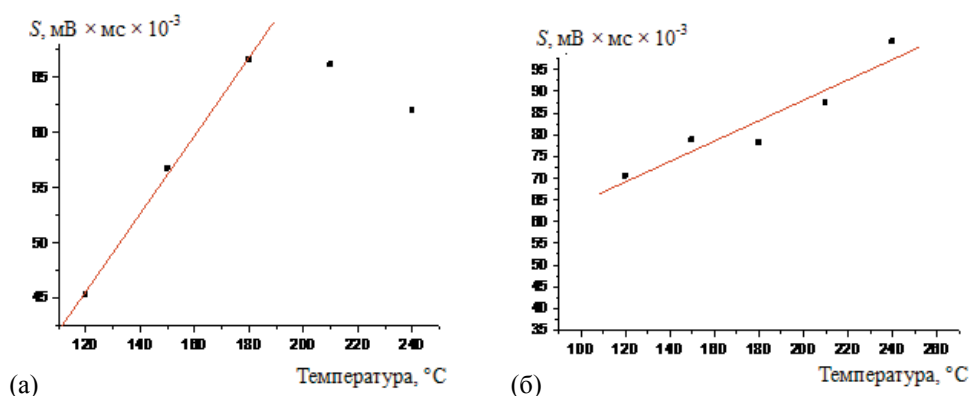


Рис. 2. Типичный вид зависимостей площадей пиков аналитов от температуры испарителя ( $S = aT + b$ ), обусловленных эффектами дискриминации: а) – бутилацетат, растворитель 2-пропанол; б) – ацетофенон, растворитель 1,3-бутандиол

Fig. 2. Typical dependencies of analyte peak areas vs. injector temperature ( $S = aT + b$ ) caused by the discrimination effects: a) butyl acetate (solvent 2-propanol); b) acetophenone (solvent 1,3-butanediol)

( $S_{\text{отн}}$ ) компонентов модельных растворов в зависимости от природы растворителя и температуры испарителя (критерий III). Соответствующие данные представлены в табл. 5. Стандартные отклонения средних значений относительных площадей пиков для растворов в 2-пропаноле составляют 0.5 – 2.5 % (среднее значение 1.3 %), а в 1,3-бутандиоле – 0.9 – 3.2 % (среднее значение 1.7 %) и, следовательно, близки между собой. Пики двух компонентов (циклогексанона и анизола) перекрываются с размытым сигналом 1,3-бутандиола, что должно снижать точность и воспроизводимость определения их площадей. Действительно, стандартные отклонения относительных площадей этих компонентов составляют 1.7 – 3.2 %, тогда как для трех остальных – 0.9-1.3 %. С этим же фактором связаны различия самих относительных площадей: средняя величина  $S_{\text{отн}}$  циклогексанона для растворов в 1,3-бутандиоле несколько меньше, чем для растворов в 2-пропаноле, хотя различия не превышают суммы их стандартных отклонений. Статистически значимые различия относительных площадей, причем разного знака, зарегистрированы для бутилбутирата и ацетофенона. Детальное установление их причин требует более подробного изучения проявлений эффектов дискриминации на примере образцов разного состава. Возможно, что гликоли могут вступать в химические реакции с некоторыми растворенными в них компонентами при высоких температурах испарителя. Однако, в целом, можно подтвердить, что обработка данных газохроматографического анализа образцов в вязких высококипящих растворителях методом внутренней нормализации, несмотря на проявления эффектов дискриминации, не приводит к существенным погрешностям результатов.

Объяснение наблюдаемых эффектов впервые было предложено еще в конце-1970-х – начале 1980-х гг. [24], но его детали заслуживают специального упоминания. Если в момент испарения введенной пробы температура хроматографической колонки была меньше температуры испарителя, то попадание паров растворителя в колонку оказывается непропорционально большим, чем это предопределено установленной величиной деления потока. Иными словами, наблюдается «избыточная» конденсация паров растворителя в колонке. Небезынтересно заметить, что в оригинальных работах такая зависимость была выявлена в результате варьирования не температуры испарителя при постоянной температуре колонки, а, наоборот, температуры колонки при постоянной температуре испарителя [24]. Однако масштабы проявления этого эффекта и его особенности не охарактеризованы до настоящего времени [20, 21], особенно для колонок типа Megabore. В рассматриваемом нами случае неожиданным оказалось отчетливое проявление линейной зависимости  $S(T)$  для нескольких аналитов в интервале температур испарителя

120-180 °С, и практически полное ее исчезновение при больших температурах (табл. 4 и рис. 2а). Возможно, это обусловлено тем, что максимально быстрое испарение пробы приводит к кратковременному повышению давления в испарителе, но установленная величина деления потока при этом не нарушается. Эта особенность некоторым образом имеет отношение к давно известной в газовой хроматографии рекомендации: температура испарителя должна быть согласована с температурой кипения растворителя дозируемых проб и не превышать ее более чем на 100 °С.

Выявленные закономерности дозирования и обработки результатов газохроматографического анализа растворов в вязких высококипящих растворителях в сочетании с другими критериями использованы для выбора и оптимизации условий газохроматографического анализа пищевых ароматизаторов на основе дипропиленгликоля.

## ВЫВОДЫ

На примере растворов модельных летучих компонентов в низко- и высококипящем растворителе проанализированы особенности проявления эффектов дискриминации при их дозировании с делением потока в короткую капиллярную колонку большого диаметра. Показано, что зависимость абсолютных площадей пиков от температуры испарителя,  $S(T)$ , выражена в большей степени для растворов в низкокипящем растворителе (2-пропанол), чем для растворов в высококипящем 1,3-бутандиоле. Подтверждено относительно слабое влияние эффектов дискриминации на результаты внутренней нормализации площадей пиков. В целом же, зависимости  $S(T)$  различных аналитов оказываются достаточно сложными и требуют более подробной характеристики.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## ACKNOWLEDGEMENTS

Gas chromatographic analysis of stock samples was carried out using the equipment of “Chemistry” Resource Educational Center at The Institute for Chemistry of St. Petersburg State University. The authors are grateful to the staff of the Center for assistance.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем. Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. Москва: Мир, 1988. В 2-х тт.

2. Ioffe B.V., Vitenberg A.G. *Head-space analysis & related methods in gas chromatography*. New York: John Wiley & Sons, 1982. 276 p.
3. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. Пер. с чешского. М.: Мир, 1987. 224 с.
4. Сандра П. Ввод пробы в капиллярную колонку. Гл. 3 в кн. *Высокоэффективная газовая хроматография*. Ред. К. Хайвер. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 288 с.; С. 59-132.
5. *Analytical methods to quantify suspected allergens (and isomers) in ready to inject fragrance materials by GC and MS*. Brussels: The Internat. Fragr. Assoc., Anal. Working Group, 2016. 88 p.
6. Зенкевич И.Г., Быстрова Г.И., Иоффе Б.В. Анализ примесей в пропиленкарбонате для химических источников тока // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 4. С. 879-886.
7. Зенкевич И.Г., Быстрова Г.И. Количественный анализ смесей, нестабильных в условиях хроматографического разделения. Определение примеси пропиленгликоля в пропиленкарбонате // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 9. С. 1686-1693.
8. Densities, refractive indices and viscosities of the binary mixtures of dimethyl phthalate or dimethyl adipate with tetrahydrofuran / A.B. Knezevic-Stefanovic [et al.] // *J. Serb. Chem. Soc.* 2014. V. 79. № 1. P. 77-87.
9. Analysis of impurities in ethylene glycol with JMS-T100GC AccuTOF GC. JEOL Technical Notes. MS Tips No. 43, 2005. P. 1-3.
10. Analysis of impurity ethylene glycol in 1,2-propylene glycol. Technical Note. Wilmington: Agilent Technol., 2010. 2 p.
11. [http://www.accudynetest.com/visc\\_table\\_print.html](http://www.accudynetest.com/visc_table_print.html) (дата обращения: июнь 2018 г.)
12. Density, viscosity, surface tension, and molar volume of propylene glycol + water mixtures from 293 to 323 K and correlations by the Jouyban-Acree model / I.S. Khattab [et al.] // *Arab. J. Chem.* 2017. V. 10. P. S71-S75.
13. *A guide to glycols*. Midland: The Dow Chem. Comp., 2003. 58 p.
14. The viscous properties of diols. IV. 1,2- and 1,3-Butanediol in butanol solutions / G. Czechowski [et al.] // *Z. Naturforsch.* 2004. V. 59a. P. 119-123.
15. Hagman G., Roeraade J. On-line liquid backflush – a new technique for GC analysis of samples containing non-volatile material // *J. Sep. Sci.* 1993. V. 16. № 7. P. 445-449.
16. Milner C., Kinghorn R., Klee M.S. The use of automated backflush on the 7890A/5975A GC-MS systems. Application. Wilmington: Agilent Technol. Inc., 2008. 10 p.
17. Setting up Siflow™ for backflush in your GC. Technical Article. Singapore: SGE Analyt. Sci. 2011. 5 p.
18. Back-flushing and heart cut capillary GC using planar microfluidic Deans switching for the separation of benzene and alkylbenzenes in industrial samples / M.R. Jakobs [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1421. P. 123-128.
19. Li R., Miao C., Wang Y. Purity analysis of industrial triethylene glycol by capillary GC // *J. Chromatogr. Sci.* 1998. V. 36. P. 349-351.
20. Zenkevich I.G., Olisov D.A. Discrimination effects during low split injections into Megabore capillary columns // *Abstr. 42<sup>nd</sup> Internat. Symp. on Capillary Chromatography*. Riva del Garda: Italy, May 2018. A-02.
21. Зенкевич И.Г., Олисов Д.А. Эффекты дискриминации состава проб при их дозировании в капиллярные газохроматографические колонки с делением потока // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. В печати.
22. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Overloading control of gas chromatographic systems // *J. Sep. Sci.* 2015. V. 38. P. 2848-2856.
23. 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: июнь 2018 г.).
24. Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1982. V. 236. P. 297-306.

## REFERENCES

1. *Handbuch der Gaschromatographie*. Eds. E. Leibnitz, H.G. Struppe. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1984.
2. Ioffe B.V., Vitenberg A.G. *Head-space analysis & related methods in gas chromatography*. New York: John Wiley & Sons, 1982. 276 p.
3. Tesarik K., Komarek K. *Kapilarni kolony v plinove chromatografii*. Praha: SNTL – Nakladatelstvi Technicke Literatury, 1984.
4. Sandra P. Sample injection into capillary column. Chapter 3 in: *High Resolution Gas Chromatography*. Ed. K.J. Hyver, Wilmington: Hewlett-Packard Co., 1989.
5. *Analytical methods to quantify suspected allergens (and isomers) in ready to inject fragrance materials by GC and MS*. Brussels: The Internat. Fragr. Assoc., Anal. Working Group, 2016, 88 p.
6. Zenkevich I.G., Bystrova G.I., Ioffe B.V. [Analysis of impurities in propylene carbonate for chemical power sources]. *Rus. J. General Chem.*, 1984, vol. 57, no. 4, pp. 879-886. (In Russian).
7. Zenkevich I.G., Bystrova G.I. [Quantitative analysis of mixtures unstable during gas chromatographic separation. Determination of propylene glycol impurity in propylene carbonate]. *J. Analyt. Chem.*, 1985, vol. 50, no. 9, pp. 1686-1693 (In Russian)
8. Knezevic-Stefanovic A.B., Smiljanic J.D., Serbanovic S.P., Radovic I.R., Kijevcanin M.L.J. Densities, refractive indices and viscosities of the binary mixtures of dimethyl phthalate or dimethyl adipate with tetrahydrofuran. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2014, vol. 79, no. 1, pp. 77-87.
9. *Analysis of impurities in ethylene glycol with JMS-T100GC AccuTOF GC*. JEOL Technical Notes. MS Tips No. 43, 2005, pp. 1-3.
10. *Analysis of impurity ethylene glycol in 1,2-propylene glycol*. Technical Note. Wilmington: Agilent Technol., 2010, 2 p.
11. [http://www.accudynetest.com/visc\\_table\\_print.html](http://www.accudynetest.com/visc_table_print.html) (Accessed: June 2018)
12. Khattab I.S., Bandarkar F., Khoubnasabjafari M., Jouyban A. Density, viscosity, surface tension, and molar volume of propylene glycol + water mixtures from 293 to 323 K and correlations by the Jouyban-Acree model. *Arab. J. Chem.*, 2017, vol. 10, pp. S71-S75. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.07.012
13. *A guide to Glycols*. Midland: The Dow Chem. Comp., 2003, 58 p.
14. Czechowski G., Jarosiewicz P., Rabięga A., Jadzyn J. The viscous properties of diols. IV. 1,2- and 1,3-Butanediol in butanol solutions. *Z. Naturforsch.*, 2004, vol. 59a, pp. 119-123.
15. Hagman G., Roeraade J. On-line liquid backflush – a new technique for GC analysis of samples containing non-volatile material. *J. Sep. Sci.*, 1993, vol. 16, no. 7, pp. 445-449. doi: 10.1002/jhrc.1240160714
16. Milner C., Kinghorn R., Klee M.S. *The use of automated backflush on the 7890A/5975A GC-MS systems*. Application. Wilmington: Agilent Technol. Inc., 2008, 10 p.



17. *Setting up Silflow™ for backflush in your GC*. Technical Article. Singapore: SGE Analyt. Sci., 2011, 5 p.
18. Jakobs M.R., Gras R., Nesterenko P.N., Luong J., Shellie R.A. Back-flushing and heart cut capillary GC using planar microfluidic Deans switching for the separation of benzene and alkylbenzenes in industrial samples. *J. Chromatogr. A*, 2015, vol. 1421, pp. 123-128. doi: 10.1016/j.chroma.2015.10.027.
19. Li R., Miao C., Wang Y. Purity analysis of industrial triethylene glycol by capillary GC. *J. Chromatogr. Sci.*, 1998, vol. 36, pp. 349-351.
20. Zenkevich I.G., Olisov D.A. Discrimination effects during low split injections into Megabore capillary columns. *Abstr. 42<sup>nd</sup> Internat. Symp. on Capillary Chromatography*. Riva del Garda: Italy, May 2018, rep. A-02.
21. Zenkevich I.G., Olisov D.A. [Discrimination effects during split injection into capillary columns]. *J. Anal. Chem.*, 2018, vol. 73. (In Russian). (*in press*).
22. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Overloading control of gas chromatographic systems. *J. Sep. Sci.* 2015, vol. 38, pp. 2848-2856. doi: 10.1002/jssc.201401471.
23. *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> (Accessed: June 2018).
24. Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1982, vol. 236, pp. 297-306. doi: 10.1016/S0021-9673(00)84878-5.