УДК: 543.544.45

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОЛЯРНЫХ ФАЗАХ

И.Г. Зенкевич, А.А. Павловский

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», институт химии
198504, С-Петербург, Университетский пр. 26
izenkevich@mail15.com

Поступила в редакцию 14 января 2014 г.,
после доработки – 15 мая 2014 г.

На примере соединений различной химической природы (диметилформамид, диметилсульфоксид и некоторые другие) выполнена экспериментальная проверка аномальной температурной зависимости индексов удерживания $RI(T)$ полярных аналитов на неполярной неподвижной фазе (ВРХ-1). Суть этой аномалии, впервые выявленной в 1990 – начале 2000 гг., заключается в непостоянстве знака температурных коэффициентов $\beta = dRI/dT$, что приводит к появлению минимумов RI . Более подробное рассмотрение зависимости $RI(T)$ показало, что такие аномалии не связаны с перегрузкой хроматографических колонок, а их вид, как установлено впервые, зависит от дозируемых количеств аналитов. Например, при увеличении количества диметилформамида в хроматографической зоне от 0.6 до 17 мкг зависимость $RI(T)$ трансформируется из нелинейной возрастающей к зависимости с минимумом и, далее, к линейно убывающей. Показано, что одной из причин наблюдаемых аномалий является увеличение асимметрии хроматографических пиков полярных аналитов на неполярных фазах при уменьшении температуры.

Ключевые слова: газовая хроматография, полярные аналиты, неполярные неподвижные фазы, индексы удерживания, аномальная температурная зависимость.

Зенкевич Игорь Георгиевич – д.х.н., профессор кафедры органической химии, зав. лабораторией газовой хроматографии химического факультета СПбГУ.

Область научных интересов: хроматографические методы анализа, идентификация неизвестных веществ.

Автор/соавтор более 550 публикаций.

Павловский Александр Александрович – студент 2-го курса магистратуры химического факультета СПбГУ. Тема работы связана с характеристикой температурной зависимости газохроматографических индексов удерживания.

Первая публикация.

Введение

Индексы удерживания (RI) относятся к хроматографическим инвариантам, характеризующимся наибольшей межлабораторной воспроизводимостью. Это предопределяет использование таких величин для идентификации компонентов сложных смесей в тех случаях, когда препаративное выделение компонентов и, следовательно, применение для этих целей других аналитических методов (например, спектроскопии ЯМР) невозможно [1, 2]:

$$RI = RI_n + (RI_{n+k} - RI_n) [f(t_{R,x}) - f(t_{R,n})] / [f(t_{R,n+k}) - f(t_{R,n})], \quad (1)$$

где $t_{R,n} < t_{R,x} < t_{R,n+k}$ – времена удерживания реперных n -алканов с числом атомов углерода n и $n+k$ и характеризуемого компонента, $RI_n = 100n$. Вид функ-

ции $f(t_R)$ определяется температурным режимом газохроматографического анализа: $f(t_R) = \lg(t_R - t_0)$ (индексы Ковача для изотермических условий), $f(t_R) = t_R$ (линейные индексы для программирования температуры) или $f(t_R) = t_R + q \lg(t_R)$ – линейно-логарифмические индексы, применимые в любых режимах.

В настоящее время значениями RI на стандартных неполярных (полидиметилсилоксаны) и полярных (полиэтиленгликоли) неподвижных фазах охарактеризовано более 70 тысяч органических соединений [3]. Однозначность идентификации на основе одномерных аналитических параметров, к которым относятся RI , определяется межлабораторной воспроизводимостью этих параметров. Следовательно, выявление факторов, влияющих на разброс RI , относится к важным задачам хроматографии.

Одним из главных источников межлабораторных вариаций R_I считают их температурную зависимость, которую в первом приближении часто полагают линейной, ограничиваясь двумя первыми слагаемыми разложения функции $R_I(T)$ в ряд Тейлора [1, 4-6]:

$$R_I(T) = R_I(T_0) + dR_I/dT (T - T_0), \quad (2)$$

где $\beta = dR_I/dT \approx [R_I(T_2) - R_I(T_1)] / (T_2 - T_1)$ – температурный коэффициент индексов удерживания.

До настоящего времени распространено мнение [5, 6], что значения коэффициентов β определяются только типом неподвижной фазы хроматографической колонки и, прежде всего, химической природой анализируемых соединений (возрастают с увеличением числа циклов в молекулах), т.е. варьируют в зависимости от степени топологического подобия молекулярных структур аналитов и реперных n -алканов. Если для некоторых соединений, например линейных алкинов и алканкарбоксилатов, $-0.1 \leq \beta \leq 0$, то для разветвленных изоалканов $0 \leq \beta \leq 0.1$, моноциклических соединений (арены, циклоалканы и др.) $0.2 \leq \beta \leq 0.4$, бициклических $0.4 \leq \beta \leq 0.8$ и т.д. Для большинства органических соединений $\beta > 0$, но более детальная классификация этих параметров нерациональна из-за их невысокой воспроизводимости.

Наряду с многочисленными примерами аппроксимации зависимостей $R_I(T)$ линейными регрессионными уравнениями, известны случаи нелинейных зависимостей, для которых были рекомендованы трехпараметровые соотношения: уравнение Антуана (3) [1] и более сложное гиперболически-логарифмическое уравнение (4) [7-9], не получившие, правда, широкого распространения:

$$R_I(T) = A + B / (T + C) \quad (3)$$

и

$$R_I(T) = A + B/T + C \ln T. \quad (4)$$

Рис. 1. График зависимости индексов удерживания пропонионитрила C_2H_5CN на неполярной фазе HP-1 (WCOT колонка, толщина пленки фазы 0.5 мкм) от температуры по данным [12]

Несмотря на общепризнанный монотонный характер зависимостей $R_I(T)$ для различных соединений, в 1990 – начале 2000-х гг. были выявлены примеры аномальной температурной зависимости индексов удерживания полярных соединений на неполярных фазах [8-12]. На примерах таких соединений как алифатические альдегиды и кетоны [9, 11], нитроалканы и нитрилы алканкарбоновых кислот [12], а также некоторых соединений C_{10} , содержащих гидроксильные группы (цитронеллол, тимол, карвакрол) [10], было показано, что понижение температуры сначала закономерно проявляется в уменьшении R_I , но далее эта зависимость может стать возрастающей, то есть температурные коэффициенты $\beta = dR_I/dT$ меняют знак. В результате на графиках зависимостей $R_I(T)$ появляются минимумы, подобные изображенному на рис. 1 для пропонионитрила [12].

Попытки теоретической интерпретации наблюдаемого эффекта оказались неудачными [13] именно из-за невозможности объяснить появление минимумов зависимостей $R_I(T)$. Между тем, такой эффект представляет весьма принципиальный для понимания сути важнейших хроматографических процессов и заслуживает более подробного рассмотрения. Настоящая статья посвящена проверке степени общности эффекта смены знаков коэффициентов $\beta = dR_I/dT$ на примерах других полярных органических соединений, а также выявлению не рассматривавшейся ранее в работах [8, 10-12] зависимости этого эффекта от количеств дозируемых в хроматографическую колонку веществ.

Экспериментальная часть

Характеризуемые соединения (диметилформамид и диметилсульфоксид квалификации «Ч», объем от 10 до 250 мкл) смешивали с реперными n -алканами C_6 - C_8 в количествах 50-100 мкл; (для диметилсульфоксида вместо n -октана использовали n -нонан) и растворяли в 0.5-5.0 мл изопропилового спирта. Выбранный растворитель обладает достаточно высокой температурой кипения ($T_{кип} = 82.4$ °C), но индексом удерживания на стандартных неполярных фазах менее 500 (486 ± 9), что не мешает регистрации пика реперного n -гексана. Концентрации целевых компонентов пересчитывали в массо-объемные единицы (мкг/мкл) с учетом плотностей при комнатной температуре.

Анализ модельных смесей проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой из плавленого кварца длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм со стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой ВРХ-1 в изотермических условиях (диапазон температур от 120 до 30 °C). Объемная скорость газа-носителя азота – 5.1 мл/мин (линейная 48.5 см/с), деление потока – 6.4 : 1, температура испарителя

Таблица 1

Характеристики полярности некоторых соединений, использованных для характеристики зависимости $Rf(T)$

Соединение, литература	Мол. масса, Да	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Дипольный момент μ , D	Справочное значение $Rf_{\text{неполярн}}$	$\Delta Rf = Rf_{\text{полярн}} - Rf_{\text{неполярн}}$
Ацетон [11]	58	$20.7 \pm 0.4^{**}$	2.8 ± 0.1	472 ± 12	348
Бутаналь [11]	72	13.4	2.7	580 ± 7	299
Нитрометан [12]	61	37.2 ± 1.4	3.4 ± 0.2	531 ± 6	621
Ацетонитрил [12]	41	37.3 ± 1.0	3.7 ± 0.2	460 ± 13	542
Диметилформамид*	73	37.1 ± 0.8	3.8 ± 0.1	749 ± 16	576
Диметилсульфоксид*	78	47.1 ± 1.2	4.0 ± 0.1	790 ± 18	-

Примечания: * – соединения, охарактеризованные в настоящей работе; ** – здесь и далее – средние значения и их стандартные отклонения, вычисленные усреднением нескольких приведенных в литературе величин.

– 120 °C, температура детектора –150 °C. Дозируемые количества всех образцов – 0.5 мкл.

Для оценки значений факторов асимметрии A^* (отношения площадей двух частей хроматографических пиков, образуемых перпендикулярами, опущенными из их максимумов на базовую линию) использовали стандартное программное обеспечение «Хроматэк Аналитик 2.6» (опции «слившиеся пики» и «разделить пик»).

Значения времен удерживания несорбирующегося газа (t_0) вычисляли по временам удерживания трех последовательных n -алканов C_6 – C_8 методом Петерсона и Хирша [14]. Для вычисления логарифмических индексов удерживания (индексов Ковача) применяли простейшую программу (QBasic). При каждой температуре определяли 2-4 значения Rf с их последующим усреднением; все значения Rf представлены с точностью до десятых долей. Построение графиков зависимостей $Rf(T)$ и вычисление параметров соответствующих регрессионных уравнений проводили с использованием программного обеспечения Origin (версии 4.1 и 8.1).

Результаты и их обсуждение

Эффект непостоянства знака коэффициентов температурной зависимости индексов удерживания полярных аналитов на неполярных фазах и превращение монотонных зависимостей $\beta = dRf/dT$ в функции, имеющие минимумы, был ранее продемонстрирован на примерах соединений нескольких классов. Если этот эффект обусловлен именно полярностью аналитов, то закономерно он должен быть более выраженным для нитроалканов (RNO_2) и нитрилов алканкарбоновых кислот (RCN) [12], чем для менее полярных алифатических альдегидов и кетонов [9, 13]. Следовательно представляет интерес расширение перечня охарактеризованных аналитов, прежде всего за счет включения в него соединений, сравнимых по полярности с RNO_2 и RCN .

При характеристике рассматриваемого эффекта важно исключить вероятность перегрузки хроматографических колонок. Так, в работе [10] он наблюдался при дозировании со сбросом (1 : 50) 1

мкл растворов полярных веществ (0.01-0.02 % по объему) в пентане. Однако в некоторых публикациях [11, 12] концентрации аналитов и их дозируемые количества не указаны (!), что заставило обратиться непосредственно к их автору. В соответствии с частным сообщением (К. Heberger, 2014), в этих работах также анализировали растворы. В нашем случае для исключения перегрузки использовали капиллярную колонку большого диаметра (0.53 мм) с толстой пленкой фазы (2.65 мкм), а дозирование проб (0.5 мкл) проводили с делением потока.

В табл. 1 для четырех соединений, для которых аномальная зависимость $Rf(T)$ наблюдалась ранее [11, 12], и охарактеризованных в настоящей работе диметилформамида (**ДМФА**) и диметилсульфоксида (**ДМСО**) сопоставлены такие характеристики полярности, как диэлектрическая проницаемость (ϵ), дипольный момент (μ) и разности индексов на стандартных полярных полиэтиленгликолях и стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах ($\Delta Rf = Rf_{\text{полярн}} - Rf_{\text{неполярн}}$).

Как следует из сопоставления данных, значения ϵ , μ и ΔRf для ДМФА и ДМСО ближе к значениям для CH_3NO_2 и CH_3CN , чем к значениям для ацетона и бутанала, что позволяет рассчитывать на проявление для этих аналитов эффектов, аналогичных наблюдавшимся ранее в работах [8, 10-12]. В отличие от литературных данных (все эксперименты были проведены при постоянстве дозируемых количеств модельных соединений) в нашем случае зависимость $Rf(T)$ для ДМФ была проверена для его растворов с различными концентрациями, в том числе соответствующих абсолютных дозируемым количествам 0.6 мкг (I), 4.3 мкг (II) и 16.9 мкг (III). Значения Rf ДМФ в диапазоне температур от 120 до 30 °C для трех серий экспериментов приведены в табл. 2.

Выявленные различия в виде зависимостей $Rf(T)$ в этих трех случаях настолько существенны, что данные этой таблицы заслуживают графического представления, приведенного на рис. 2.

Вопреки характеристике выявленного эффекта в работах [8, 10-12], его особенности оказались сильно зависящими от дозируемых коли-

Таблица 2

Различия в температурной зависимости индексов удерживания диметилформамида и асимметрии пиков при вариациях его дозируемых количеств

T, °C	Концентрация диметилформамида в образце, мкг/мкл (количество аналита в дозируемой пробе, мкг)					
	9.0 (0.6) (I)		63.3 (4.3) (II)		250 (16.9) (III)	
	RI	A*	RI	A*	RI	A*
120	750.0	1.17	756.2	1.11	762.2	0.64
110	748.4	1.07	755.1	1.01	763.4	0.35
100	746.7	1.03	754.1	0.69	764.6	0.22
90	745.5	0.99	753.6	0.56	764.2	0.17
80	744.2	0.94	753.4	0.47	765.2	0.14
70	743.0	0.76	753.9	0.39	765.1	0.09
60	742.5	0.78	754.0	0.33	765.9	0.10
50	741.9	0.76	754.5	0.28	766.9	0.12
40	741.8	0.77	755.6	0.27	768.2	0.06
30	741.6	0.83	756.2	0.32	767.0	0.11

ществ полярных аналитов. При этом проявление этого эффекта не связано с перегрузкой хроматографической колонки, поскольку он наиболее выражен при уменьшении температуры колонки, то есть при уширении хроматографических зон. При малых дозах ДМФА (I, 0.6 мкг в пробе) зависимость $RI(T)$ нормально возрастает, не имеет минимума, но при температурах ниже 80 °C заметно проявляется ее нелинейность. В соответствии с литературными рекомендациями, в этом случае такая зависимость может быть аппроксимирована полиномом второй степени:

$$RI = aT^2 + bT + c \quad (5)$$

где $a = (1.08 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$; $b = -0.068 \pm 0.009$; $c = 742.7 \pm 0.3$; $r = 0.998$.

При увеличении дозируемых количеств ДМФА приблизительно на порядок (до 4.3 мкг, II) зависимость $RI(T)$ превращается в зависимость, **имеющую минимум** $RI_{\min}(T_{\min}) = 753.4$ при температуре ~80 °C. Следует подчеркнуть, что эта температура не является фиксированной для данного соеди-

нения и выбранной хроматографической колонки, так как при изменении дозируемого количества ДМФА значения как $RI_{\min}$, так и $T_{\min}$ варьируют. Такая зависимость также может быть аппроксимирована полиномом второй степени (5), а ее параметры составляют:

$$a = (1.33 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}; \quad b = -0.204 \pm 0.015; \\ c = 761.4 \pm 0.5; \quad r = 0.966.$$

И, наконец, при увеличении дозируемого количества ДМФА до ~17 мкг (III) зависимость $RI(T)$ **трансформируется в монотонно убывающую** (I), для аппроксимации которой можно использовать уже не полином второго порядка, а уравнение линейной регрессии:

$$RI = aT + b \quad (6)$$

где $a = (-56.6 \pm 6.5) \cdot 10^{-3}$; $b = 769.5 \pm 0.5$; $r = -0.951$.

Заслуживает упоминания то, что при увеличении дозируемых количеств полярных компонентов заметно возрастают значения свободных членов уравнений (5) и (6) (эквивалентны RI при температуре 0 °C), а коэффициенты корреляции уменьшаются, что отражает некоторое увеличение разброса данных.

Следует заметить, что рассматриваемые необычные примеры зависимости $RI(T)$ наблюдаются не для всех, а только лишь для некоторых полярных аналитов. Не удается выявить существование минимумов $RI(T)$ для ДМСО. Очень слабо они выражены для алифатических спиртов ROH, для которых на стандартных неполярных фазах преобладает «нормальная» убывающая зависимость ($\beta < 0$). Видимо, с этим и связан тот факт, что рассматриваемый эффект был выявлен только в 1990 – начале 2000 гг.

Таким образом, известная из литературы [8, 10-12] нелинейная зависимость индексов удерживания полярных соединений от температуры на неполярных неподвижных фазах представляет собой лишь частный случай более общих вариаций температурной зависимости RI , определяемых дозируемыми количествами аналитов. Имеющие минимумы зависимости $RI(T)$ (рис. 1) наблюдаются

Рис. 2. Графическое представление данных табл. 2 по зависимости индексов удерживания диметилформамида от температуры для различных дозируемых количеств: I – 0.6, II – 4.3, III – 16.9 мкг в пробе

только при определенных соотношениях дозируемых количеств аналитов и параметров хроматографических колонок, тогда как при их изменении они могут приобретать иной вид, иллюстрируемый рис. 2. Следовательно, выбор единых общих уравнений [(2), (3) или (4)] для описания зависимостей $R/(T)$ в значительной степени лишен смысла, так как аппроксимация конкретного набора данных может потребовать применения иных соотношений.

Физико-химическое обоснование наблюдаемых эффектов требует специальных экспериментов, что не входило в задачи настоящей работы. Однако предварительные комментарии могут быть высказаны на основании имеющихся данных. Важно заметить, что понижение температуры при анализе одних и тех же образцов при использовании неполярных неподвижных фаз чаще всего приводит к увеличению асимметрии хроматографических пиков наиболее полярных компонентов. Для иллюстрации этого положения все данные табл. 2 сопоставлены с соответствующими значениями факторов асимметрии A^* . При этом, в отличие от «традиционного» определения фактора асимметрии как отношения двух составляющих ширины хроматографических пиков, измеренных на 10 % его высоты ($A = L_2/L_1$), в настоящей работе для фактора A^* использовано иное соотношение, а именно отношение площадей двух частей хроматографических пиков, разделяемых перпендикуляром, опущенным из максимума пика на базовую линию [16]. Меньшие единицы значения параметров как A , так и A^* соответствуют асимметричным пикам с размытыми передними фронтами, а соотношения A или $A^* > 1$ – пикам с размытыми обратными склонами (рис. 3). Если значения A^* не отличаются от единицы более чем на 0.25 (т.е. принадлежат диапазону от 1.25 до 0.75), то такие пики можно считать достаточно симметричными. При больших отклонениях значений A или A^* от единицы их асимметрия отчетливо заметна визуально.

При малых количествах дозируемых в колонку аналитов (I) значения фактора асимметрии A^* во всем интервале температур от 120 до 30 °C

Рис. 3. Иллюстрация «традиционного» способа вычисления фактора асимметрии хроматографических пиков (а) $A = L_2 / L_1$ [15] и модифицированного варианта, $A^* = S_2 / S_1$ [16]

не выходят за пределы диапазона 1.17-0.76, тогда как при увеличении дозируемых количеств (II) понижение температуры приводит к существенному возрастанию асимметрии (уменьшению A^* от 1.11 до 0.27). Дальнейшее увеличение дозируемых количеств (III) обуславливает существенные искажения формы пиков, когда значения A^* достигают 0.06-0.10 (табл. 2). Для более наглядного представления степени искажения формы хроматографических пиков в последнем случае на рис. 4 сопоставлены фрагменты трех хроматограмм, соответствующих температурам 120, 100 и 30 °C, характеризующиеся крайне асимметричными пиками ДМФА. При этом форма пиков реперных неполярных n -алканов практически не изменяется, и они остаются симметричными. Следовательно, одной из причин выявленной в работах [8, 10-12] аномальной температурной зависимости индексов удерживания является неправомерность сопоставления значений R/I для хроматографических пиков, характеризующихся разной степенью асимметрии.

Заключение

Получены дополнительные данные для выявленной в 1990 – начале 2000 гг. необычной температурной зависимости индексов удерживания полярных соединений на неполярных фазах, характеризующейся наличием минимумов индексов удержива-

Рис. 4. Фрагменты хроматограмм (серия III) между двумя соседними реперными n -алканами (C_7 и C_8), иллюстрирующие изменение асимметрии пиков диметилформамида (ДМФА) в зависимости от температуры, °C: а – 120 ($A^* = 0.64$), б – 100 ($A^* = 0.22$) и в – 30 ($A^* = 0.11$). По оси абсцисс – время удерживания, по оси ординат – интенсивность сигналов, усл. ед.

ния, т.е. вариациями знаков коэффициентов их температурной зависимости. Установлено, что такую аномалию следует рассматривать как проявление более общей закономерности: индексы удерживания зависят от температуры, но параметры этой зависимости в свою очередь определяются дозируемыми количествами аналитов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Головня Р.В., Арсеньев Ю.Н. Система индексов удерживания и ее физико-химическое применение // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 12. С. 2221-2246.
2. Зенкевич И.Г. Новые методы расчета газохроматографических индексов удерживания В сб. «100 лет хроматографии». М.: Наука, 2003. С. 311-336.
3. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: 14. 01. 2014).
4. Zenkevich I.G. Kovats' Retention Index System. In Encyclopedia of Chromatography. 3rd Edn. Ed. J. Cazes. Boca Raton: CRC Press. 2010. P. 1304-1310.
5. Mitra G.D., Saha N.C. Theory of the linearity of retention index with column temperature. Its versatility and importance in gas chromatography // Chromatographia. 1973. V. 6, № 1. P. 93-103.
6. Bangjie C., Shaoyi P. The temperature dependence of retention indices in gas chromatography // Chromatographia. 1988. V. 25, № 8. P. 731-734.
7. Ciazynska-Halarewicz K., Borucka E., Kowalska T. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography. Statistical and thermodynamic verification of a "kinetic" model // Acta Chromatographica. 2002. V. 12. P. 65-79.
8. Ciazynska-Halarewicz K., Kowalska T. A study of the dependence of the Kovats retention index on the temperature of analysis on stationary phases of different polarity // Acta Chromatographica. 2003. V. 13. P. 69-80.
9. Mijin D.Z., Antonovic D. Temperature dependence of the Kovats retention indices for aryl 1,3-diketones on a DB-5 capillary column // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69, № 10. P. 759-767.
10. Hennig P., Engewald W. Influence of adsorption effects on retention indices of selected C10-hydroxy compounds at various temperatures // Chromatographia. 1994. V. 38, № 1/2. P. 93-97.
11. Heberger K., Gordenyi M., Kowalska T. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography revisited // J. Chromatogr. A. 2002. V. 973. P. 135-142.
12. Gordenyi M., Heberger K. Minimum in the temperature dependence of the Kovats retention indices of nitroalkanes and alkanenitriles on an apolar phase // J. Chromatogr. 2003. V. 985. P. 11-19.
13. Kowalska T., Heberger K., Gordenyi M. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography. Explanation of empirical constants by use of transition-state theory // Acta Chromatographica. 2003. V. 13. P. 60-68.
14. Zenkevich I.G. Evaluating the holdup time of gas-chromatographic systems in various temperature regimes by using recurrent relations // Chromatographia. 2012. V. 75. P. 767-777.
15. Poole C.F. The Essence of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 2003. 925 p.
16. Зенкевич И.Г., Макаров А.А. Новое определение и интерпретация асимметрии хроматографических пиков при анализе органических соединений // Тез. Международн. конф. «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». СПб: июнь 2006. № 8-005. С. 217.

RECONSIDERING "UNUSUAL" TEMPERATURE DEPENDENCE OF GAS CHROMATOGRAPHIC RETENTION INDICES OF POLAR COMPOUNDS ON NON-POLAR STATIONARY PHASES

Igor G. Zenkevich, Alexander A. Pavlovskii

*St. Petersburg State University, Institute of Chemistry
Universitetskii pr., 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation.
izenkevich@mail15.com*

Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices, $RI(T)$, of polar analytes on non-polar stationary phase (BPX-1) was re-considered on the example of compounds of different chemical origin (dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, etc.). This anomaly, revealed first at 1990s – beginning of 2000s implies the variations in the signs of temperature coefficients, $\beta = dRI/dT$, that leads to the appearance the minima of retention indices. The more detailed characterization of this anomaly permits us to conclude that the total view of the dependencies $RI(T)$ is determined by the amounts of analytes being injected into GC column, but no effects of column overloading the column are observed.

The phenomenological explanation of the effects observed is the increasing the asymmetry of chromatographic peaks of polar analytes on non-polar phases at the lower temperatures.

Key words: gas chromatography, polar analytes, non-polar stationary phases, retention indices, abnormal temperature dependence.

REFERENCES

1. Golovnya R.V., Arsen'ev Yu.N. *Uspekhi khimii* [Rus. Chem. Rev.], 1973, vol. 42, no. 12, pp. 2221-2246 (in Russian).
2. Zenkevich I.G. *100 let khromatographii* [100 years of chromatography]. Moscow: Nauka, 2003, pp. 311-336 (in Russian).
3. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. Available at: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: 14. 01. 2014).
4. Zenkevich I.G. *Kovats' Retention Index System*. In Encyclopedia of Chromatography. 3rd Edn. Ed. J. Cazes. Boca Raton: CRC Press. 2010, pp. 1304-1310.
5. Mitra G.D., Saha N.C. Theory of the linearity of retention index with column temperature. Its versatility and importance in gas chromatography. *Chromatographia*, 1973, vol. 6, no. 1, pp. 93-103.
6. Bangjie C., Shaoyi P. The temperature dependence of retention indices in gas chromatography. *Chromatographia*, 1988, vol. 25, no. 8, pp. 731-734.
7. Ciazynska-Halarewicz K., Borucka E., Kowalska T. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography. Statistical and thermodynamic verification of a "kinetic" model. *Acta Chromatographica*, 2002, vol. 12, pp. 65-79.
8. Ciazynska-Halarewicz K., Kowalska T. A study of the dependence of the Kovats retention index on the temperature of analysis on stationary phases of different polarity. *Acta Chromatographica*, 2003, vol. 13, pp. 69-80.
9. Mijin D.Z., Antonovic D. Temperature dependence of the Kovats retention indices for aryl 1,3-diketones on a DB-5 capillary column. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2004, vol. 69, no. 10, pp. 759-767.
10. Hennig P., Engewald W. Influence of adsorption effects on retention indices of selected C10-hydroxy compounds at various temperatures. *Chromatographia*, 1994, vol. 38, no. 1/2, pp. 93-97.
11. Heberger K., Gordenyi M., Kowalska T. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography revisited. *J. Chromatogr. A*, 2002, vol. 973, pp. 135-142.
12. Gordenyi M., Heberger K. Minimum in the temperature dependence of the Kovats retention indices of nitroalkanes and alkanenitriles on an apolar phase. *J. Chromatogr. A*, 2003, vol. 985, pp. 11-19.
13. Kowalska T., Heberger K., Gordenyi M. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography. Explanation of empirical constants by use of transition-state theory. *Acta Chromatographica*, 2003, vol. 13, pp. 60-68.
14. Zenkevich I.G. Evaluating the holdup time of gas-chromatographic systems in various temperature regimes by using recurrent relations. *Chromatographia*, 2012, vol. 75, pp. 767-777.
15. Poole C.F. *The Essence of Chromatography*. Amsterdam: Elsevier, 2003. 925 p.
16. Zenkevich I.G., Makarov A.A. Abstr. International Conf. «Organic chemistry since Butlerov and Beilstein till present» St. Petersburg, June 2006, no. 8-005. p. 217 (in Russian).