

## ХИМИЯ

УДК 543.544.3

*А. А. Павловский, И. Г. Зенкевич***АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ  
(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)**

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В обзоре рассмотрено влияние температуры ( $T$ ) газохроматографического разделения на вариации изотермических индексов удерживания ( $RI$ ), а также возможности использования температурных коэффициентов индексов удерживания  $\beta = dRI/dT$  для идентификации аналитов. На примерах соединений разных классов и неподвижных фаз различной полярности проанализированы особенности линейной и нелинейной аппроксимации зависимостей  $RI(T)$ . Особый интерес представляют аномальные зависимости  $RI(T)$  с экстремумами, которые наблюдаются для некоторых полярных аналитов на неполярных фазах. Суть этой аномалии, впервые выявленной в 1990-х — начале 2000-х гг., заключается в непостоянстве знака температурных коэффициентов  $\beta$ , что приводит к появлению на графиках зависимостей  $RI(T)$  минимумов или максимумов. Обсуждены понятия индекса энтропии, а также первой и второй производных индекса удерживания, которые предлагали для объяснения аномалий зависимостей  $RI(T)$ . Хотя длительное время общепризнанным было мнение о том, что только химическая природа аналита и тип неподвижной фазы определяют вид зависимости  $RI(T)$ , недавно было продемонстрировано влияние дозируемого количества полярного аналита на вид зависимостей  $RI(T)$ . Показано, что «интегральной» причиной проявления аномальных температурных эффектов индексов удерживания является динамическая модификация неполярной фазы полярным аналитом. Библиогр. 125 назв. Ил. 6.

*Ключевые слова:* газовая хроматография, полярные аналиты, неполярные неподвижные фазы, газохроматографические индексы удерживания, аномальная температурная зависимость индексов удерживания, динамическая модификация неподвижной фазы аналитами.

**Для цитирования:** Павловский А. А., Зенкевич И. Г. Аномалии температурной зависимости газохроматографических индексов удерживания (обзор литературы) // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 3. С. 278–312. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.305>

## ANOMALIES OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF GAS-CHROMATOGRAPHIC RETENTION INDICES (REVIEW OF LITERATURE)

St. Petersburg State University,  
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The influence of temperature ( $T$ ) of gas chromatographic separation on variations of isothermal retention indices (RI) and the possibility of using temperature coefficients of retention indices  $\beta = dRI/dT$  for identification of analytes is considered in the review. Features of linear and nonlinear approximations of  $RI(T)$  dependencies is considered on the example of compounds of different chemical origin and stationary phases of different polarities. Of special interest are the anomalous dependences of  $RI(T)$  with extrema which are observed for some polar analytes on nonpolar phases. This anomaly, first discovered in 1990s — beginning of 2000s, implies the variations in the signs of temperature coefficients  $\beta$  which leads to appearance of minima or maxima on the plots of the  $RI(T)$  dependences. Concepts of the entropy index, first and second derivatives of the retention indices proposed to explain the anomalies of dependencies  $RI(T)$  are discussed. Despite general acceptance for a long time that only the chemical nature of the analyte and the type of stationary phase determine the character of the  $RI(T)$  dependence, effect of injected amount of polar analyte on the character of  $RI(T)$  dependences was recently revealed. It is shown that these anomalous temperature effects are caused by the dynamic modification of nonpolar phase by polar analyte. Refs 125. Figs 6.

*Keywords:* gas chromatography, polar analytes, non-polar stationary phases, gas chromatographic retention indices, anomalous temperature dependence of retention indices, dynamic modification of stationary phase by analytes.

**For citation:** Pavlovskii A. A., Zenkevich I. G. Anomalies of temperature dependence of gas-chromatographic retention indices (review of literature). *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 4 (62), iss. 3. P. 278–312. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.305>

**Введение.** Изотермические индексы удерживания (ИУ, обозначение в формулах — RI) впервые введённые Ковачем в практику газохроматографического анализа в 1958 г. [1], спустя лишь несколько лет после создания Мартином и Джеймсом самого метода газожидкостной хроматографии [2], по-прежнему остаются простыми, надёжными и наиболее широко используемыми относительными параметрами удерживания в газовой хроматографии. По прошествии более чем 50 лет с момента оригинальной публикации Ковача [1] ИУ, как и прежде, вызывают большой интерес у исследователей, о чём свидетельствуют тысячи опубликованных работ и обзоров [3–8].

Эти безразмерные величины, характеризующие положение пиков аналитов на хроматограммах относительно пиков выбранных стандартов (или, иначе, реперных соединений), широко используют для идентификации органических соединений. В качестве таких стандартов при применении колонок с неполярными неподвижными фазами чаще всего выбирают легкодоступные реперные  $n$ -алканы.

Изначальным достоинством системы ИУ является её наглядность. Ковач постулировал, что значения ИУ любого  $n$ -алкана постоянны независимо от природы неподвижной фазы колонки и температуры газохроматографического анализа и равны  $RI = 100n_C$ , где  $n_C$  — количество атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана. Например, для метана ( $CH_4$ )  $RI = 100$ ; для  $n$ -нонана ( $C_9H_{20}$ )  $RI = 900$  и т. д. Нулевое значение индекса приписывают водороду. Эти постоянные значения ИУ для водорода и для  $n$ -алканов образуют серию реперных точек. Поэтому если индекс удерживания какого-либо аналита равен 760, то это означает, что пик данного аналита на хроматограмме будет находиться между пиком  $n$ -гептана ( $C_7H_{16}$ ) и пиком  $n$ -октана ( $C_8H_{18}$ ). В этом и проявляется

наглядность системы ИУ: мы можем предсказывать положение пиков анализов на хроматограммах относительно пиков других соединений, сравнивая значения их ИУ между собой, а также прогнозировать разделение компонентов смесей.

Значение ИУ Ковача  $RI(X)$  в изотермических условиях обычно вычисляют путём линейной интерполяции логарифмов исправленных времён удерживания целевого анализа между двумя реперными  $n$ -алканами, элюирующимися до и после него:

$$RI(X) = 100 \left[ z + n \frac{\lg t'_{(x)} - \lg t'_{(z)}}{\lg t'_{(z+n)} - \lg t'_{(z)}} \right], \quad (1)$$

где  $t'_{(z)} < t'_{(x)} < t'_{(z+n)}$  — исправленные времена удерживания реперных  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $z$  и  $z + n$ , которые элюируются из хроматографической колонки непосредственно до ( $t'_{(z)}$ ) и после ( $t'_{(z+n)}$ ) целевого анализа ( $t'_{(x)}$ ).

Большая точность вычисления ИУ целевого анализа достигается при использовании в качестве реперных  $n$ -алканов ближайших гомологов, различающихся между собой лишь на один атом углерода. Тогда уравнение (1) приобретает вид:

$$RI(X) = 100 \left[ z + \frac{\lg t'_{(x)} - \lg t'_{(z)}}{\lg t'_{(z+1)} - \lg t'_{(z)}} \right]. \quad (2)$$

Значения  $RI$  пропорциональны свободным энергиям сольватации анализов ( $\Delta G$ ), в чём заключается их термодинамическая интерпретация. С учётом этого формулу (2) можно записать в следующем виде:

$$RI(X) = 100 \left[ z + \frac{\Delta G_{(x)} - \Delta G_{(z)}}{\Delta G_{(z+1)} - \Delta G_{(z)}} \right] = 100 \left[ z + \frac{\delta \Delta G_{(x-z)}}{\Delta G(\text{CH}_2)} \right], \quad (3)$$

где  $\Delta G_{(x)}$ ,  $\Delta G_{(z)}$  и  $\Delta G_{(z+1)}$  — разность энергий Гиббса сольватации анализа ( $x$ ) и реперных  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $z$  и  $z + 1$ ; символ  $\delta$  соответствует разности свойств двух веществ.

Хроматографические ИУ, как интерполяционные относительные параметры удерживания, являются наиболее воспроизводимыми межлабораторными инвариантами, поэтому их широко применяют для идентификации органических соединений в различных образцах без предварительного выделения. Однако существует ряд факторов, снижающих их межлабораторную воспроизводимость. Ухудшение межлабораторной воспроизводимости ИУ, разброс значений ИУ для одного и того же анализа ограничивают широкое использование баз ИУ (наибольшая из которых — база данных NIST [9]) в хроматографической практике.

Условием идентификации на основе одномерных аналитических параметров (к которым в том числе относятся и ИУ) является выполнение следующего неравенства [10]:

$$|RI_{\text{эксп.}} - RI_{\text{справ.}}| \leq k S_{RI_{\text{справ.}}}, \quad (4)$$

где  $S_{RI_{\text{справ.}}}$  — стандартные отклонения статистически обработанных межлабораторных значений ИУ идентифицируемого анализа;  $k$  — переменный коэффициент ( $2 \leq k \leq 4$ ), позволяющий регулировать однозначность ответов и ожидаемое число ошибок  $I$ -го рода.

В фиксированных режимах хроматографического разделения  $S_{RI_{\text{эксп.}}} \ll S_{RI_{\text{справ.}}}$ .

Именно стандартные отклонения  $S_{RI_{справ.}}$  определяют надёжность и однозначность идентификации. Поэтому выявление и характеристика факторов, влияющих на разброс ИУ, является одной из важнейших задач хроматографии.

Максимальное влияние на значения ИУ оказывает природа неподвижной фазы. Использование этих параметров в качестве характеристик химических соединений (подобных другим физико-химическим свойствам, таким как температура кипения, показатель преломления, плотность и т. д.) требует выбора стандартных фаз для их определения. В соответствии с критерием наиболее частого использования на практике следующие два типа фаз могут быть классифицированы как стандартные:

- 1) неполярные полидиметилсилоксаны  $[-Si(CH_3)_2-O-]_n$  (максимальные рабочие температуры до  $300-370^\circ C$ )<sup>1</sup>;
- 2) полярные полиэтиленгликоли  $[-CH_2CH_2-O-]_n$  (максимальные рабочие температуры до  $225-270^\circ C$ ).

Каждая из этих групп фаз включает в себя многочисленные типы фаз, различающихся торговыми названиями, средними молекулярными массами, вязкостью, термической стабильностью и т. д., но все они очень близки друг к другу по полярности. До середины 1970-х гг. чаще всего в качестве неполярной фазы использовали сквалан (углеводород  $C_{30}H_{62}$  тритерпенового ряда). Из-за своей низкой термической стабильности (максимальная рабочая температура  $\approx 110^\circ C$ ) эту фазу больше не используют. Однако она сохраняет своё значение как неполярный стандарт в газовой хроматографии.

Но не только природа неподвижной фазы колонки существенно влияет на значение ИУ; немаловажный вклад в межлабораторные вариации этих значений вносит также их температурная зависимость. Именно поэтому в одной из крупнейших на сегодняшний день базе данных по индексам удерживания — NIST [9] — данные по индексам удерживания структурированы не только по типам стандартных неподвижных фаз, но и по температуре: для каждого аналита указывают температуру, при которой было определено значение его ИУ (в изотермическом режиме).

**1. Температурная зависимость ИУ.** Температурную зависимость ИУ выявили практически сразу после появления самой концепции ИУ [11–13]. Обсуждались возможности её использования для идентификации аналитов, а также коррекции параметров эксперимента [14].

Определение индексов Ковача (RT) в более или менее значительных диапазонах температур представляет собой непростую задачу. Аналиты при высоких температурах характеризуются слишком малыми временами удерживания, измерение которых связано с большими погрешностями. К тому же ограничение «сверху» рабочего диапазона температур связано с тем, что с повышением температуры точность определения мёртвого времени, необходимого для вычисления изотермических ИУ, уменьшается. Поэтому и вычисленные значения ИУ при таких временах удерживания характеризуются большой степенью неопределённости и ненадёжны. Однако значительное уширение пиков аналитов при низких температурах также ограничивает точность определения их времён удерживания. Именно нежелательное уширение пиков ограничивает «снизу» рабочие диапазоны температур.

Большим ограничением системы ИУ является то, что иногда экспериментальные значения ИУ для какого-либо соединения в базе данных могут быть приведены лишь для одной температуры и для данного типа колонки, хотя ещё Ковач в своей первой

<sup>1</sup> Верхние температурные пределы соответствуют привитым неподвижным фазам.

публикации [1], чтобы выразить зависимость ИУ от температуры, отмечал необходимость указания трёх важных параметров:

- 1) значения ИУ при некоторой температуре колонки;
- 2) инкремента индекса удержания  $dRI/dT$  при изменении температуры на  $10^\circ\text{C}$ ;
- 3) температурный диапазон, в котором проводили измерения RI.

Поскольку RI редко доступны в широких диапазонах температур, необходим какой-то вид экстраполяции для их предсказания при температурах, находящихся за пределами охарактеризованных температурных интервалов.

**1.1. Линейная модель температурной зависимости RI.** В первом приближении температурную зависимость RI часто полагают линейной, ограничиваясь двумя первыми слагаемыми разложения функции  $RI(T)$  в ряд Тейлора [11, 15, 16]:

$$RI(T) = RI(T_0) + (dRI/dT)(T - T_0), \quad (5)$$

где  $\beta = dRI/dT \approx [RI(T_2) - RI(T_1)]/(T_2 - T_1)$  — температурный коэффициент RI;  $T$  — температура определения RI,  $^\circ\text{C}$ ;  $T_0$  — некоторая условно стандартная температура, к которой приводят определяемые значения RI (обычно  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ); значения  $RI(T_0)$  и  $\beta$  вычисляют методом наименьших квадратов.

Уравнение (5) эквивалентно более простому линейному уравнению (6), описывающему температурную зависимость RI от температуры колонки  $t$  (в градусах Цельсия). Кроме того, известно аналогичное гиперболическое соотношение (7) для зависимости RI от  $1/T$  (в кельвинах) [12, 17]:

$$RI = a + bt = a' + bT; \quad (6)$$

$$RI = A + \frac{B}{T}, \quad (7)$$

где  $a$  — эмпирический коэффициент, который формально соответствует экстраполированному значению RI при некоторой условно стандартной температуре (например  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ) ( $a = a' + 273,15b$ );  $b$  — температурный коэффициент (градиент) RI;  $t$  и  $T$  — рабочая температура колонки в градусах Цельсия и кельвинах соответственно.

Значения  $a$ ,  $a'$ ,  $A$ ,  $b$  и  $B$  вычисляют методом наименьших квадратов. На практике чаще всего используют уравнение (6), нежели уравнение (7).

Уравнения (6) и (7) применяют для аппроксимации зависимостей  $RI(T)$  в более или менее широких диапазонах температур [11, 13, 18]. Так, например, Эттре и Биллеб в 1967 г. опубликовали первую систематическую работу [12] по зависимости RI углеводородов от температуры колонки. Их данные однозначно подтверждают линейную зависимость изотермических RT углеводородов от температуры колонки. Следовательно, линейное уравнение (6) может быть использовано в узком температурном диапазоне для прогнозирования значений RI. Митра и Саха [18] провели исчерпывающее исследование температурной зависимости RT для всех типов углеводородов и различных неподвижных жидких фаз и пришли к выводу, что RT характеризуются приблизительно линейной зависимостью от температуры колонки. Позднее Вернон и Суратман [19] при изучении удерживания  $n$ -алкилбесолов на фазах Ariezon L и Carbowax 20M подтвердили, что для используемых на практике диапазонов температур зависимости  $RI(T)$  также линейны. При этом важно отметить, что всегда наблюдаются некоторые отклонения от линейности  $RI(T)$ . Авторы работы [20] считали эти отклонения несущественными для характеризующихся аналитов, за исключением спиртов на фазах C78 и PОН.

Результаты применения уравнений (6) и (7) впервые сравнили авторы работы [18] (правда, только графически). Они сделали вывод о том, что в широких температурных диапазонах, используемых на практике, уравнение (7) характеризуется худшей линейностью, чем уравнение (6). На рис. 1 приведены типичные линейные зависимости  $RI(T)$  и  $RI(1/T)$  по данным работы [21].

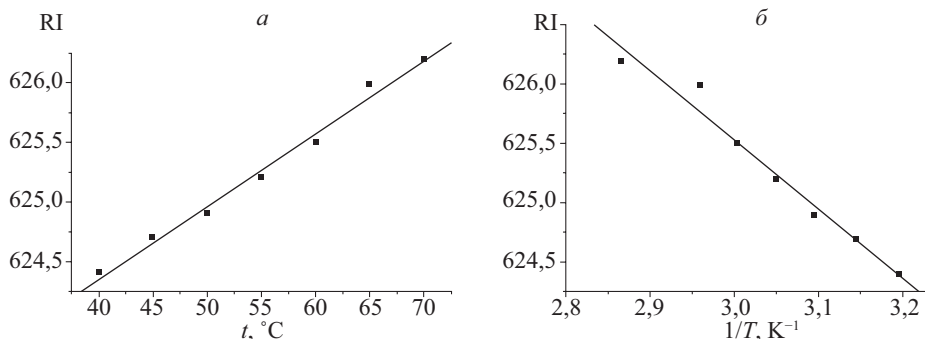


Рис. 1. Графическая иллюстрация типичной линейной зависимости  $RI$  от температуры (а) и (б) для 2,2-диметилпентана ( $C_7H_{16}$ ) на неполярной фазе OV-101 (WCOT-колонка длиной 100 м, внутренним диаметром 0,27 мм; толщина плёнки фазы 0,2 мкм) по данным работы [21]:

параметры уравнения  $RI = a + bt$  для рис. а:  $a = 621,89 \pm 0,17$ ,  $b = 0,061 \pm 0,003$ ,  $r = 0,994$ ;  
уравнения  $RI = A + B/T$  для рис. б:  $a = 643,00 \pm 1,34$ ,  $b = -5,82 \pm 0,44$ ,  $r = -0,986$

Подробный статистический анализ линейной аппроксимации зависимостей  $RI(T)$  был позже опубликован в работах [19, 21–26]. Большинство авторов обычно указывали экспериментальные значения ИУ для характеризующих соединений при различных температурах, а также значения  $\delta RI/10^\circ C = 10dRI/dT$ . Тюдор на примере около 340 парфюмерных соединений на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-30 [24] сравнила линейные уравнения (6) и (7). Она также пришла к выводу, что уравнение (6) показывает не только лучшую точность, но и является более удобным в использовании на практике, особенно когда нужно провести корреляции его коэффициентов со структурой аналитов.

Важно отметить, что уравнения (6) и (7) пригодны и для аппроксимации линейных участков узких температурных интервалов в более общей нелинейной (гиперболической) зависимости  $RI(T)$ , для характеристики которой, в свою очередь, в работе [27] было впервые предложено и теоретически выведено уравнение Антуана.

Из-за приблизительного характера линейной зависимости  $RI(T)$  уравнение (6) принято представлять, используя приращение  $RI$  не на  $1^\circ C$ , а для больших диапазонов (обычно на  $10^\circ C$ ), а затем использовать это значение для расчёта индексов при других температурах [28].

В конце 1980-х и в 1990-х гг. этот приём был использован Димовым [29–32] и Скрубчиком [33–39] в системе унифицированных (unified) индексов удерживания ( $URI$ ):

$$URI_T = URI_0 + (dURI/dT)T, \quad (8)$$

где  $URI_T$  — значение  $URI$  при температуре  $T$ ,  $^\circ C$ ;  $URI_0$  — значение  $URI$  при  $0^\circ C$ ;  $dURI/dT$  — температурный градиент (в единицах индекса на  $10^\circ C$ ).

Используя экспериментальные значения индексов удерживания ( $RI_{\text{эксп.}}$ ) при соответствующих температурах, методом наименьших квадратов вычисляли значения  $URI_0$ ,  $dURI/dT$  и их стандартные отклонения.

Значения углового коэффициента  $dURI/dT$  используют для подтверждения идентификации по ИУ [40, 41], корреляций со структурой анализа [42, 43], а также для предсказания температур, при которых будет наблюдаться наилучшее разделение разных анализов [44]. На основании полученных в работах [29–32] результатов Димов пришёл к выводу, что  $URI$  обладают следующими преимуществами:

- $URI_T$  являются статистически обработанными величинами и, следовательно, более надёжны, чем любые отдельные экспериментальные значения ( $RI_{\text{эксп.}}$ );
- стандартные отклонения  $URI_T$  позволяют вычислять их доверительные интервалы при любом уровне надёжности;
- производные  $dURI/dT$  более надёжны, чем  $dRI/dT$ , для оценки вариаций положения хроматографических пиков в зависимости от температуры;
- значения  $URI_T$  и  $dURI/dT$  могут быть использованы в качестве критерия проверки применимости колонки для идентификации анализов.

Табличные данные  $URI_T$  и  $dURI/dT$  суммарно представлены для 334 [29, 31, 32, 38] и 191 [30, 33–36] углеводородов на сквалане и метилсилоксановых фазах OV-101, VP-1 и SE-30 соответственно. Однако несмотря на все преимущества унифицированных ИУ, в настоящее время концепция приведения ИУ к стандартным температурам не получила распространения. Одной из причин этого является необходимость проведения параллельных определений ИУ в нескольких температурных режимах. Это требует не только дополнительных затрат времени, но и противоречит современной практике определения ИУ, где безусловное предпочтение отдают их однократным определениям. Второй немаловажной причиной являются сложности взаимного сопоставления температур удерживания определяемых анализов при использовании разных режимов программирования температуры.

В большинстве случаев температурные зависимости ИУ линейно возрастают, что преимущественно наблюдается для неполярных соединений на неполярных фазах [11, 13, 17, 18, 25].

**1.2. Использование температурной зависимости  $RI(T)$  для идентификации анализов.** Температурная зависимость  $RI(T)$  не только является дополнительным источником информации о природе анализов [45], но также используется для подтверждения правильности их идентификации [40, 46], в том числе изомеров, масс-спектры которых идентичны.

Как уже отмечено выше, температурный коэффициент ИУ равен параметру  $b$  в уравнении (6), т. е.  $\beta = b = dRI/dT$ . До настоящего времени распространено мнение [15, 18], что значения коэффициентов  $\beta = b = dRI/dT$  определяются только типом неподвижной фазы хроматографической колонки и химической природой определяемых соединений (возрастают с увеличением числа циклов в молекулах), т. е. варьируют в зависимости от степени топологического подобия их молекулярных структур реперным  $n$ -алканам [17, 40]. Некоторые тенденции, касающиеся возможностей использования температурных коэффициентов  $\beta$  для идентификации анализов, являются общепризнанными. Так, например, известно следующее:

- между структурой алкилбензолов и параметрами удерживания существует хорошая корреляция [47, 48]. Исследования удерживания алкилбензолов на полярной (1,2,3-трисцианоэтоксипропан) и неполярной (сквалан) фазах показали, что темпера-



турная зависимость их ИУ антибатна степени симметричности молекулы и размеру алкильных групп;

— более разветвлённые молекулы алканов проявляют бóльшие температурные зависимости ИУ на сквалане, чем неразветвлённые изомеры [42]. Таким образом, размеры структурных фрагментов молекул разветвлённых парафинов влияют на их температурную зависимость [43];

— *цис*-изомеры алкенов имеют более высокие температурные коэффициенты RI по сравнению с *транс*-изомерами и на неполярной, и на полярной фазе [49];

— циклические соединения характеризуются более высокими температурными коэффициентами ИУ при увеличении размера их молекулы [22, 50, 51].

— в многомерной газовой хроматографии предложен комбинированный метод идентификации по ИУ и коэффициентам  $\beta$  [52].

Значение коэффициента  $\beta$  может быть либо положительным [53], либо отрицательным. Отрицательные температурные коэффициенты характерны для достаточно полярных соединений: спиртов [54], фторсодержащих соединений [20], тетраалкоксисилоксанов [55], эфиров акриловой и метакриловой кислот [56], алкилбензолов при их газоадсорбционном хроматографическом определении (адсорбент — модифицированный  $Al_2O_3$ ) [57] и галогенуглеводородов [58]. Для большинства органических соединений  $\beta > 0$ , но более детальная классификация этих параметров нерациональна из-за их невысокой воспроизводимости.

Если  $\beta$  записать в виде  $10dRI/dT$ , то он будет соответствовать изначально введённому Ковачем [59] инкременту на  $10^\circ C$  (т. е.  $\delta RI/10^\circ C$ ), который может быть вычислен по отношению разностей значений ИУ к диапазону температур, при которых определялись значения ИУ. Так, например, если обозначить значение ИУ для какого-либо анализа при  $70^\circ C$  как  $RI^{70^\circ C}$ , а значение ИУ для этого же анализа при  $40^\circ C$  как  $RI^{40^\circ C}$ , то инкремент на  $10^\circ C$  по этим значениям можно вычислить по следующей формуле:

$$\frac{\delta RI}{10^\circ C} = \frac{RI^{70^\circ C} - RI^{40^\circ C}}{3}. \quad (9)$$

Всё изложенное объясняет применение температурных инкрементов ИУ в качественном газохроматографическом анализе [11, 13, 18, 59, 60].

**1.3. Нелинейная (гиперболическая) модель температурной зависимости ИУ.** Наряду с многочисленными примерами аппроксимации зависимостей  $RI(T)$  линейными регрессионными уравнениями известны примеры нелинейных температурных зависимостей индексов удерживания, которые чаще всего наблюдаются для полярных соединений на неполярных фазах.

Для описания нелинейной температурной зависимости индексов удерживания было рекомендовано выведенное Такачем и др. в 1969 г. [27] трёхпараметровое гиперболическое уравнение Антуана:

$$RI = A + \frac{B}{t + C} = A + \frac{B}{T + C'}, \quad (10)$$

где  $RI$  — ИУ Ковача;  $t$  или  $T$  — температура колонки,  $^\circ C$  или  $K$ ;  $C = C' + 273,15$ ;  $A, B, C$  — эмпирические константы, зависящие от свойств характеризуемого анализа, типа неподвижной фазы и имеющие термодинамическое обоснование [61, 62].

Аппроксимация температурной зависимости индексов удерживания по соотношению (10) возможна в том случае, когда зависимость  $RI = f(T)$  охарактеризована более чем тремя значениями  $RI$  при разных температурах.



Несмотря на высказывавшееся мнение о том, что уравнение Антуана является общим и теоретически обоснованным [11, 13, 18, 62], в течение 30 лет после его вывода было опубликовано очень малое число статей, практически подтверждающих возможность аппроксимации нелинейных зависимостей  $RI(T)$  с его использованием. Лишь для некоторых классов аналитов были опубликованы статистические данные, полученные по результатам аппроксимаций зависимостей  $RI = f(T)$  уравнением Антуана. К ним относились, например, около 30 образцов углеводородов и летучих соединений, разделяемых на сквалане [63], 147 образцов углеводородов, разделяемых на неполярной фазе OV-101 [64], 34 галогенуглеводородов, разделяемых на неполярной OV-1 и полярной SP-1000 фазах [65], 97 галогенуглеводородов, разделяемых на графитированной саже, покрытой 5%-ным полигексафторпропиленовым эпоксидом [58], и 10 тест-веществ Мак-Рейнольдса на фазах PS-255 и OV-105 [66]. Анализ гиперболических зависимостей  $RI(T)$  для некоторых аналитов также содержится в статьях и обзорах Такача [11, 27, 62, 67]. Экспериментальные данные для нелинейных зависимостей  $RI(T)$  6 ароматических аналитов, определённых на капиллярной колонке с разной толщиной плёнки неподвижной неполярной фазы (HP-5), приведены в работе [68]. Причина, по которой гиперболическое уравнение типа Антуана длительное время детально не изучали, состоит в том, что для условий анализа, обычно применяемых на практике, линейная аппроксимация зависимостей  $RI(T)$  давала отличные результаты [11, 13, 18, 24, 27, 58, 62–65], иногда даже при температурах, превышающих 100–120°C [22, 25, 26].

Эттре и Биллеб [12] предложили иное нелинейное уравнение для температурной зависимости  $RI$ , которое, правда, не получило широкого применения:

$$RI = \frac{aT + b}{cT + d}. \quad (11)$$

Гиперболическое соотношение Антуана более применимо в широких диапазонах температур, особенно для неполярных веществ на полярных неподвижных фазах [11, 13, 27, 64, 69]. Пацакова и Фелтл приписали термодинамический смысл коэффициентам уравнения Антуана [62]. Их вывод справедлив, только если эти коэффициенты не зависят от температуры. Однако исследования Хебергера и Гордения показывают, что температурной зависимостью термодинамических величин нельзя пренебрегать даже в узких диапазонах температур, применяемых в газовой хроматографии [70].

Тюдор и Молдован [53] провели тщательное изучение возможностей аппроксимации нелинейной температурной зависимости индексов Ковача как уравнением типа Антуана, так и уравнением линейной регрессии. Для этого они анализировали зависимости  $RI(T)$ , полученные для 82 компонентов парфюмерных композиций при их определении на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-30. Учитывая потенциально возможные комбинации знаков коэффициентов  $A, B, C$  в уравнении (10), можно предположить, что теоретически существуют 8 различных вариантов моделирования температурной зависимости ИУ этим соотношением. Однако фактически реализуются только 2 из них: кривые могут быть либо вогнутые (при  $B < 0$ ), т. е. когда ИУ увеличивается с повышением температуры, либо выпуклые (при  $B > 0$ ), когда ИУ уменьшается с её повышением. При этом значения коэффициентов  $A$  всегда положительны, а значения коэффициентов  $C$  всегда отрицательны. Соотношения между линейным (6) и гиперболическим уравнением (10) рассмотрены в работе [71].

В качестве примера нелинейной температурной зависимости  $RI(T)$  можно привести график из работы Хеннига и Энгевальда (рис. 2) [68].

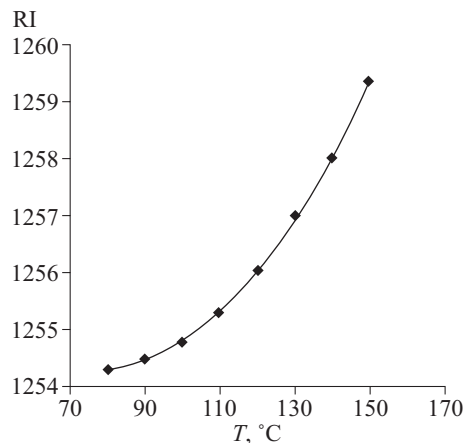


Рис. 2. Температурная зависимость  $RI(T)$  для гераниола (монотерпеновый спирт  $C_{10}H_{16}O$ ) (вогнутая, нелинейная) на неполярной фазе HP-5 (WCOT-колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0,2 мм; толщина плёнки фазы 0,11 мкм) по данным работы [68]

**1.4. Аномальная температурная зависимость ИУ.** Несмотря на, казалось бы, всестороннюю характеристику зависимости  $RI(T)$  за время существования газовой хроматографии как метода разделения, в 1990 — начале 2000-х гг. были выявлены примеры аномальной температурной зависимости ИУ полярных соединений на неполярных фазах [68, 72–77]. Хенниг и Энгевальд впервые наблюдали появление минимумов на графиках зависимостей  $RI(T)$  в середине 1990-х гг. для некоторых представителей таких полярных соединений, как монотерпеновые спирты и фенолы: цитронеллол, тимол, карвакрол и др. [68]. В дальнейшем другие исследователи на примерах первых представителей гомологических рядов алифатических альдегидов (этаналь, пропаналь, бутаналь) и кетонов (ацетон, 2-бутанон, 2-пентанон, 2-гексанон) [73], нитроалканов (нитрометан, нитроэтан) и нитрилов (ацетонитрил и пропионитрил) [74], а также серосодержащих соединений (тиолы и др.) [78] однозначно показали, что ИУ Ковача для этих полярных соединений на неполярных фазах характеризуются минимумами температурной зависимости. Некоторые исследования указывают на то, что зависимость  $RI(T)$  может быть и с максимумом (например, 1,3-дикетоны на DB-5 [77]).

Нетипичными, редчайшими случаями являются факты выявления экстремумов зависимости  $RI(T)$  для неполярных соединений на неполярных фазах, а также для полярных соединений на полярных фазах. Так, например, в работе [78] для таких неполярных аналитов, как  $CS_2$  и  $(CH_3)_2S$  на неполярной SPB-5 фазе, был выявлен минимум зависимости  $RI(T)$ , а для полярного диэтилового эфира на полярной Carbowax-фазе — максимум [79]. В работе [80] при анализе образцов на колонке с полярной фазой Innowax на графиках  $RI(T)$  был обнаружен минимум для такого полярного соединения, как хлороформ, и максимум для такого полярного аналита, как 1-гептанол.

Понижение температуры сначала закономерно проявляется в уменьшении  $RI$ , но когда эта зависимость начинает возрастать, температурные коэффициенты  $\beta$  меняют знак. В результате на графиках зависимостей  $RI(T)$  появляются минимумы, подобные изображённому на рис. 3 минимуму на примере данных для ацетона [73].

На рис. 4 приведена типичная зависимость  $RI(T)$  с максимумом для 2,4-нонандиона по данным работы [77].

Уравнения (6) и (10) можно использовать для характеристики температурной зависимости ИУ только тогда, когда на графиках  $RI(T)$  нет экстремумов. Ещё до первых случаев выявления аномальных зависимостей  $RI(T)$  Редди и др. [20] в 1992 г.

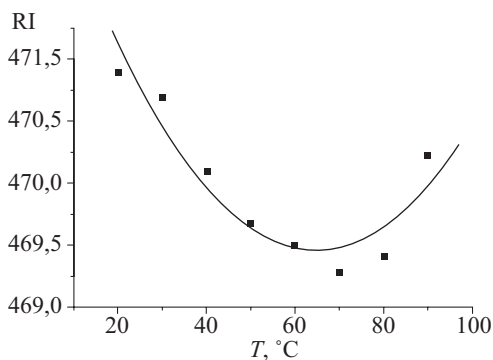


Рис. 3. Аномальная температурная зависимость  $RI(T)$  с минимумом для ацетона по данным работы [73] (WCOT-колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина плёнки фазы (НР-1) 1,05 мкм) по данным работы [73]

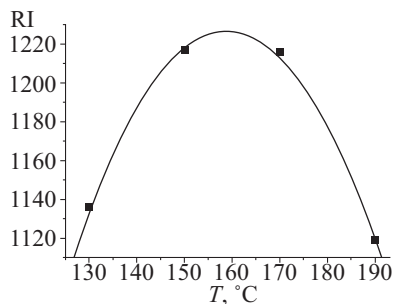


Рис. 4. Аномальная температурная зависимость  $RI(T)$  с максимумом для 2,4-нонандиона (WCOT-колонка длиной 60 м, внутренним диаметром 0,321 мм, толщина плёнки фазы (DB-5) 0,25 мкм) по данным работы [77]

предлагали квадратичное выражение (12) для аппроксимации температурной зависимости ИУ:

$$RI(T) = RI(T^0) + A_T \Delta T + A_{TT} \Delta T^2, \quad (12)$$

где  $A_T$  и  $A_{TT}$  — эмпирические параметры, определяемые из экспериментальных значений  $RI$  и  $T$ ;  $RI(T^0)$  — ИУ при стандартной температуре,  $T^0 = 403$  К;  $T$  — температура колонки, К;  $\Delta T = T - T^0$ .

Однако в дальнейшем (с 2002 г.) более сложное, в отличие от уравнений (6), (10), (12), гиперболически-логарифмическое соотношение (13) [73–77, 81] было предложено и охарактеризовано в качестве уравнения, описывающего температурные зависимости  $RI(T)$  с экстремумами (расширенная модель температурной зависимости ИУ):

$$RI = A + \frac{B}{T} + C \ln T, \quad (13)$$

где  $A, B, C$  — эмпирические константы, зависящие от свойств характеризуемого анализата и имеющие термодинамическое объяснение [75];  $T$  — температура колонки (изотермические условия), К.

Необходимо отметить, что логарифмическое уравнение, подобное соотношению для расширенной модели  $RI(T)$  (13), было предложено в 1990 г. Кастельсом и др. Правда, в левой части уравнения вместо индексов Ковача они использовали удельные объёмы удерживания и обсуждали применимость этого уравнения для молярной теплоёмкости [82].

Даллос и др. [83], используя параболические уравнения, описывали температурную зависимость разностей стандартных химических потенциалов. Поскольку индексы Ковача могут быть термодинамически выражены через химические потенциалы анализатов,

аналогия его уравнения с уравнением (13) очевидна: логарифмическое уравнение (13) можно разложить в ряд Тейлора и аппроксимировать полиномами второго порядка.

Уравнение (13) имеет обоснования с использованием как «кинетической», так и «термодинамической» моделей. «Термодинамический» подход основан на законе Кирхгофа, а «кинетическая» модель, предложенная Ковальской, основана на кинетических понятиях (теория переходного состояния, теория фазового переноса, уравнение Эйринга) и некоторых термодинамических предпосылках [81]. Константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  имеют физико-химический смысл. Используя их, можно рассчитать так называемую энтальпию активации ( $\Delta H^\ddagger$ ), а также химический потенциал распределения одной метиленовой группы между неподвижной и подвижной фазами ( $\mu_{p(\text{CH}_2)}$ ) [81].

Соотношение (13) является универсальным, им может быть аппроксимирована зависимость  $\text{RI}(T)$  не только с минимумом, но и нелинейные (гиперболические), а также линейные зависимости  $\text{RI}(T)$ . Это уравнение было рекомендовано как лучшее, по сравнению с уравнением (6), для аппроксимации зависимости  $\text{RI}(T)$  замещённых ароматических соединений [84], а также летучих компонентов растений [85], и оно также может быть успешно использовано вместо зависимости типа уравнения Антуана.

В работе [86] на примерах 67 анализов разных классов (1-хлоралканов,  $n$ -спиртов, циклических спиртов, 2-алканолов, циклоалканолов, сложных эфиров, альдегидов, амидов, нитрилов, нитроалканов и аминов) было показано, что уравнение (13) лучше характеризует все типы температурной зависимости  $\text{RI}(T)$ . Коэффициент  $A$  отрицателен для всех характеризуемых анализов за исключением 2-деканона ( $A = 0$ ) и сложных эфиров ( $A > 0$ ). Остальные два параметра ( $B$  и  $C$ ) были положительными во всех случаях. Получены хорошие регрессионные модели со скорректированными коэффициентами корреляции  $R_{\text{adj}} > 0,992$  (среднее значение больше 0,9992) и стандартными ошибками оценки  $S_{\text{RI}} < 0,20$  (среднее значение 0,08). Кроме того, графики регрессионных остатков не показали каких-либо существенных тенденций, не учитываемых рассматриваемой моделью.

В работе [77] определены ИУ Ковача для алкил-1,3-дикетонов в диапазоне температур 130–190°C. На графиках зависимостей  $\text{RI}(T)$  были обнаружены отчётливо выраженные экстремумы (максимумы) для следующих анализов: 2,4-пентадиона, 2,4-гександиона, 2,4-гептандиона, 5-метил-2,4-гександиона, 2,4-октандиона и 2,4-нонандиона. Несмотря на то что для большинства алкил-1,3-дикетонов температура экстремума  $T_{\text{max}} \approx 148^\circ\text{C}$ , наблюдается её некоторое увеличение при переходе от 2,4-пентадиона к 2,4-нонандиону. Температурную зависимость ИУ алкил-1,3-дикетонов характеризовали уравнением (13). На основе этого уравнения вычисляли энтальпию активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) и химический потенциал распределения метиленовой группы между двумя фазами хроматографической системы ( $\mu_{p(\text{CH}_2)}$ ). Значения  $\Delta H^\ddagger$  для алкил-1,3-дикетонов достаточно хорошо согласуются с энергиями слабых межмолекулярных взаимодействий. Предположение о возможном протекании какой-либо химической реакции в хроматографической системе при регистрации максимумов функции  $\text{RI}(T)$  было исключено, так как в этом случае энергия таких процессов должна быть по крайней мере на порядок выше оценённых значений  $\Delta H^\ddagger$  для алкил-1,3-дикетонов. Это привело авторов работы [77] к выводу о том, что наблюдаемый хроматографический процесс, который при «кинетическом» подходе характеризуется последовательностью равновесий по типу «испарение $\leftrightarrow$ растворение» [81], является чисто физическим (а не химическим) процессом. Если связать энтальпию активации с теплотой адсорбции и/или десорбции при температуре экстремума —  $T_{\text{max}}$ , то её отрицательные значения указывают на то, что в изучаемой хроматографической системе наблюдался

экзотермический процесс, который, в свою очередь, характеризуется тем, что равновесие процесса «испарение $\leftrightarrow$ растворение» смещается в сторону растворения. Кроме того, в работе [77] для алкил-1,3-дикетонов была охарактеризована корреляция значений ИУ Ковача с температурами кипения ( $T_B$ ) анализов. С использованием линейных моделей вида  $RI = f(T_B)$ ,  $RI = f(1/T_B)$  по регрессионным параметрам этих зависимостей вычисляли значение  $\mu_p(\text{CH}_2)$ . Полученные таким способом значения лучше соответствовали литературным данным, чем полученные по «кинетической» модели.

**2. Работы группы Сантиусте по изучению температурной зависимости ИУ.** В работе [87] были охарактеризованы экспериментальные значения изотермических индексов удерживания при температурах 75, 90, 105 и 120°C для 52 анализов различной полярности (*n*-алкилбензолы, 2-алканоны, циклоалканоны, *n*-спирты, сложные эфиры, галогеналканы и др.) на 7 различных неподвижных метилсилоксановых фазах (CNP) с вариациями содержания цианопропильных групп от 0 до 75% (CNP00–CNP75). Полярные цианопропилметилсилоксановые фазы предпочтительно используют в газовой хроматографии при анализе таких полярных соединений, как фенолы, спирты, кетоны и сложные эфиры. Было установлено, что ИУ для всех характеризующихся анализов обычно увеличивался с ростом температуры за исключением 2-октина, линейных и разветвлённых (но не циклических) спиртов, формиатов и ацетатов на фазах CNP00, CNP03 и CNP13. Введение до 13% групп CNP в полисилоксановую фазу не приводит к существенному изменению значений  $\Delta RI/\Delta T$  (по сравнению с самой CNP00-фазой) в рассматриваемом диапазоне температур. Однако если содержание групп CNP в полисилоксановой фазе достигает 31%, то значения  $\Delta RI/\Delta T$  для большинства изученных анализов, особенно для спиртов, сложных эфиров и 2-октина, резко увеличиваются. Влияние изменения температуры на ИУ тем выше, чем больше содержание групп CNP в фазе. В работе [87] было установлено, что лучшая корреляция экспериментальных значений ИУ и температуры колонки достигается при использовании уравнения (13).

В 2012 г. была опубликована работа Сантиусте и др. [88], в которой приведены результаты изучения вариаций изотермических индексов удерживания *n*-алкилбензолов (бензол, толуол, этилбензол, *n*-пропилбензол, *n*-бутилбензол) на 12 WCOT-колонках с неподвижными фазами различной полярности. *n*-Алкилбензолы — слабополярные соединения, характеризующиеся близкими к нулю значениями дипольных моментов ( $\mu = 0 \div 0,6D$ ). Значения ИУ для всех характеризующихся *n*-алкилбензолов в диапазоне температур 50–150°C (с шагом 10°C) увеличивались не только с повышением температуры колонки, но и при переходе от менее полярной неподвижной фазы к более полярной. Более того, в исследуемом температурном диапазоне для этих соединений ни на одной из 12 неподвижных фаз не было обнаружено экстремумов (минимумов) на графиках зависимостей  $RI = f(T)$ . Похожие результаты были получены Циашинской-Халаревич и Ковальской [76] для бензола и толуола на колонках с неподвижными фазами DB-1, DB-5 и DB-Wax.

Полученный экспериментальный набор данных  $RI$  и  $T$  для *n*-алкилбензолов был использован Сантиустом и др. [88] для сравнения различных моделей, описывающих влияние температуры колонки на ИУ (уравнения (6), (10) и (13)). Несмотря на то что линейная модель (уравнение (6)) обеспечивает хорошую корреляцию экспериментальных значений  $RI$  и  $T$ , анализ разностей экспериментальных и аппроксимированных значений (регрессионных остатков) демонстрирует наличие некоторой нескомпенсированной тенденции, что, следовательно, не позволяет принять рассматриваемую модель для объяснения зависимости  $RI$  от  $T$  в исследуемом температурном диапазоне. Важ-

но также отметить, что для зависимости типа уравнения Антуана (соотношение (10)) была достигнута хорошая корреляция значений  $RI$  и  $T$  без проявления нескомпенсированных тенденций на графиках регрессионных остатков. Однако в некоторых случаях эта модель оказывается нестабильной, в основном из-за появления экстремумов на графиках зависимостей  $RI(T)$ . В таких случаях оценка эмпирических параметров по зависимости типа уравнения Антуана становится не только трудоёмкой, но и значения этих параметров характеризуются большой степенью неопределённости. Что касается расширенной модели, основанной на уравнении (13), то была получена хорошая корреляция экспериментальных значений  $RI$  и  $T$  без каких-либо тенденций на графиках регрессионных остатков. В итоге в своей работе [88] Сантиусте и др. заключили, что для характеристики температурной зависимости ИУ пяти  $n$ -алкилбензолов не обнаружено существенных различий между использованием моделей (10) и (13). Только для WCOT-колонки с неполярной фазой BPX70 модель типа уравнения Антуана (10) была немного лучше, чем модель, основанная на уравнении (13).

В работе [88] графическим способом проводили сравнение между ИУ бензола и  $n$ -бутилбензола из базы данных NIST и собственными экспериментальными значениями ИУ для этих же аналитов, при разных температурах на трёх типах неподвижных фаз: 1) полидиметилсилоксановой, 2) поли(5%-дифенил-95% диметилсилоксановой) и 3) полиэтиленгликолевой. Большие различия литературных и экспериментальных значений наблюдались на полярной полиэтиленгликолевой фазе. Важно отметить, что при использовании сильнополярных фаз помимо распределения может происходить адсорбция неполярных аналитов (алканов) в активных центрах фазы, на стенках капилляра, а также на границах раздела «газ—жидкость» и «жидкость — твёрдое тело» [62], что является причиной значительных различий межлабораторных значений  $RI$ . Этот факт, наряду с необходимостью соблюдать условие бесконечного разбавления, не всегда принимается во внимание при вычислении значений ИУ на полярных фазах. Чтобы минимизировать вклад межфазной адсорбции в процесс удерживания [89], в работе [88] специально использовали неподвижную полиэтиленгликолевую фазу с достаточно большой толщиной плёнки (0,5 мкм), а также работали в условиях бесконечного разбавления, в результате чего для исследованных  $n$ -алканов и  $n$ -алкилбензолов были получены симметричные хроматографические пики.

В своей следующей работе, опубликованной в 2014 г., Сантиусте и др. [86] изучали температурную зависимость ИУ на неполярной фазе TRB-1 в диапазоне температур 60–150°C (с шагом 10°C) на примерах 67 аналитов разных гомологических рядов: 1-хлоралканов,  $n$ -спиртов, циклических спиртов, 2-алканонов, циклоалканонов, сложных эфиров, альдегидов, амидов, нитрилов, нитроалканов и аминов. Они выявили, что в большинстве случаев ИУ для характеризуемых аналитов увеличиваются с повышением температуры, за исключением  $n$ -спиртов и сложных эфиров.

Помимо типичных линейных и нелинейных зависимостей  $RI(T)$  Сантиусте и др. [86] экспериментально обнаружили отчётливо выраженный минимум зависимости  $RI(T)$  для циклобутанола, 2-бутанона, 2-пентанона, 1-бутиламина и 1-пентиламина в диапазоне температур 85–104°C. Кроме того, при более детальном рассмотрении был также обнаружен минимум для 1-нонанола при 127°C, но он менее выражен, поскольку значения ИУ выше этой температуры характеризуются большими погрешностями и недостаточно надёжны. Зависимости с минимумами были аппроксимированы уравнением (13).

Некоторые общие тенденции, касающиеся положения минимумов на графике  $RI(T)$ , до работы Сантиусте (2014 г.) [86] уже были признаны. Так, например, сообщалось, что наблюдается сдвиг точки экстремума температуры (смещение минимума) к более



низким значениям с увеличением молярной массы аналита [73, 74, 76]. Эту закономерность подтвердила и группа Сантиусте: было установлено, что температура в точке экстремума для 1-бутиламина и 1-пентиламина составляет 103 и 86°C соответственно; для 2-бутанола и 2-пентанола температура в точке экстремума — 104 и 85°C соответственно [86].

В своей следующей статье, опубликованной в 2015 г., Сантиусте и др. [90] опубликовали результаты изучения вариаций  $RI$  для 51 аналита разных классов на 12 неподвижных фазах различной полярности. Они заключили, что температурная зависимость ИУ для всех аналитов может быть успешно аппроксимирована уравнением (13).

**3. Попытки объяснения аномальной температурной зависимости ИУ.** Судя по литературным данным, минимум зависимости  $RI(T)$  впервые наблюдали Хенниг и Энгевальд для некоторых  $C_{10}$ -гидроксисоединений на колонке с неполярной неподвижной фазой (HP-5) [68]. Появление минимумов было объяснено предположением существования межфазных эффектов. Влияние изменения толщины плёнки (менее 0,5 мкм) на  $RI$ , кажется, согласуется с этим предположением. Вклад межфазной адсорбции может влиять на удерживание  $C_{10}$ -гидроксисоединений, например за счёт значительного поверхностного эффекта в случае 1-гептанола на сквалане при 80,8°C [91]. Адсорбция на границах раздела фаз, как правило, наблюдается для  $n$ -алканов на полярных неподвижных фазах [89, 91–95] или для некоторых полярных соединений на неполярных фазах [91, 96, 97]. Однако до сих пор не совсем ясно, почему адсорбция должна привести к минимуму в температурной зависимости  $RI$ .

Известно, что адсорбция влияет на значения хроматографических параметров удерживания [68, 96–102]. Её влияние усиливается, если аналит плохо растворяется в неподвижной жидкой фазе. Таким образом, больших адсорбционных эффектов можно ожидать при анализе полярных веществ на неполярных неподвижных фазах [68, 96, 97] и, возможно, наоборот [102]. Как следствие, значения параметров удерживания зависят от толщины плёнки неподвижных жидких фаз [68, 74, 96–98, 102]. Адсорбция возрастает с увеличением полярности растворённого вещества [97].

Коэффициенты уравнения Антуана (10) были рассчитаны для  $C_{10}$ -гидроксисоединений, характеризующихся минимумом или почти линейной зависимостью  $RI(T)$  [53]. Основные различия наблюдались в значениях коэффициента  $B$  из уравнения (10): для соединений с минимумом значения  $B$  были немного меньше 0, в то время как в сравнении с *цис*-вербенолом и *транс*-пинокарвеолом, которые характеризуются почти линейной зависимостью  $RI(T)$ , значения  $B$  были значительно меньше 0. Коэффициенты уравнения Антуана, соответствующие соединениям Энгевальда, характеризовались большими погрешностями, поэтому минимумы зависимостей  $RI(T)$  не могут быть описаны гиперболической функцией [53].

Хебергер, Гордений и Ковальска в 2002 г. сообщали о регистрации минимумов температурной зависимости  $RI(T)$  на неполярных фазах для первых членов гомологических рядов алифатических кетонов и альдегидов [73]. Они сравнивали между собой две модели (соотношения (10) и (13)) для аппроксимации зависимостей  $RI(T)$  с минимумами и с помощью статистического анализа доказали, что расширенная модель, описанная уравнением (13), обеспечивает намного лучшую корреляцию экспериментальных данных  $RI$  и  $T$ . Одна из целей работы [73] заключалась в том, чтобы найти термодинамическое обоснование минимумов зависимости  $RI(T)$  и установить особенности их проявления. Для того чтобы оценить характеризующие эффекты, авторы переводили значения температур в точке экстремума ( $T_{\min}$ ) в величины с иной размерностью, умножая эти значения на универсальную газовую постоянную  $R$ , что даёт  $RT_{\min}$  с раз-



мерностью энтальпии (Дж/моль) и лучше характеризует наблюдаемые процессы. Для восьми аналитов, характеризующихся минимумами температурной зависимости ИУ, значения  $RT_{\min}$  были достаточно близки друг к другу и уменьшались с увеличением числа атомов углерода в молекуле аналита. Иными словами, значение  $RT_{\min}$  уменьшалось с увеличением углеродной цепи. Однако все значения  $RT_{\min}$  были меньше, чем для химических реакций, и, следовательно, лучше согласовывались со слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

Помимо этого графики зависимостей  $RI(T)$  с минимумами позволяют выявить ещё некоторые закономерности. Значение  $RT_{\min}$  для альдегидов было заметно ниже, чем для соответствующих кетонов; разветвление углеродной цепи аналитов вызывало аналогичное уменьшение значения  $RT_{\min}$ . Если принять, что величина  $RT_{\min}$  связана с полярностью аналитов, то кетоны более полярны, чем соответствующие им альдегиды и, следовательно, имеют большую энтальпию сольватации (т. е. большее абсолютное значение  $RT_{\min}$ ). И наоборот, по мере того как полярность характеризуемых аналитов уменьшается, можно постепенно наблюдать всё меньшие абсолютные значения энтальпии сольватации. Согласно этим аргументам, физический смысл  $RT_{\min}$  легко можно связать с адсорбцией. Однако в газожидкостной хроматографии значения теплоты адсорбции на порядок выше [103–105], чем значения  $RT_{\min}$  для аномальной зависимости  $RI(T)$ . Хебергер и др. [73] как раз и наблюдали минимум зависимости  $RI(T)$ . Дерновая и Эльтеков оценили теплоту адсорбции для ацетона и бутан-2-она для этих аналитов в 50,6 и 54,7 кДж/моль соответственно [104]. Вклад значений  $RT_{\min}$ , вычисленных для ацетона (2,86 кДж/моль) и 2-бутанона (2,74 кДж/моль) [73], в теплоту адсорбции составляет  $2,86/50,6 \approx 5,7\%$  для ацетона и  $2,74/54,7 \approx 5,0\%$  для 2-бутанона. Берёзкин и Королёв в работе [98] исследовали роль адсорбции на похожей неподвижной фазе, которую использовали Хебергер и др. [73] при наблюдении минимумов зависимости  $RI(T)$  и оценили вклад адсорбции для нонан-5-она от 6,0 до 7,1% (в зависимости от образующихся межмолекулярных связей). Орав и др. [102] изучали эффект адсорбции на полярных неподвижных фазах. Как и ожидалось, они обнаружили ещё меньшие значения (0,7–1,3%) вклада адсорбции на колонках с неподвижными фазами OV-225 и PEG 20M. Для неполярных аналитов на полярной неподвижной фазе вклады в адсорбцию больше (15–33%), что связано с плохой растворимостью неполярных соединений в плёнке неподвижной фазы [102]. Хеннинг и Энгевальд [68] обнаружили минимум температурной зависимости индексов Ковача для умеренно полярных соединений на неполярной неподвижной фазе; при этом они однозначно отнесли искажение индексов Ковача к влиянию адсорбции, однако без какой-либо её количественной оценки.

Хебергер и Гордений в своей статье 2003 г. экспериментально подтвердили существование минимума температурной зависимости  $RI(T)$  для простейших представителей нескольких гомологических рядов на неполярной фазе [74]. В своей работе они исследовали вариации ИУ 1-нитроалканов и алканонитрилов от температуры на колонках с полярной (HP-Innowax) и неполярными фазами (PDMS) с разной толщиной плёнки неподвижной фазы. При этом ни минимумов зависимости  $RI(T)$ , ни указаний на то, что они существуют для 1-нитроалканов в выбранном температурном диапазоне, на полярной фазе (HP-Innowax) не было обнаружено. На примере нитроэтана было установлено, что увеличение толщины плёнки неполярной неподвижной фазы приводит к незначительному снижению значения ИУ в точке экстремума (при вариациях толщины плёнки неподвижной фазы температура в этой точке оставалась постоянной). Согласно количественным расчётам Хебергера и Гордения, термодинамическое объяснение появления экстремумов на графиках  $RI(T)$  связано с тем, что вследствие отклонения

раствора от идеальности полярные аналиты (в частности, нитроалканы и алканонитрилы) характеризуются более высокими тепловыми эффектами ( $\Delta C_p$ ) по сравнению с реперными  $n$ -алканами [74].

Наблюдения того, что нитрометан не характеризуется значительной адсорбцией [106] в условиях газохроматографического анализа и что лишь незначительный эффект адсорбции наблюдался для 1-нитропропана на сквалане [93, 94], опровергают представления о том, что минимум температурной зависимости  $RI(T)$  обусловлен адсорбцией. Отсутствие минимума температурной зависимости  $RI(T)$  на колонке Innowax свидетельствует о том, что стенка капиллярной колонки практически не оказывает существенного влияния на ИУ, т. е. свойства поверхности не влияют на появление таких минимумов при указанной толщине плёнки стационарной фазы — 0,5 мкм.

Вплоть до опубликования работы Зенкевича и Павловского в 2014 г. [107] сохранялась тенденция поиска теоретического способа расчёта и физико-химического обоснования эмпирических параметров у «лучшего» уравнения, которое позволяло бы объяснить появление экстремумов на графиках  $RI(T)$ , а также теоретически предсказать значение  $RI$  характеризуемого аналита при определённой температуре. В работе [107] на примере  $N, N$ -диметилформамида была впервые продемонстрирована трансформация аномалий зависимости  $RI(T)$  в возрастающие и убывающие зависимости за счёт вариаций дозируемого количества полярного аналита. Следовательно, выбор единого уравнения из известных — (6), (10), (13), (15), (17) и (19) — для описания зависимости  $RI(T)$  и физико-химическое обоснование его эмпирических параметров в значительной степени лишено смысла, так как вид зависимости  $RI(T)$  определяется не только химической природой аналита, но и его дозируемым количеством [107].

**3.1. Работы группы Горденя: первая и вторая производная ИУ, индекс энтропии.** Расчёт ИУ при заданной температуре по формулам (6), (10), (12) и (13) требует знания параметров, которые можно определить только эмпирическим путём. Для интерпретации температурной зависимости ИУ по уравнению (6) необходимо продифференцировать данное уравнение по температуре. В работе [108] было показано, что для этого предпочтительно использовать модифицированное соотношение, а именно  $RI'$ :

$$RI' = 0,01RI - z = \frac{\delta\Delta G_{(x-z)}}{\Delta G(\text{CH}_2)}. \quad (14)$$

Была также введена первая производная ИУ по температуре  $dRI/dT$  в следующем виде [108]:

$$\frac{dRI}{dT} = \frac{\Delta S(\text{CH}_2)}{\Delta G(\text{CH}_2)}(RI - RI(S)), \quad (15)$$

где  $\Delta S(\text{CH}_2)$  и  $\Delta G(\text{CH}_2)$  — соответствующие сольватационные термодинамические функции метиленового фрагмента,  $RI(S)$  — индекс энтропии.

Согласно формуле (15), температурная зависимость ИУ тесно связана с индексом энтропии, который, в свою очередь, отражает структурные изменения, происходящие в дозируемом образце при переносе аналита или  $n$ -алканов из газовой в жидкую фазу. Эти изменения вряд ли можно охарактеризовать лишь газохроматографическими методами. Процессы, происходящие при сольватации неэлектролитов, интенсивно изучались калориметрическими методами [109, 110]. Основываясь лишь на термодинамических функциях, можно сказать, что избыточная энтропия определяется скорее общей «хаотичностью» раствора, в то время как избыточная теплоёмкость более чувствительна к структурным изменениям, происходящим в дозируемом образце [111].

Индекс энтропии  $RI(S)$  в уравнении (15) определяют аналогично индексу Ковача:

$$RI(S) = 100 \frac{\Delta S_x - \Delta S_z}{\Delta S_{z+1} - \Delta S_z} + 100z. \quad (16)$$

Энтропийный индекс почти не зависит от выбранной пары  $n$ -алканов при выбранной температуре, однако наблюдается зависимость его значения от типа неподвижной фазы [108]. В зависимости от соотношения ИУ и индекса энтропии Гордений и др. [108] выделили три типа температурной зависимости индексов удерживания:

- 1) положительная зависимость (т. е.  $dRI/dT > 0$ ), когда  $RI > RI(S)$ ;
- 2) отрицательная зависимость (т. е.  $dRI/dT < 0$ ), когда  $RI < RI(S)$ ;
- 3) нулевая зависимость, когда  $RI = RI(S)$ . В этом случае на графике  $RI(T)$  наблюдается экстремум (минимум) при минимальной температуре. ИУ при этой температуре зависит от энтропийных отношений сольватации, т. е. от энтропийного индекса  $RI(S)$ .

Применение уравнения (15) требует знания термодинамических величин при разных температурах, которые могут быть рассчитаны по молярным теплоёмкостям ( $C_p$ ). Полуколичественные оценки показывают, что минимум связан с увеличением тепловых эффектов сольватации аналитов по сравнению с  $n$ -алканами [74]. К сожалению, молярные теплоёмкости сольватации определяют редко, хотя они весьма информативны для характеристики сольватационных взаимодействий [112]. Основная проблема в определении  $C_p$  заключается в том, что для этого нужно измерить параметры удерживания в довольно большом температурном интервале ( $\Delta T \geq 100$  К) и, по возможности, по большому числу точек [113].

Главная цель работы [80] заключалась во введении второй температурной производной индекса удерживания и в подтверждении этой новой термодинамической модели экспериментальными данными, полученными группой Ковача на фазах C78, PОН, РСN и ТМО [20, 114, 115], а также самим Гордением и др. на фазе Innowax [80].

Нелинейные температурные зависимости индексов Ковача, имеющие максимумы и минимумы, были охарактеризованы с помощью второй производной  $d^2RI/dT^2$ . Было выведено следующее выражение второй производной ИУ, имеющее, по мнению авторов, более отчётливый физико-химический смысл [80]:

$$\frac{d^2RI}{dT^2} = \frac{1}{T\Delta G(\text{CH}_2)} \left( 2T\Delta S(\text{CH}_2) \frac{dRI}{dT} - 100\delta\Delta C_p \right), \quad (17)$$

где  $\Delta S(\text{CH}_2)$  и  $\Delta G(\text{CH}_2)$  — энтропия сольватации и свободная энергия метиленового фрагмента соответственно;  $T$  — температура колонки, К;  $\delta\Delta C_p$  — разность молярных теплоёмкостей сольватации характеризуемого аналита и «гипотетического»  $n$ -алкана, который элюируется вместе с данным аналитом (между реперными  $n$ -алканами с числом атомов углерода  $z$  и  $z + 1$ ).

Метод определения стандартной молярной энтальпии ( $\Delta H_{T_0}$ ), энтропии ( $\Delta S_{T_0}$ ) и теплоёмкости сольватации ( $C_p$ ) изложен в работе [116]. Величины ( $\Delta H$ ) и ( $\Delta S$ ) зависят от температуры ( $dH = \Delta C_p dT$ ,  $dS = \Delta C_p dT/T$ ). Поэтому для того чтобы вычислить молярную энтальпию и энтальпию при температурах, отличных от стандартной, необходимо лишь предварительно определить значение молярной теплоёмкости. При этом часто используют температурно-независимую модель теплоёмкости, т. е. полагают, что значение молярной теплоёмкости ( $C_p$ ) остаётся постоянным при любой температуре [80, 116]. Однако некоторые источники указывают на то, что в больших температурных диапазонах теплоёмкости не могут считаться полностью независимыми

от температуры [117] (например,  $\Delta C_p$  *n*-бутанола на полидиметилсилоксановой фазе). Термодинамические функции сольватации  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta C_p$  в работе [80] также определяли из значений *g*-SPOT<sup>1</sup> при нескольких температурах, относящихся к моляльному коэффициенту Генри [69], и путём оценки параметров следующего уравнения [116]:

$$\ln \frac{V_N}{\chi T} = -\frac{\Delta H_{T_0}}{RT} + \frac{\Delta S_{T_0} + R \ln w}{R} - \frac{\Delta C_p}{R} \left( \frac{T - T_0}{T} - \ln \frac{T}{T_0} \right), \quad (18)$$

где  $V_N$  — абсолютный объём удерживания (приведённый объём удерживания анализа при усреднённом по длине колонки давлении газа и температуре колонки  $T$ , °C);  $R = 8,314$  Дж/(К·моль) — универсальная газовая постоянная;  $\chi = 83,14$  см<sup>3</sup>·бар/(моль·К) — та же универсальная газовая постоянная, но в других единицах измерения;  $T_0 = 373$  К — условно стандартная температура;  $w$  — масса неподвижной фазы, кг.

Величину  $w$  для капиллярной колонки можно вычислить косвенно с хорошей точностью, используя только величину  $\Delta S(\text{CH}_2)$ , которую, в свою очередь, можно рассчитать по разности между значениями  $\Delta S'$  соседних *n*-алканов (при этом  $\Delta S' = \Delta S_{T_0} + R \ln w$  [116]). Величина  $\Delta G(\text{CH}_2)$  может быть также точно вычислена из значений  $\Delta H$  и  $\Delta S(\text{CH}_2)$ . Некоторые репрезентативные значения  $\Delta S(\text{CH}_2)$  и  $\Delta G(\text{CH}_2)$  были опубликованы в работе [108], однако они несколько отличались от значений, используемых Гордением и др. при расчёте значений  $d^2\text{RI}/dT^2$  [80], так как значения  $\Delta S(\text{CH}_2)$  хоть и слабо, но зависят от выбранной комбинации *n*-алканов.

В уравнении (17) выражение  $\delta\Delta C_p$  определяется только физико-химическими свойствами анализа, в то время как энтропия сольватации  $\Delta S(\text{CH}_2)$  и свободная энергия метиленовой единицы  $\Delta G(\text{CH}_2)$  в уравнении (17) зависят только от свойств используемой неподвижной фазы.

В работе [80] экспериментально установлено, что зависимость  $\text{RI}(T)$  с минимумом наблюдается, когда  $\delta\Delta C_p \gg 0$  ( $d^2\text{RI}/dT^2 > 0$ ), в то время как условие максимума —  $\delta\Delta C_p \ll 0$  ( $d^2\text{RI}/dT^2 < 0$ ). В случае линейной температурной зависимости  $\text{RI}(T)$  ( $d\text{RI}/dT = \text{const}$  и  $d^2\text{RI}/dT^2 = 0$ ) уравнение (17) можно упростить:

$$\frac{d\text{RI}}{dT} = \frac{100\delta\Delta C_p}{2T\Delta S(\text{CH}_2)}. \quad (19)$$

Линейная модель температурной зависимости ИУ была протестирована с использованием совокупности параметров удерживания и термодинамических данных 30 аналитов различных классов на фазах C78, POH, PCN, TMO, InnoWax [80]. Группа Ковача [20, 84, 85] установила линейную температурную зависимость ИУ для всех характеризуемых аналитов ( $A_{TT} = 0$  в уравнении (12)), за исключением спиртов на фазах C78 и POH. При этом ни один из характеризуемых аналитов не демонстрировал линейную температурную зависимость ИУ на полярной фазе Innowax. При характеристике линейной зависимости  $\text{RI}(T)$  рассчитывали значения  $(d\text{RI}/dT)_{\text{эксп.}}$  по экспериментальным данным в соответствии с уравнением (6), значения  $(d\text{RI}/dT)_{\text{расч.}}$  по уравнению (19), а также значения  $(d^2\text{RI}/dT^2)_{\text{расч.}}$ . Величины  $\Delta S(\text{CH}_2)$  и  $\Delta G(\text{CH}_2)$  были вычислены из значений  $\Delta G$  и  $\Delta S'$  соседних *n*-алканов. Было показано [80], что экспериментальные и расчётные значения  $d\text{RI}/dT$ , полученные на четырёх различных фазах, достаточно

<sup>1</sup> *g*-SPOT — разность стандартного химического потенциала анализа и идеального газа-носителя, использующегося в качестве стандарта.

хорошо совпадают друг с другом:

$$\left(\frac{dRI}{dT}\right)_{\text{расч.}} = (0,0029 \pm 0,0011) + (0,948 \pm 0,003) \left(\frac{dRI}{dT}\right)_{\text{эксп.}} ;$$

$$n = 120, r = 0,948.$$

Уравнение (19) содержит множитель  $\delta\Delta C_p$ , который, как уже было отмечено выше, зависит только от физико-химических свойств аналита, а также выражение  $\Delta S(\text{CH}_2)$ , определяющееся свойствами неподвижной фазы.  $\Delta S(\text{CH}_2)$  всегда отрицательная величина, поэтому на выбранной неподвижной фазе знак коэффициента  $dRI/dT$  для линейной модели температурной зависимости ИУ (в узком температурном интервале) определяется только физико-химическими свойствами аналита, т. е. выражением  $\delta\Delta C_p$ . Таким образом, из уравнения (19) следует, что  $dRI/dT > 0$ , если  $\delta\Delta C_p < 0$  и, наоборот,  $dRI/dT < 0$ , если  $\delta\Delta C_p > 0$ .

Если  $\delta\Delta C_p = 0$ , то  $dRI/dT = 0$ . В этом случае характеризуемый аналит ведёт себя как гипотетический  $n$ -алкан, что согласуется с первоначальным определением индекса удержания Ковача [1]. Отклонение зависимости  $RI(T)$  от линейной растёт с ростом  $\delta\Delta C_p$  [80].

Значения  $dRI/dT$  и  $d^2RI/dT^2$  при различных температурах могут быть также определены и с помощью производных уравнения (13):

$$\left(\frac{dRI}{dT}\right) = -\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T}, \quad (20)$$

$$\left(\frac{d^2RI}{dT^2}\right) = \frac{2B}{T^3} - \frac{C}{T^2}. \quad (21)$$

Приравняв  $dRI/dT = 0$ , значение температуры в точке экстремума ИУ ( $T_{\text{экстр.}}$ ) можно выразить через коэффициенты  $B$  и  $C$ :

$$T_{\text{экстр.}} = \frac{B}{C}. \quad (22)$$

Путём комбинирования уравнений (17) и (22) в работе [80] было получено соотношение (23), обеспечивающее физико-химическое обоснование температуры в точке экстремума  $RI(T)$ :

$$T_{\text{экстр.}} = \frac{100\delta\Delta C_p}{\Delta G(\text{CH}_2)d^2RI/dT^2}. \quad (23)$$

В работе [80] при использовании нелинейной модели зависимости  $RI(T)$  по соотношению (17) для характеризуемых аналитов на четырёх фазах выявлена линейная зависимость между  $d^2RI/dT^2$  и разностью в скобках в уравнении (17), т. е. выражением  $2T\Delta S(\text{CH}_2)dRI/dT - 100\delta\Delta C_p$ . При этом отмечалось, что степень кривизны на графике  $RI(T)$  (т. е. значение коэффициента  $d^2RI/dT^2$ ) для спиртов на фазах РОН, С78 и Innовах была значительно выше по сравнению с другими характеризуемыми аналитами. Угол наклона прямой на графике

$$\frac{d^2RI}{dT^2} = f \left( 2T\Delta S(\text{CH}_2)\frac{dRI}{dT} - 100\delta\Delta C_p \right)$$

для спиртов был больше для фазы Innовах, чем для фаз РОН и С78, так как Innовах характеризуется бóльшим значением  $\Delta G(\text{CH}_2)$ . В свою очередь величина  $\Delta G(\text{CH}_2)$  является одной из характеристик полярности неподвижной фазы [118, 119].

Гордений и др. [80] заключили, что при заданной температуре большему положительному значению разности

$$2T\Delta S(\text{CH}_2) \frac{d\text{RI}}{dT} - 100\delta\Delta C_p$$

(т. е. большему по модулю отрицательному значению  $\delta\Delta C_p$ ) соответствует большее по модулю отрицательное значение  $d^2\text{RI}/dT^2$ . Этот случай соответствует выпуклой кривой на графике зависимости  $\text{RI}(T)$ . Соответственно, чем большее положительное значение принимает  $\delta\Delta C_p$ , тем больше становится коэффициент  $d^2\text{RI}/dT^2$ . Этот случай, в свою очередь, соответствует вогнутой кривой на графике зависимости  $\text{RI}(T)$ .

**3.2. Влияние дозируемого количества полярного аналита на вид зависимостей  $\text{RI}(T)$ .** Важно отметить, что до выхода в 2014 г. работы [107] авторы всех опубликованных ранее публикаций, посвящённых температурным зависимостям ИУ, даже не предполагали возможного влияния дозируемых количеств аналитов на вид зависимостей  $\text{RI}(T)$ . Априорно считали, что только химическая природа аналита и тип неподвижной фазы колонки являются основными факторами, определяющими характер зависимости  $\text{RI}(T)$ . В работе [107] на примере *N,N*-диметилформамида (ДМФА) были впервые продемонстрированы влияние дозируемого количества полярного аналита на вид зависимостей  $\text{RI}(T)$ , а также трансформации аномалий зависимости  $\text{RI}(T)$  в возрастающие и убывающие зависимости за счёт вариаций дозируемого количества полярного аналита.

Зависимости  $\text{RI}(T)$  для ДМФА были охарактеризованы с использованием его растворов различных концентраций, соответствующих его абсолютным дозируемым в хроматографическую колонку количествам 0,6 (I), 4,3 (II) и 16,9 мкг (III). При малых дозах ДМФА (рис. 5, а, 0,6 мкг в пробе) зависимость  $\text{RI}(T)$  нормально растёт, не имеет минимума, но при температурах ниже 80°C начинает заметно проявляться её нелинейность. Такая зависимость может быть аппроксимирована полиномом второй степени:

$$\text{RI} = aT^2 + bT + c,$$

$$a = (1,08 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}; b = -0,068 \pm 0,009; c = 742,7 \pm 0,3; r = 0,998.$$

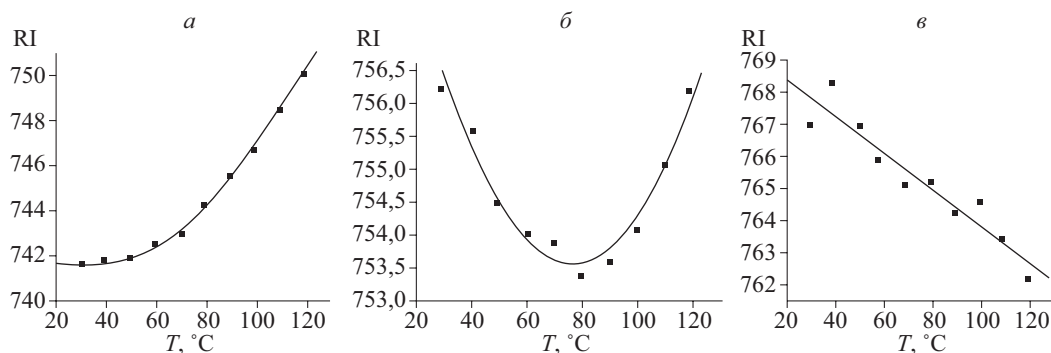


Рис. 5. Графическое представление зависимости ИУ диметилформамида от температуры для его различных дозируемых количеств: 0,6 (а), 4,3 (б) и 16,9 мкг (в) в хроматографической зоне:

WCOT-колонка длиной 10 м, внутренним диаметром 0,53 мм; толщина плёнки неподвижной фазы ВРХ-1 — 2,65 мкм (по данным работы [107])



При увеличении дозируемых количеств ДМФА приблизительно на порядок (до 4,3 мкг, рис. 5, б) на зависимости  $RI(T)$  появляется минимум  $RI_{\text{мин.}}(T_{\text{мин.}}) = 753,4$  при температуре  $\approx 80^\circ\text{C}$ . Следует подчеркнуть, что эта температура не является фиксированной для этого соединения и выбранной хроматографической колонки, так как при изменении дозируемого количества ДМФА или параметров колонки значения  $RI_{\text{мин.}}$  и  $T_{\text{мин.}}$  заметно варьируют. Такая зависимость также может быть аппроксимирована полиномом второй степени:

$$RI = aT^2 + bT + c,$$

$$a = (1,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}; b = -0,204 \pm 0,015; c = 761,4 \pm 0,5; r = 0,966.$$

И, наконец, при увеличении дозируемого количества ДМФА до  $\approx 17$  мкг зависимость  $RI(T)$  трансформируется в монотонно убывающую (см. рис. 5, в), для аппроксимации которой следует использовать уже не полином второго порядка, а уравнение линейной регрессии:

$$RI = aT + b,$$

$$a = (-56,6 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}; b = 769,5 \pm 0,5; r = -0,951.$$

Таким образом, было установлено, что аномальная зависимость  $RI(T)$  полярных соединений на неполярных неподвижных фазах представляет собой лишь частный случай более общих вариаций температурной зависимости  $RI$ , определяемых варьированием дозируемых количеств аналитов. Следовательно, выбор единых общих уравнений (6), (10), (13), (15), (17) и (19) для описания зависимостей  $RI(T)$  полярных соединений на неполярных фазах в значительной степени лишён смысла, так как аппроксимация конкретного набора данных может потребовать применения иных соотношений.

Важно отметить, что в работе [86] среди 67 аналитов разных классов, на примере которых изучали температурную зависимость ИУ на неполярной фазе TRB-1 (диапазон температур  $60\text{--}150^\circ\text{C}$ ), был и  $N, N$ -диметилформамид. Однако, в отличие от работы [107], минимум на зависимости  $RI(T)$  в этой работе для ДМФА не был выявлен: для него в работе [86] приведена возрастающая (гиперболическая) зависимость  $RI(T)$ . Поскольку авторы работы [86] не указали дозируемое количество ДМФА в хроматографической зоне, можно лишь предположить, что оно было относительно небольшим, и увеличение его на порядок привело бы к появлению минимума на графике  $RI(T)$ . Следует отметить, что наблюдаемая аномальная зависимость  $RI(T)$  для ДМФА (см. рис. 5) не связана с перегрузкой хроматографической колонки, так как тестирование используемой колонки по нескольким соединениям различной полярности (в том числе ДМФА) с применением специальных критериев перегрузки [120, 121] показало, что граница проявления эффектов перегрузки составляет  $17 \pm 4$  мкг в пробе. В то же время появление минимума зависимости  $RI(T)$  для ДМФА наблюдается для его дозируемого количества  $\approx 4$  мкг, что в несколько раз меньше границы массовой перегрузки [122–124]. Независимое подтверждение выявления минимума зависимости  $RI(T)$  для ДМФА было также опубликовано в работе [125], в которой аномальная температурная зависимость ИУ для ДМФА приведена не только для капиллярной колонки (как это было в работе [107]), но и впервые для насадочной колонки.

Аномальная температурная зависимость ИУ полярных соединений на неполярных фазах означает, что их значения не могут быть меньше некоторого минимального значения, а при повышении температуры и при её понижении они только увеличиваются.



Таким образом, подобную зависимость можно считать одной из существенных причин (но не единственной) снижения межлабораторной воспроизводимости этих параметров и асимметрии массивов справочных значений индексов [122].

**3.3. Динамическая модификация неполярной неподвижной фазы полярным аналитом как причина аномалий зависимости  $RI(T)$ .** Для объяснения аномалий зависимостей  $RI(T)$  в работах [123, 124] впервые была предложена физико-химическая модель, базирующаяся на основных закономерностях хроматографического удерживания и объясняющая появление аномалий температурной зависимости ИУ полярных соединений на неполярных фазах, а также и трансформации возрастающих зависимостей в убывающие (и наоборот) при изменении температуры анализа и вариациях дозируемых количеств аналитов. В основу этой модели положена концепция динамической модификации неподвижной фазы аналитами, согласно которой при определённом насыщении неподвижной фазы аналитом, он, изменяя состав и свойства неподвижной фазы, начинает влиять и на свои собственные параметры удерживания, и на удерживание других аналитов. Чтобы отразить указанную особенность, следует также учесть, что рассматриваемый эффект представляется значимым только для относительно больших количеств аналитов при достаточно низких температурах газохроматографического анализа. При этом он не связан с хорошо известной «нормальной» линейной зависимостью индексов удерживания от температуры (см. уравнение (6)). С учётом всего вышперечисленного было выведено следующее уравнение, моделирующее аномалии температурной зависимости  $RI(T)$  [80, 81]:

$$RI = RI(T_0) + \beta(T - T_0) + km\Delta RI \frac{K_p}{K_p + 1}, \quad (24)$$

где  $RI$  — ИУ характеризуемого полярного аналита на неполярной фазе;  $T$  — температура колонки, К;  $T_0$  — условно стандартная температура;  $\beta$  — температурный коэффициент ИУ;  $K_p = \exp(a/T + b)$  — коэффициент распределения аналита между неподвижной и подвижной фазами;  $m$  — масса компонента в хроматографической зоне, усл. ед.;  $k$  — дополнительный постоянный коэффициент пропорциональности, вводимый для учёта отношения объёмов фаз и компенсации неодинаковых размерностей;  $\Delta RI$  — увеличение ИУ полярного аналита на фазе, представляющей собой этот же аналит.

В результате динамической модификации неполярной неподвижной фазы полярным аналитом полярность неподвижной фазы возрастает. Поэтому вариации значений ИУ полярного аналита пропорциональны количественному содержанию этого аналита в плёнке неподвижной фазы, которое определяется значением выражения  $kmK_p/(K_p + 1)$  в уравнении (24).

При всей простоте полученного соотношения (24) и теоретических посылок, использованных для его вывода, надлежащий выбор входящих в него переменных позволяет получить исключительно хорошее описание всех наблюдаемых аномалий зависимости  $RI(T)$ . Относительно независимой переменной  $T$  соотношение (24) является линейно-экспоненциальным и, следовательно, не имеет аналитического решения (его нельзя решить аналитически относительно температуры, соответствующей минимуму индексов удерживания), так что результаты численного моделирования зависимости  $RI(T)$  нагляднее всего проиллюстрировать графически [123, 124].

На рис. 6 приведены графические зависимости по результатам численного моделирования соотношения (24). Для минимальных количеств полярного аналита ( $m = 0,01$  и  $0,1$ ) зависимость  $RI(T)$  — возрастающая, при увеличении его количеств на порядок (до

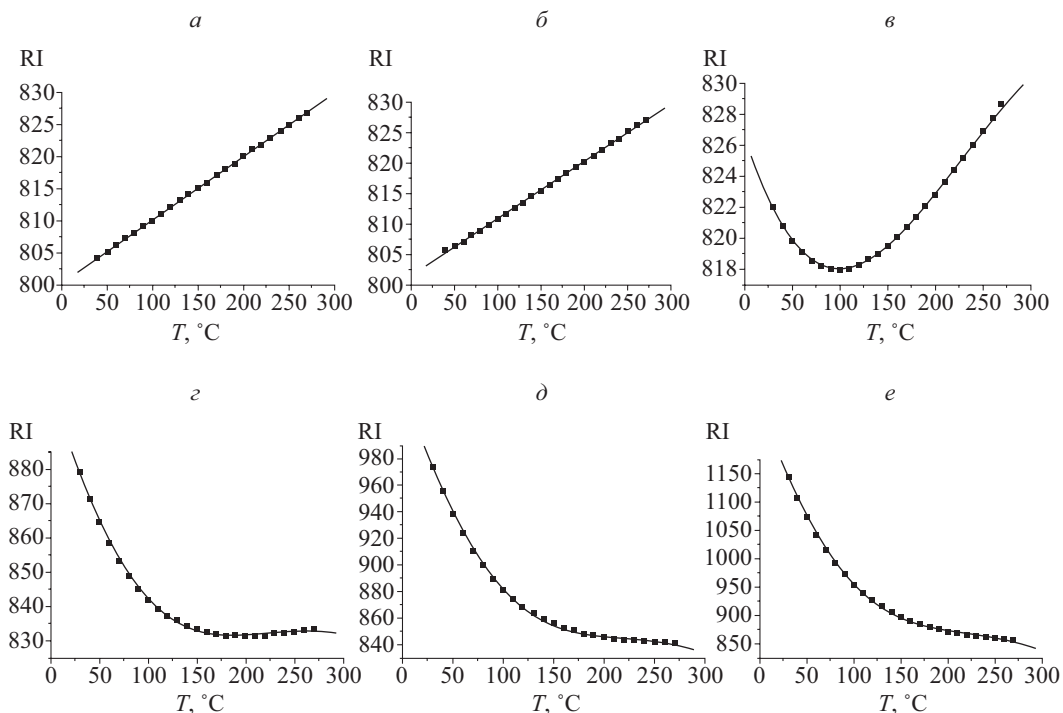


Рис. 6. Графическое представление результатов численного моделирования зависимости  $RI(T)$  по соотношению (24) при следующих значениях параметров:  $a = 2100$ ,  $b = -7$ ,  $\beta = 0,1$ ,  $\Delta RI = 500$ ,  $k = 0,05$ ,  $m = 0,01$  (а),  $0,1$  (б),  $1$  (в),  $4$  (г),  $9$  (д),  $18$  (е): сплошные линии соответствуют аппроксимации моделируемых зависимостей уравнениями линейной регрессии (для а и б) и полиномами третьей степени (для в–е)

$m = 1$ ) наблюдается аномалия температурной зависимости, которая связана с изменением её знака при температуре  $\approx 100^\circ\text{C}$ , а для больших значений  $m$  ( $m = 4 \div 18$ ) зависимость  $RI(T)$  становится убывающей. Сходство экспериментальных данных для ДМФА (см. рис. 5) и расчётных данных по уравнению (24) (см. рис. 6, б–г) не может не обратить на себя внимание.

Важнейшей особенностью аномалий зависимостей  $RI(T)$  следует считать то, что они проявляются не для всех, а лишь для некоторых полярных соединений, что, скорее всего, обусловлено специфическими особенностями их физико-химических свойств. Поэтому по соотношению (24) не следует предсказывать аномалии зависимостей  $RI(T)$  для какого-либо конкретного полярного анализа. Оно успешно объясняет все трансформации аномальной зависимости  $RI(T)$  в возрастающие и убывающие зависимости лишь для тех полярных анализов, для которых экспериментально была обнаружена аномальная зависимость  $RI(T)$  [123, 124].

Таким образом, аномалии температурной зависимости газохроматографических индексов удерживания полярных соединений на неполярных фазах можно объяснить в рамках неидеальной модели хроматографического разделения. Их причиной являются вариации свойств неподвижной фазы за счёт её динамической модификации определяемыми компонентами в пределах хроматографических зон.

\*\*\*

## Литература

1. Kováts E. Sz. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone // *Helv. Chim. Acta.* 1958. Vol. 41, N 7. P. 1915–1932.
2. James A. T., Martin A. J. P. Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid // *Biochem. J.* 1952. Vol. 50. P. 679–690.
3. Tarján G., Tekler V., Nyiredy Sz., Mészáros S. Y., Ullrich E., Takács J. M. The first fifty years // Retention indices in gas-liquid chromatography (1958–2008) / ed. by V. Tekler. Budapest, 2009. P. 7–93.
4. Zellner d'Acampora B., Bicchi C., Dugo P., Rubiolo P., Dugo G., Mondello L. Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review // *Flavour Fragr. J.* 2008. N 23. P. 297–314.
5. Dallos A., Ngo H. S., Kresz R., Héberger K. Cluster and principal component analysis for Kováts' retention indices on apolar and polar stationary phases in gas chromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 2008. Vol. 1177. P. 175–182.
6. Santiuste J. M., Tarján G., Ullrich E., Takács J. M. Contribution to linearly programmed temperature gas chromatography. Further application of the Van den Dool-Kratz equation, and a new utilization of the Sadtler retention index library // *J. Chromatogr. (A)*. 2008. Vol. 1181. P. 103–115.
7. Головня P. B., Арсеньев Ю. H. Система индексов удерживания и её физико-химическое применение // *Усп. химии.* 1973. Т. 42, № 12. С. 2221–2246.
8. Зенкевич И. Г. Новые методы расчёта газохроматографических индексов удерживания // 100 лет хроматографии: сб. статей. М., 2003. С. 311–336.
9. The NIST 14 Mass Spectral Library (NIST11/2014/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST14); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2014. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. URL: <http://webbook.nist.gov>.
10. Zenkevich I. G. Prevention of a dangerous tendency in the presentation of the results of GC-MS identification // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. Vol. 405. P. 3075–3083.
11. Budahegyi M. V., Lombosi E. R., Lombosi T. S., Mészáros S. Y., Nyiredy Sz., Tarján G., Timár I., Takács J. M. Twenty-fifth anniversary of the retention index system in gas-liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1983. Vol. 271, N 2. P. 213–307.
12. Ettre L. S., Billek K. Considerations of the retention index concept. I. Retention index and column temperature // *J. Chromatogr.* 1967. Vol. 30. P. 1–11.
13. Tarján G., Nyiredy Sz., Györ M., Lombosi E. R., Lombosi T. S., Budahegyi M. V., Mészáros S. Y., Takács J. M. Thirtieth anniversary of the retention index according to Kováts in gas-liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1989. Vol. 472. P. 1–92.
14. Аракелян В. Г. О некоторых свойствах температурной зависимости // Газовая хроматография / под ред. К. И. Сакодинского, С. А. Волкова. Вып. X. М., 1969. С. 38–45.
15. Bangjie C., Shaoyi P. The temperature dependence of retention indices in gas chromatography // *Chromatographia.* 1988. Vol. 25, N 8. P. 731–734.
16. Zenkevich I. G. Kováts' retention index system // *Encyclopedia of Chromatography: 3<sup>rd</sup> ed.* / ed. by J. Cazes. Boca Raton, 2010. P. 1304–1310.
17. Hawkes S. J. Extrapolating gas chromatographic retention indices at two temperatures to a third temperature // *J. Anal. Chem.* 1989. Vol. 61, N 1. P. 88–90.
18. 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, N 2. P. 93–103.
19. Vernon F., Suratman J. V. The retention index system applied to alkylbenzenes and monosubstituted derivatives // *Chromatographia.* 1983. Vol. 17, N 11. P. 600–604.
20. Reddy K. S., Dutoit J.-Cl., Kováts E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography: I. Interaction free enthalpies of solutes with non-associated primary alcohol groups // *J. Chromatogr.* 1992. Vol. 609. P. 229–259.
21. Johansen N. G., Ettre L. S. Retention index values of hydrocarbons on open-tubular columns coated with methylsilicone liquid phases // *Chromatographia.* 1982. Vol. 15, N 10. P. 625–630.
22. Riedo F., Fritz D., Tarján G., Kováts E. A tailor-made C87 hydrocarbon as a possible non-polar standard stationary phase for gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1976. Vol. 126. P. 63–83.
23. Krupčík J., Repka D., Benická E., Hevesi T., Nolte J., Paschold B., Mayer H. Use of retention temperatures for the identification of phenols separated on OV-1701 capillary columns using linear temperature-programmed gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1988. Vol. 448. P. 203–218.
24. Tudor E. Temperature dependence of the retention index for perfumery compounds on a SE-30 glass capillary column. I. Linear equations // *J. Chromatogr. (A)*. 1997. Vol. 779, N 1–2. P. 287–297.
25. Kuningas K., Rang S., Kailas T. Relationship between the structure and retention of n-alkenes and n-alkynes on silicone phases // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 520, N 1–2. P. 137–148.

26. *Santiuste J. M.* Calculation of programmed temperature retention indices: Pt 2: Optimization of temperature dependence calculation // *Chromatographia*. 1992. Vol. 34, N 11/12. P. 636–642.
27. *Takács J., Rockenbauer M., Olácsi I.* Determination of the relationship between retention index and column temperature in gas chromatography through the temperature-dependence of the net retention volume // *J. Chromatogr.* 1969. Vol. 42. P. 19–28.
28. *Škrbić B. D.* Unified retention concept – statistical treatment of Kováts retention index // *J. Chromatogr. (A)*. 1997. Vol. 764, N 2. P. 257–264.
29. *Dimov N.* Unified retention index of hydrocarbons separated on squalene // *J. Chromatogr.* 1985. Vol. 347. P. 366–374.
30. *Boneva S., Dimov N.* Unified retention index of hydrocarbons separated on dimethylsilicone OV-101 // *J. Chromatogr.* 1986. Vol. 21, N 12. P. 697–700.
31. *Papazova D., Dimov N.* Unified retention indices for arenes in gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1986. Vol. 356. P. 320–325.
32. *Papazova D., Mílina R., Dimov N.* Comparative evaluation of retention of hydrocarbons present in the C5-petroleum fraction on methylsilicone and squalene phases // *J. Chromatogr.* 1988. Vol. 25, N 3. P. 177–180.
33. *Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj.* Unified retention indices of hydrocarbons on BP-1 dimethylsiloxane stationary phase // *Chromatographia*. 1992. Vol. 34, N 1/2. P. 83–84.
34. *Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj.* Correlation of unified retention indices for OV-101 and squalene // *Chromatographia*. 1993. Vol. 35, N 1. P. 109–110.
35. *Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj.* Unified retention indices of alkylbenzenes on OV-101 and SE-30 // *Chromatographia*. 1993. Vol. 37, N 3. P. 215–217.
36. *Škrbić B. D., Vojinović-Miloradov M.* A contribution to the qualitative gc analysis of some non-chlorinated xenobiotic chemicals in waste waters // *Wat. Sci. Tech.* 1994. Vol. 30. P. 91–93.
37. *Škrbić B. D.* Comparison of correlation equations for the prediction of gas chromatographic separation of alkylbenzenes // *Chromatographia*. 1995. Vol. 41, N 3. P. 183–186.
38. *Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj., Pavić-Suzuki Lg. S.* Contribution to the unified retention data of hydrocarbons on squalene // *Chromatographia*. 1996. Vol. 42, N 11. P. 660–664.
39. *Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj.* Unified retention indices of hydrocarbons on dinonylphthalate phase // *Proc. Abstr. 10<sup>th</sup> International Symposium Advances and Applications of Chromatography in Industry*. Bratislava, 1996. P. 81.
40. *Soják L., Hrivňák J., Majer P., Janák J.* Capillary gas chromatography of linear alkenes on squalene // *J. Anal. Chem.* 1973. Vol. 45, N 2. P. 293–302.
41. *Soják L., Krupčík J., Janák J.* Gas chromatography of all C15-C18 linear alkenes on capillary columns with very high resolution power // *J. Chromatogr.* 1980. Vol. 195, N 1. P. 43–64.
42. *Altenburg K.* Der Einfluss der Molekülform auf die Temperatur-abhängigkeit der Retentionsindizes isomerer Alkane // *J. Chromatogr.* 1969. Vol. 44. P. 167–169.
43. *Castello G., Berg M., Lunardelli M.* Temperature dependence of the retention indices of branches-chain paraffins on non-polar stationary phases – a method for its calculation on the basis of molecular structure // *J. Chromatogr.* 1973. Vol. 79. P. 23–31.
44. *Dimov N., Shopov D., Petkova T.* Temperature coefficient of the physico-chemical index // *Proc. 3<sup>rd</sup> Analytical Conference*. Budapest: Hungarian Academy of Science, 1970. P. 299.
45. *Van Kemenade A. W. C., Groenendijk H.* Methylgroup interaction of hydrocarbon stationary phases and hydrocarbon solutes // *Chromatographia*. 1969. Vol. 2, N 7. P. 316–318.
46. *Saha N. C., Mitra G. D.* Temperature coefficient of Kováts retention index as a new parameter in the identification of gas chromatographic peaks // *J. Chromatogr. Sci.* 1970. Vol. 8, N 2. P. 84–90.
47. *Soják L., Janák J., Bijks J. A.* Capillary gas chromatography of alkylbenzenes : III. Correlations between the temperature and pressure coefficients of the retention index and structure // *J. Chromatogr.* 1977. Vol. 138, N 1. P. 119–130.
48. *Saha N. C., Mitra G. D.* Sub-classification of hydrocarbons by the temperature coefficient of retention index // *J. Chromatogr.* 1972. Vol. 71, N 1. P. 171–172.
49. *Rang S., Kuningas K., Strenze T., Orav A., Eisen O.* Retention and thermodynamics of solution of n-alkenes in OV-101 // *J. Chromatogr.* 1987. Vol. 406. P. 75–80.
50. *Hively R. A., Hinton R. E.* Variation of the retention index with temperature on squalene substrates // *J. Chromatogr. Sci.* 1968. Vol. 6, N 4. P. 203–217.
51. *Bricteux J., Duyckaerts G.* Chromatography en phase gazeuse: Influence de la température sur l'élué des paraffines et des cycloparaffines // *J. Chromatogr.* 1966. Vol. 22. P. 221–228.
52. *Engewald W., Maurer T.* Enhanced possibilities for identification by the use of series-coupled capillary gas chromatographic columns: I. General exposition and application of the retention index concept // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 520. P. 3–13.

53. *Tudor E., Moldovan D.* Temperature dependence of the retention index for perfumery compounds on a SE-30 glass capillary column. II. The hyperbolic equation // *J. Chromatogr. (A)*. 1999. Vol. 848, N 1–2. P. 215–227.
54. *Fritz D. F., Kováts E. Sz.* Study of the adsorption effects at the surface of poly-(ethylene glycol)-coated column packings // *J. Chromatogr.* 1979. Vol. 186. P. 63–80.
55. *Peetre I. B.* Gas chromatographic investigation of organometallic compounds and their carbon analogues: II. Improved method for calculating retention indices of tetraalkoxysilanes // *J. Chromatogr.* 1974. Vol. 88, N 2. P. 311–321.
56. *Horna A., Táborský J., Dufka O., Matoušek P., Churáček J.* Chromatography of monomers: II. Glass capillary gas chromatography of C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub> alkyl esters of acrylic and methacrylic acids // *J. Chromatogr.* 1985. Vol. 325. P. 367–378.
57. *Vernon F.* Gas-solid chromatography on modified alumina stationary phases: I. Behaviour of aromatic hydrocarbons // *J. Chromatogr.* 1971. Vol. 60. P. 406–410.
58. *Bruno T. J., Wertz K. H., Caciari M.* Kovats retention indices of halocarbons on a hexafluoropropylene epoxide-modified graphitized carbon black // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, N 8. P. 1347–1359.
59. *Kováts E. Sz.* Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system // *Advances in Chromatography* / eds J. C. Giddings, R. A. Keller. London, 1965. Vol. I. P. 229.
60. *Evans M. B., Haken J. K.* Recent developments in the gas chromatographic retention index scheme // *J. Chromatogr.* 1989. Vol. 472. P. 93–127.
61. *Purnell J. H.* Gas chromatography. New York: John Wiley and Sons, 1962. 218 p.
62. *Pacáková V., Feltl L.* Chromatographic retention indices: an Aid to identification of organic compounds. New York: Ellis Horwood, 1992. 285 p.
63. *Molnár E. B., Móritz P., Takács J.* Determination of the temperature-dependence of the retention index in gas-liquid chromatography by computer // *J. Chromatogr.* 1972. Vol. 66, N 2. P. 205–212.
64. *Laub R. J., Purnell J. H.* Specific retention volumes, retention indices, and family-plot regressions of aliphatic, alicyclic, and aromatic hydrocarbon solutes with OV-101 poly (dimethylsiloxane) stationary phase // *J. High Resolution Chromatogr.* 1988. Vol. 11, N 9. P. 649–660.
65. *Castello G., Gerbino T. C.* Effect of temperature on the gas chromatographic separation of halogenated compounds on polar and non-polar stationary phases // *J. Chromatogr.* 1988. Vol. 437. P. 33–45.
66. *Santiuste J. M.* Prediction of specific retention volumes in gas chromatography by using Kováts and molecular structural coefficients // *J. Chromatogr. (A)*. 1995. Vol. 690, N 2. P. 177–186.
67. *Erdey L., Takács J., Szalánczy É.* Contribution to the theory of the retention index system: I. Retention indices using programmed-temperature gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1970. Vol. 46. P. 29–32.
68. *Hennig P., Engewald W.* Influence of adsorption effects on retention indices of selected C<sub>10</sub>-hydroxy compounds at various temperatures // *Chromatographia*. 1994. Vol. 38, N 1–2. P. 93–97.
69. *Rotzsche H.* Stationary phases in gas chromatography // *J. Chromatogr. Library*. 1991. Vol. 48. 408 p.
70. *Héberger K., Görgényi M.* Estimation of molar heat capacities in solution from gas chromatographic data // *J. Chromatogr. Sci.* Vol. 39, N 3. 2001. P. 113–120.
71. *Tudor E.* Analysis of the equations for the temperature dependence of the retention index I. Relation between equations // *J. Chromatogr. (A)*. 1999. Vol. 858, N 1. P. 65–78.
72. *Görgényi M., Héberger K.* Principal component analysis of Kováts indices for carbonyl compounds in capillary gas chromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 1999. Vol. 845, N 1-2. P. 21–31.
73. *Héberger K., Görgényi M., Kowalska T.* Temperature dependence of Kováts indices in gas chromatography revisited // *J. Chromatogr. (A)*. 2002. Vol. 973. P. 135–142.
74. *Görgényi M., Héberger K.* Minimum in the temperature dependence of the Kováts retention indices of nitroalkanes and alkanenitriles on an apolar phase // *J. Chromatogr.* 2003. Vol. 985. P. 11–19.
75. *Kowalska T., Héberger K., Görgényi M.* Temperature dependence of Kováts indices in gas chromatography. Explanation of empirical constants by use of transition-state theory // *Acta Chromatographica*. 2003. Vol. 13. P. 60–68.
76. *Ciażynska-Halarewicz K., Kowalska T.* A study of the dependence of the Kováts retention index on the temperature of analysis on stationary phases of different polarity // *Acta Chromatographica*. 2003. Vol. 13. P. 69–80.
77. *Mijin D. Z., Antonovic D.* Temperature dependence of the Kováts retention indices for aryl 1,3-diketones on a DB-5 capillary column // *J. Serb. Chem. Soc.* 2004. Vol. 69, N 10. P. 759–767.
78. *Miller K. E., Bruno T. J.* Isothermal Kováts retention indices of sulfur compounds on a poly (5% diphenyl-95% dimethylsiloxane) stationary phase // *J. Chromatogr. (A)*. 2003. Vol. 1007. P. 117–125.



79. Sun L., Siepmann J. I., Klotz W. L., Schure M. R. Retention in gas-liquid chromatography with a polyethylene oxide stationary phase: Molecular simulation and experiment // *J. Chromatogr. (A)*. 2006. Vol. 1126. P. 373–380.
80. Görgényi M., Fekete Z. A., Langenhove H. V., Dewulf J. Temperature dependence of the Kováts retention index Convex or concave curves // *J. Chromatogr. (A)*. 2008. Vol. 1206. P. 178–185.
81. Ciazynska-Halarewicz K., Borucka E., Kowalska T. Temperature dependence of Kováts indices in gas chromatography. Statistical and thermodynamic verification of a “kinetic” model // *Acta Chromatographica*. 2002. Vol. 12. P. 65–79.
82. Castells R. C., Arancibia E. L., Nardillo A. M. Regression against temperature of gas chromatographic retention data // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 504. P. 45–53.
83. Dallos A., Sisak A., Kulcsar Z., Kováts E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography: VII. Interaction free enthalpies of solutes with secondary alcohol groups // *J. Chromatogr. (A)*. 2000. Vol. 904, N 2. P. 211–242.
84. Perez-Parajon S. M., Santiuste J. M., Takács J. M. Sensitivity of the methylbenzenes and chlorobenzenes retention index to column temperature, stationary phase polarity, and number and chemical nature of substituents // *J. Chromatogr. (A)*. 2004. Vol. 1048, N 2. P. 223–232.
85. Hoskovec M., Grygarova D., Cvačka J., Streinz L., Zima J., Verevkin S. P., Koutek B. Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data // *J. Chromatogr. (A)*. 2005. Vol. 1083. P. 161–172.
86. Santiuste J. M., Quintanilla-López J. E., Becerra R., Lebrón-Aguilar R. On the influence of column temperature on the isothermal retention indices of structurally different solutes on a poly(dimethylsiloxane) capillary column // *J. Chromatogr. (A)*. 2014. Vol. 1365. P. 204–211.
87. Tello A. M., Lebrón-Aguilar R., Quintanilla-López J. E., Santiuste J. M. Isothermal retention indices on poly(3-cyanopropylmethylsiloxane) stationary phases // *J. Chromatogr. (A)*. 2009. Vol. 1216. P. 1630–1639.
88. Santiuste J. M., Quintanilla-López J. E., Takács J. M., Lebrón-Aguilar R. Behaviour of the isothermal retention indices of n-alkylbenzenes on stationary phases of different polarity // *J. Chromatogr. (A)*. 2012. Vol. 1222. P. 90–97.
89. González F. R., Castells R. C., Nardillo A. M. Behavior of n-alkanes on poly(oxyethylene) capillary columns: Evaluation of interfacial effects // *J. Chromatogr. (A)*. 2001. Vol. 927. P. 111–120.
90. Santiuste J. M., Quintanilla-López J. E., Becerra R., Gutiérrez C., Lebrón-Aguilar R. Factors influencing the isothermal retention indices of 51 solutes on 12 stationary phases of different polarity: applicability of the solvation parameter model // *Chromatographia*. 2015. Vol. 78. P. 1071–1081.
91. Poole S. K., Kollie T. O., Poole C. F. Influence of temperature on the mechanism by which compounds are retained in gas-liquid chromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 1994. Vol. 664, N 2. P. 229–251.
92. Martin R. L. Adsorption on the liquid phase in gas chromatography // *J. Anal. Chem.* 1961. Vol. 33, N 3. P. 347–352.
93. Kersten B. R., Poole C. F., Furton K. G. Ambiguities in the determination of McReynolds stationary phase constants // *J. Chromatogr. (A)*. 1987. Vol. 411. P. 43–59.
94. Kersten B. R., Poole C. F. Influence of concurrent retention mechanisms on the determination of stationary phase selectivity in gas chromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 1987. Vol. 399. P. 1–31.
95. Abraham M. H., Andonian-Haftven J., Du C. M., Osei-Owusu J. P., Sakellariou P., Shuely W. J., Poole C. F., Poole S. K. Comparison of uncorrected retention data on a capillary and a packed hexadecane column with corrected retention data on a packed squalane column // *J. Chromatogr. (A)*. 1994. Vol. 688, N 1–2. P. 125–134.
96. Matisová E., Krupčík J., Garaj J. Contribution of adsorption to retention data in capillary gas chromatography part II. Non-polar stationary phases // *J. Chromatogr.* 1982. Vol. 16, N 1. P. 169–171.
97. Guoliang Z., Rixiao C. Effect of adsorption on the retention values in glass capillary columns coated with OV-101 // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 29, N 11–12. P. 575–578.
98. Berezkin V. G., Korolev A. A. Investigation of the role of adsorption at the stationary phase interface in capillary columns prepared with cross-linked phases // *J. Chromatogr.* 1985. Vol. 20, N 8. P. 482–486.
99. Farkaš P., Soják L., Kováč M., Janák J. Interface adsorption and reproducibility of retention indices in glass capillary columns with dimethylpolysiloxane stationary phases cross-linked by  $\gamma$ -irradiation // *J. Chromatogr. (A)*. 1989. Vol. 471. P. 251–261.
100. Berezkin V. G. Gas-liquid-solid-chromatography. New York: Marcel Dekker, 1991. 231 p.
101. Berezkin V. G. Linear correlation between retention indexes obtained in different laboratories on open tubular capillary columns with the same liquid stationary phase // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 1993. Vol. 38, N 5. P. 649–651.

102. Orav A., Kuningas K., Kailas T., Koplímets E., Rang S. Effect of adsorption on the retention values in capillary columns coated with OV-225 and PEG 20M // *J. Chromatogr. (A)*. 1994. Vol. 659, N 1. P. 143–150.
103. Markovic M. M., Kopečni M. M., Milonjić S. K., Ceranić T. S. Thermodynamics of adsorption of organic liquids on Ni-modified solid obtained from colloidal silica // *Chromatographia*. 1988. Vol. 26, N 1. P. 387–392.
104. Dernovaya L. I., Eltekhov Yu. A. Retention and heats of adsorption of n-alkanes, aromatic hydrocarbons, aliphatic alcohols and ketones on macroporous silicas // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 520. P. 47–54.
105. Gavrilova T. B., Nikitin Yu. S., Vlasenko E. V., Topalova I., Petsev N., Chanev Chr. Gas chromatographic investigation of silica supports modified in a high-frequency low-temperature plasma // *J. Chromatogr.* 1991. Vol. 552. P. 179–186.
106. Kersten B. R., Poole C. F. Considerations for using the solvent selectivity triangle approach for stationary phase characterization // *J. Chromatogr.* 1988. Vol. 452. P. 191–208.
107. Зенкевич И. Г., Павловский А. А. Об аномальной температурной зависимости газохроматографических индексов удерживания полярных соединений на неполярных фазах // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 2. С. 171–177.
108. Görgényi M., Dewulf J., Langenhove H. V. Temperature dependence of the Kováts retention index: The entropy index // *J. Chromatogr. (A)*. 2006. Vol. 1137, N 1. P. 84–90.
109. Tardajos G., Eicart E., Costas M., Patterson D. Liquid structure and second-order mixing functions for benzene, toluene and p-xylene with n-alkanes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1986. Vol. 82, N 9. P. 2977–2987.
110. Andreoli-Ball L., Sun S. J., Trejo L. M., Costas M., Patterson D. Thermodynamics and structure in nonelectrolyte solutions // *Pure Appl. Chem.* 1990. Vol. 62, N 11. P. 2097–2106.
111. Domínguez A., Tardajos G., Aicart E., Perez-Casas S., Trejo L. M., Costas M., Patterson D., van Tra H. Van der Waals liquids, Flory theory and mixing functions for chlorobenzene with linear and branched alkanes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993. Vol. 89, N 1. P. 89–93.
112. Andreoli-Ball L., Sun S. J., Trejo L. M., Costas M., Patterson D. Thermodynamics and structure in nonelectrolyte solutions // *Pure Appl. Chem.* 1990. Vol. 62, N 11. P. 2097–2106.
113. Défayes G., Fritz D. F., Gerner T., Huber G., De Reyff C., Kovats E. Sz. Organic solutes in paraffin solvents: Influence of the size of the solvent molecule on solution data. Dedicated to (Dr.) Gunther Ohloff on the occasion of his 65<sup>th</sup> birthday // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 500. P. 139–184.
114. Reddy K. S., Cloux R., Kovats E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography IV. Interaction free enthalpies of solutes with trifluoromethyl-substituted alkanes // *J. Chromatogr. (A)*. 1994. Vol. 673, N 2. P. 181–209.
115. Reddy K. S., Cloux R., Kovats E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography VI. Interaction free enthalpies of solutes with primary methoxyalkane, cyanoalkane and alkanethiol groups // *J. Chromatogr. (A)*. 1995. Vol. 704, N 2. P. 387–436.
116. Kovats E. Sz., Fóti G., Dallos A. Solute-solvent interaction parameters by gas chromatography // *J. Chromatogr. (A)*. 2004. Vol. 1046. P. 185–202.
117. Fekete Z. A., Héberger K., Király Z., Görgényi M. Temperature dependence of solvation heat capacities by gas chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 549. P. 134–139.
118. Novak J., Ruzickova J., Wicar S., Janak J. Thermodynamically formulated concept of the polarity of gas chromatographic stationary phases // *Anal. Chem.* 1973. Vol. 45, N 8. P. 1365–1368.
119. Golovnya R. V., Polanuer B. M. Comparison of methods for the determination of the polarity and selectivity of stationary phases in gas chromatography from a thermodynamic point of view // *J. Chromatogr.* 1990. Vol. 517. P. 51–66.
120. Зенкевич И. Г., Павловский А. А. Особенности и критерии перегрузки газохроматографических систем // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70, № 9. С. 984–991.
121. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Overloading control of gas chromatographic systems // *J. Sep. Sci.* 2015. Vol. 38, N 16. P. 2848–2856.
122. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Temperature dependence of gas chromatography retention indices as one of the main factors determining their interlaboratory reproducibility // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2015. Vol. 51, N 6. P. 1058–1064.
123. Зенкевич И. Г., Павловский А. А. Аномальная температурная зависимость газохроматографических индексов удерживания полярных соединений на неполярных фазах // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 90, № 5. С. 792–799.
124. Pavlovskii A. A., Héberger K., Zenkevich I. G. Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on non-polar stationary phases // *J. Chromatogr. (A)*. 2016. Vol. 1445. P. 126–134.



125. Арутюнов Ю. И., Павловский А. А., Михайлов И. Ю., Зенкевич И. Г., Онуцкая Л. А. Влияние температуры и объёма пробы на термодинамические характеристики сорбции диметилформамида на насадочных и капиллярных колонках с неполярной неподвижной фазой // Тез. докл. Всерос. конф. «Теория и практика хроматографии». Самара, 2015. С. 132.

## References

1. Kovats E. Sz. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta*, 1958, vol. 41, no 7, pp. 1915–1932.
2. James A. T., Martin A. J. P. Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem. J.*, 1952, vol. 50, pp. 679–690.
3. Tarján G., Tekler V., Nyiredy Sz., Mészáros S. Y., Ullrich E., Takács J. M. The first fifty years. *Retention indices in gas-liquid chromatography (1958–2008)*. Ed. by V. Tekler. Budapest, 2009, pp. 7–93.
4. Zellner d'Acampora B., Bicchi C., Dugo P., Rubiolo P., Dugo G., Mondello L. Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review. *Flavour Fragr. J.*, 2008, no 23, pp. 297–314.
5. Dallos A., Ngo H. S., Kresz R., Héberger K. Cluster and principal component analysis for Kováts' retention indices on apolar and polar stationary phases in gas chromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 2008, vol. 1177, pp. 175–182.
6. Santiuste J. M., Tarján G., Ullrich E., Takács J. M. Contribution to linearly programmed temperature gas chromatography. Further application of the Van den Dool-Kratz equation, and a new utilization of the Sadtler retention index library. *J. Chromatogr. (A)*, 2008, vol. 1181, pp. 103–115.
7. Golovnya R. V., Arsen'ev Yu. N. Sistema indeksov uderzhivaniya i ee fiziko-khimicheskoe primeneniye [The retention index system and its physico-chemical application]. *Russian Chemical Reviews*, 1973, vol. 42, no 12, pp. 2221–2246. (In Russian)
8. Zenkevich I. G. Novye metody rascheta gazokhromatograficheskikh indeksov uderzhivaniya [New methods for calculating of gas-chromatographic retention indices]. *100 let khromatografii. Sb. statei [100 years of chromatography. Collected papers]*. Moscow, 2003, pp. 311–336. (In Russian)
9. The NIST 14 Mass Spectral Library (NIST11/2014/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST14); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2014. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. Available at: <http://webbook.nist.gov>.
10. Zenkevich I. G. Prevention of a dangerous tendency in the presentation of the results of GC-MS identification. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, vol. 405, pp. 3075–3083.
11. Budahegyi M. V., Lombosi E. R., Lombosi T. S., Mészáros S. Y., Nyiredy Sz., Tarján G., Timár I., Takács J. M. Twenty-fifth anniversary of the retention index system in gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 1983, vol. 271, no 2, pp. 213–307.
12. Ettre L. S., Billek K. Considerations of the retention index concept. I. Retention index and column temperature. *J. Chromatogr.*, 1967, vol. 30, pp. 1–11.
13. Tarján G., Nyiredy Sz., Györ M., Lombosi E. R., Lombosi T. S., Budahegyi M. V., Mészáros S. Y., Takács J. M. Thirtieth anniversary of the retention index according to Kováts in gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 1989, vol. 472, pp. 1–92.
14. Arakelyan V. G. O nekotorykh svoystvakh temperaturnoj zavisimosti [On some properties of the temperature dependence]. *Gazovaya hromatografiya [Gas chromatography]*. Eds K. I. Sakodynskiy, S. A. Volkov, iss. X. Moscow, 1969, pp. 38–45. (In Russian)
15. Bangjie C., Shaoyi P. The temperature dependence of retention indices in gas chromatography. *Chromatographia*, 1988, vol. 25, no 8, pp. 731–734.
16. Zenkevich I. G. Kováts' retention index system. *Encyclopedia of Chromatography*. 3<sup>rd</sup> ed. Ed. by J. Cazes. Boca Raton, 2010, pp. 1304–1310.
17. Hawkes S. J. Extrapolating gas chromatographic retention indices at two temperatures to a third temperature. *J. Anal. Chem.*, 1989, vol. 61, no 1, pp. 88–90.
18. 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 2, pp. 93–103.
19. Vernon F., Suratman J. V. The retention index system applied to alkylbenzenes and monosubstituted derivatives. *Chromatographia*, 1983, vol. 17, no 11, pp. 600–604.
20. Reddy K. S., Dutoit J.-Cl., Kováts E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography: I. Interaction free enthalpies of solutes with non-associated primary alcohol groups. *J. Chromatogr.*, 1992, vol. 609, pp. 229–259.
21. Johansen N. G., Ettre L. S. Retention index values of hydrocarbons on open-tubular columns coated with methylsilicone liquid phases. *Chromatographia*, 1982, vol. 15, no 10, pp. 625–630.

22. Riedo F., Fritz D., Tarján G., Kováts E. A tailor-made C87 hydrocarbon as a possible non-polar standard stationary phase for gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 1976, vol. 126, pp. 63–83.
23. Krupčík J., Repka D., Benická E., Hevesi T., Nolte J., Paschold B., Mayer H. Use of retention temperatures for the identification of phenols separated on OV-1701 capillary columns using linear temperature-programmed gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 1988, vol. 448, pp. 203–218.
24. Tudor E. Temperature dependence of the retention index for perfumery compounds on a SE-30 glass capillary column. I. Linear equations. *J. Chromatogr. (A)*, 1997, vol. 779, no 1–2, pp. 287–297.
25. Kuningas K., Rang S., Kailas T. Relationship between the structure and retention of n-alkenes and n-alkynes on silicone phases. *J. Chromatogr.*, 1990, vol. 520, no 1–2, pp. 137–148.
26. Santiuste J. M. Calculation of programmed temperature retention indices: Pt 2: Optimization of temperature dependence calculation. *Chromatographia*, 1992, vol. 34, no 11/12, pp. 636–642.
27. Takács J., Rockenbauer M., Olácsi I. Determination of the relationship between retention index and column temperature in gas chromatography through the temperature-dependence of the net retention volume. *J. Chromatogr.*, 1969, vol. 42, pp. 19–28.
28. Škrbić B. D. Unified retention concept — statistical treatment of Kováts retention index. *J. Chromatogr. (A)*, 1997, vol. 764, no 2, pp. 257–264.
29. Dimov N. Unified retention index of hydrocarbons separated on squalene. *J. Chromatogr.*, 1985, vol. 347, pp. 366–374.
30. Boneva S., Dimov N. Unified retention index of hydrocarbons separated on dimethylsilicone OV-101. *J. Chromatogr.*, 1986, vol. 21, no 12, pp. 697–700.
31. Papazova D., Dimov N. Unified retention indices for arenes in gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 1986, vol. 356, pp. 320–325.
32. Papazova D., Milina R., Dimov N. Comparative evaluation of retention of hydrocarbons present in the C5-petroleum fraction on methylsilicone and squalane phases. *J. Chromatogr.*, 1988, vol. 25, no 3, pp. 177–180.
33. Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj. Unified retention indices of hydrocarbons on BP-1 dimethylsiloxane stationary phase. *Chromatographia*, 1992, vol. 34, no 1/2, pp. 83–84.
34. Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj. Correlation of unified retention indices for OV-101 and squalene. *Chromatographia*, 1993, vol. 35, no 1, pp. 109–110.
35. Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj. Unified retention indices of alkylbenzenes on OV-101 and SE-30. *Chromatographia*, 1993, vol. 37, no 3, pp. 215–217.
36. Škrbić B. D., Vojinović-Miloradov M. A contribution to the qualitative gc analysis of some non-chlorinated xenobiotic chemicals in waste waters. *Wat. Sci. Tech.*, 1994, vol. 30, pp. 91–93.
37. Škrbić B. D. Comparison of correlation equations for the prediction of gas chromatographic separation of alkylbenzenes. *Chromatographia*, 1995, vol. 41, no 3, pp. 183–186.
38. Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj., Pavić-Suzuki Lg. S. Contribution to the unified retention data of hydrocarbons on squalene. *Chromatographia*, 1996, vol. 42, no 11, pp. 660–664.
39. Škrbić B. D., Cvejanov J. Dj. Unified retention indices of hydrocarbons on dinonylphtalate phase. *Proc. Abstr. 10<sup>th</sup> International Symposium Advances and Applications of Chromatography in Industry*, Bratislava, 1996, pp. 81.
40. Soják L., Hrivňák J., Majer P., Janák J. Capillary gas chromatography of linear alkenes on squalene. *J. Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, no 2, pp. 293–302.
41. Soják L., Krupčík J., Janák J. Gas chromatography of all C15–C18 linear alkenes on capillary columns with very high resolution power. *J. Chromatogr.*, 1980, vol. 195, no 1, pp. 43–64.
42. Altenburg K. Der Einfluss der Molekülform auf die Temperatur-abhängigkeit der Retentionsindizes isomerer Alkane. *J. Chromatogr.*, 1969, vol. 44, pp. 167–169.
43. Castello G., Berg M., Lunardelli M. Temperature dependence of the retention indices of branches-chain paraffins on non-polar stationary phases — a method for its calculation on the basis of molecular structure. *J. Chromatogr.*, 1973, vol. 79, pp. 23–31.
44. Dimov N., Shopov D., Petkova T. Temperature coefficient of the physico-chemical index. *Proc. 3<sup>rd</sup> Analytical Conference*. Budapest, Hungarian Academy of Science, 1970, pp. 299.
45. Van Kemenade A. W. C., Groenendijk H. Methylgroup interaction of hydrocarbon stationary phases and hydrocarbon solutes. *Chromatographia*, 1969, vol. 2, no 7, pp. 316–318.
46. Saha N. C., Mitra G. D. Temperature coefficient of Kováts retention index as a new parameter in the identification of gas chromatographic peaks. *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, vol. 8, no 2, pp. 84–90.
47. Soják L., Janák J., Bijks J. A. Capillary gas chromatography of alkylbenzenes : III. Correlations between the temperature and pressure coefficients of the retention index and structure. *J. Chromatogr.*, 1977, vol. 138, no 1, pp. 119–130.
48. Saha N. C., Mitra G. D. Sub-classification of hydrocarbons by the temperature coefficient of retention index. *J. Chromatogr.*, 1972, vol. 71, no 1, pp. 171–172.

49. Rang S., Kuningas K., Strenze T., Orav A., Eisen O. Retention and thermodynamics of solution of n-alkenes in OV-101. *J. Chromatogr.*, 1987, vol. 406, pp. 75–80.
50. Hively R. A., Hinton R. E. Variation of the retention index with temperature on squalane substrates. *J. Chromatogr. Sci.*, 1968, vol. 6, no 4, pp. 203–217.
51. Bricteux J., Duyckaerts G. Chromatography en phase gazeuse: Influence de la température sur l'éluéon des paraffines et des cycloparaffines. *J. Chromatogr.*, 1966, vol. 22, pp. 221–228.
52. Engewald W., Maurer T. Enhanced possibilities for identification by the use of series-coupled capillary gas chromatographic columns: I. General exposition and application of the retention index concept. *J. Chromatogr.*, 1990, vol. 520, pp. 3–13.
53. Tudor E., Moldovan D. Temperature dependence of the retention index for perfumery compounds on a SE-30 glass capillary column. II. The hyperbolic equation. *J. Chromatogr. (A)*, 1999, vol. 848, no 1–2, pp. 215–227.
54. Fritz D. F., Kováts E. Sz. Study of the adsorption effects at the surface of poly-(ethylene glycol)-coated column packings. *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 186, pp. 63–80.
55. Peetre I. B. Gas chromatographic investigation of organometallic compounds and their carbon analogues: II. Improved method for calculating retention indices of tetraalkoxysilanes. *J. Chromatogr.*, 1974, vol. 88, no 2, pp. 311–321.
56. Horna A., Táborský J., Dufka O., Matoušek P., Churáček J. Chromatography of monomers: II. Glass capillary gas chromatography of C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub> alkyl esters of acrylic and methacrylic acids. *J. Chromatogr.*, 1985, vol. 325, pp. 367–378.
57. Vernon F. Gas-solid chromatography on modified alumina stationary phases: I. Behaviour of aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr.*, 1971, vol. 60, pp. 406–410.
58. Bruno T. J., Wertz K. H., Caciari M. Kovats retention indices of halocarbons on a hexafluoropropylene epoxide-modified graphitized carbon black. *Anal. Chem.*, 1996, vol. 68, no 8, pp. 1347–1359.
59. Kovats E. Sz. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. *Advances in Chromatography*. Eds J. C. Giddings, R. A. Keller. London, 1965, vol. I, pp. 229.
60. Evans M. B., Haken J. K. Recent developments in the gas chromatographic retention index scheme. *J. Chromatogr.*, 1989, vol. 472, pp. 93–127.
61. Purnell J. H. *Gas chromatography*. New York, John Wiley and Sons, 1962. 218 p.
62. Pacáková V., Feltl L. *Chromatographic retention indices: an Aid to identification of organic compounds*. New York, Ellis Horwood, 1992. 285 p.
63. Molnár E. B., Móritz P., Takács J. Determination of the temperature-dependence of the retention index in gas-liquid chromatography by computer. *J. Chromatogr.*, 1972, vol. 66, no 2, pp. 205–212.
64. Laub R. J., Purnell J. H. Specific retention volumes, retention indices, and family-plot regressions of aliphatic, alicyclic, and aromatic hydrocarbon solutes with OV-101 poly (dimethylsiloxane) stationary phase. *J. High Resolution Chromatogr.*, 1988, vol. 11, no 9, pp. 649–660.
65. Castello G., Gerbino T. C. Effect of temperature on the gas chromatographic separation of halogenated compounds on polar and non-polar stationary phases. *J. Chromatogr.*, 1988, vol. 437, pp. 33–45.
66. Santiuste J. M. Prediction of specific retention volumes in gas chromatography by using Kováts and molecular structural coefficients. *J. Chromatogr. (A)*, 1995, vol. 690, no 2, pp. 177–186.
67. Erdey L., Takács J., Szalánczy É. Contribution to the theory of the retention index system: I. Retention indices using programmed-temperature gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 1970, vol. 46, pp. 29–32.
68. Hennig P., Engewald W. Influence of adsorption effects on retention indices of selected C<sub>10</sub>-hydroxy compounds at various temperatures. *Chromatographia*, 1994, vol. 38, no 1–2, pp. 93–97.
69. Rotzsche H. Stationary phases in gas chromatography. *J. Chromatogr. Library*, 1991, vol. 48, 408 p.
70. Héberger K., Görgényi M. Estimation of molar heat capacities in solution from gas chromatographic data. *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 39, no 3. 2001, pp. 113–120.
71. Tudor E. Analysis of the equations for the temperature dependence of the retention index I. Relation between equations. *J. Chromatogr. (A)*, 1999, vol. 858, no 1, pp. 65–78.
72. Görgényi M., Héberger K. Principal component analysis of Kovats indices for carbonyl compounds in capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 1999, vol. 845, no 1-2, pp. 21–31.
73. Héberger K., Görgényi M., Kowalska T. Temperature dependence of Kovats indices in gas chromatography revisited. *J. Chromatogr. (A)*, 2002, vol. 973, pp. 135–142.
74. Görgényi M., Héberger K. Minimum in the temperature dependence of the Kovats retention indices of nitroalkanes and alkanenitriles on an apolar phase. *J. Chromatogr.* 2003, vol. 985, pp. 11–19.
75. Kowalska T., Héberger K., Görgényi 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.

76. Ciazynska-Halarewicz K., Kowalska T. A study of the dependence of the Kováts retention index on the temperature of analysis on stationary phases of different polarity. *Acta Chromatographica*, 2003, vol. 13, pp. 69–80.
77. Mijin D. Z., Antonovic D. Temperature dependence of the Kováts 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.
78. Miller K. E., Bruno T. J. Isothermal Kováts retention indices of sulfur compounds on a poly (5% diphenyl-95% dimethylsiloxane) stationary phase. *J. Chromatogr. (A)*, 2003, vol. 1007, pp. 117–125.
79. Sun L., Siepmann J. I., Klotz W. L., Schure M. R. Retention in gas-liquid chromatography with a polyethylene oxide stationary phase: Molecular simulation and experiment. *J. Chromatogr. (A)*, 2006, vol. 1126, pp. 373–380.
80. Görgényi M., Fekete Z. A., Langenhove H. V., Dewulf J. Temperature dependence of the Kováts retention index Convex or concave curves. *J. Chromatogr. (A)*, 2008, vol. 1206, pp. 178–185.
81. Ciazynska-Halarewicz K., Borucka E., Kowalska T. Temperature dependence of Kováts indices in gas chromatography. Statistical and thermodynamic verification of a “kinetic” model. *Acta Chromatographica*, 2002, vol. 12, pp. 65–79.
82. Castells R. C., Arancibia E. L., Nardillo A. M. Regression against temperature of gas chromatographic retention data. *J. Chromatogr.* 1990, vol. 504, pp. 45–53.
83. Dallos A., Sisak A., Kulcsar Z., Kováts E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography: VII. Interaction free enthalpies of solutes with secondary alcohol groups. *J. Chromatogr. (A)*, 2000, vol. 904, no 2, pp. 211–242.
84. Perez-Parajon S. M., Santiuste J. M., Takács J. M. Sensitivity of the methylbenzenes and chlorobenzenes retention index to column temperature, stationary phase polarity, and number and chemical nature of substituents. *J. Chromatogr. (A)*, 2004, vol. 1048, no 2, pp. 223–232.
85. Hoskovec M., Grygarova D., Cvačka J., Streinz L., Zima J., Verevkin S. P., Koutek B. Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data. *J. Chromatogr. (A)*, 2005, vol. 1083, pp. 161–172.
86. Santiuste J. M., Quintanilla-López J. E., Becerra R., Lebrón-Aguilar R. On the influence of column temperature on the isothermal retention indices of structurally different solutes on a poly(dimethylsiloxane) capillary column. *J. Chromatogr. (A)*, 2014, vol. 1365, pp. 204–211.
87. Tello A. M., Lebrón-Aguilar R., Quintanilla-López J. E., Santiuste J. M. Isothermal retention indices on poly(3-cyanopropylmethylsiloxane) stationary phases. *J. Chromatogr. (A)*, 2009, vol. 1216, pp. 1630–1639.
88. Santiuste J. M., Quintanilla-López J. E., Takács J. M., Lebrón-Aguilar R. Behaviour of the isothermal retention indices of n-alkylbenzenes on stationary phases of different polarity. *J. Chromatogr. (A)*, 2012, vol. 1222, pp. 90–97.
89. González F. R., Castells R. C., Nardillo A. M. Behavior of n-alkanes on poly(oxyethylene) capillary columns: Evaluation of interfacial effects. *J. Chromatogr. (A)*, 2001, vol. 927, pp. 111–120.
90. Santiuste J. M., Quintanilla-López J. E., Becerra R., Gutiérrez C., Lebrón-Aguilar R. Factors influencing the isothermal retention indices of 51 solutes on 12 stationary phases of different polarity: applicability of the solvation parameter model. *Chromatographia*, 2015, vol. 78, pp. 1071–1081.
91. Poole S. K., Kollie T. O., Poole C. F. Influence of temperature on the mechanism by which compounds are retained in gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 1994, vol. 664, no 2, pp. 229–251.
92. Martin R. L. Adsorption on the liquid phase in gas chromatography. *J. Anal. Chem.*, 1961, vol. 33, no 3, pp. 347–352.
93. Kersten B. R., Poole C. F., Furton K. G. Ambiguities in the determination of McReynolds stationary phase constants. *J. Chromatogr. (A)*, 1987, vol. 411, pp. 43–59.
94. Kersten B. R., Poole C. F. Influence of concurrent retention mechanisms on the determination of stationary phase selectivity in gas chromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 1987, vol. 399, pp. 1–31.
95. Abraham M. H., Andonian-Haftven J., Du C. M., Osei-Owusu J. P., Sakellariou P., Shuely W. J., Poole C. F., Poole S. K. Comparison of uncorrected retention data on a capillary and a packed hexadecane column with corrected retention data on a packed squalane column. *J. Chromatogr. (A)*, 1994, vol. 688, no 1–2, pp. 125–134.
96. Matisová E., Krupčík J., Garaj J. Contribution of adsorption to retention data in capillary gas chromatography part II. Non-polar stationary phases. *J. Chromatogr.*, 1982, vol. 16, no 1, pp. 169–171.
97. Guoliang Z., Rixiao C. Effect of adsorption on the retention values in glass capillary columns coated with OV-101. *J. Chromatogr.* 1990, vol. 29, no 11–12, pp. 575–578.
98. Berezkin V. G., Korolev A. A. Investigation of the role of adsorption at the stationary phase interface in capillary columns prepared with cross-linked phases. *J. Chromatogr.*, 1985, vol. 20, no 8, pp. 482–486.

99. Farkaš P., Soják L., Kováč M., Janák J. Interface adsorption and reproducibility of retention indices in glass capillary columns with dimethylpolysiloxane stationary phases cross-linked by  $\gamma$ -irradiation. *J. Chromatogr. (A)*, 1989, vol. 471, pp. 251–261.
100. Berezkin V. G. *Gas-liquid-solid-chromatography*. New York, Marcel Dekker, 1991. 231 p.
101. Berezkin V. G. Linear correlation between retention indexes obtained in different laboratories on open tubular capillary columns with the same liquid stationary phase. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1993, vol. 38, no 5, pp. 649–651.
102. Orav A., Kuningas K., Kailas T., Koplímets E., Rang S. Effect of adsorption on the retention values in capillary columns coated with OV-225 and PEG 20M. *J. Chromatogr. (A)*, 1994, vol. 659, no 1, pp. 143–150.
103. Markovic M. M., Kopečni M. M., Milonjić S. K., Ceranić T. S. Thermodynamics of adsorption of organic liquids on Ni-modified solid obtained from colloidal silica. *Chromatographia*, 1988, vol. 26, no 1, pp. 387–392.
104. Dernovaya L. I., Eltekhov Yu. A. Retention and heats of adsorption of n-alkanes, aromatic hydrocarbons, aliphatic alcohols and ketones on macroporous silicas. *J. Chromatogr.* 1990, vol. 520, pp. 47–54.
105. Gavrilova T. B., Nikitin Yu. S., Vlasenko E. V., Topalova I., Petsev N., Chanev Chr. Gas chromatographic investigation of silica supports modified in a high-frequency low-temperature plasma. *J. Chromatogr.*, 1991, vol. 552, pp. 179–186.
106. Kersten B. R., Poole C. F. Considerations for using the solvent selectivity triangle approach for stationary phase characterization. *J. Chromatogr.*, 1988, vol. 452, pp. 191–208.
107. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Ob anomal'noj temperaturnoj zavisimosti gazohromatograficheskikh indeksov uderzhivaniya polyarnykh soedinenij na nepolyarnykh fazah [Reconsidering “unusual” temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on nonpolar stationary phases]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2014, vol. 18, no 2, pp. 171–177. (In Russian)
108. Görgényi M., Dewulf J., Langenhove H. V. Temperature dependence of the Kováts retention index: The entropy index. *J. Chromatogr. (A)*, 2006, vol. 1137, no 1, pp. 84–90.
109. Tardajos G., Eicart E., Costas M., Patterson D. Liquid structure and second-order mixing functions for benzene, toluene and p-xylene with n-alkanes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, vol. 82, no 9, pp. 2977–2987.
110. Andreoli-Ball L., Sun S. J., Trejo L. M., Costas M., Patterson D. Thermodynamics and structure in nonelectrolyte solutions. *Pure Appl. Chem.*, 1990, vol. 62, no 11, pp. 2097–2106.
111. Dominguez A., Tardajos G., Aicart E., Perez-Casas S., Trejo L. M., Costas M., Patterson D., van Tra H. Van der Waals liquids, Flory theory and mixing functions for chlorobenzene with linear and branched alkanes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, vol. 89, no 1, pp. 89–93.
112. Andreoli-Ball L., Sun S. J., Trejo L. M., Costas M., Patterson D. Thermodynamics and structure in nonelectrolyte solutions. *Pure Appl. Chem.*, 1990, vol. 62, no 11, pp. 2097–2106.
113. Défayes G., Fritz D. F., Gerner T., Huber G., De Reyff C., Kovats E. Sz. Organic solutes in paraffin solvents: Influence of the size of the solvent molecule on solution data. Dedicated to (Dr.) Gunther Ohloff on the occasion of his 65<sup>th</sup> birthday. *J. Chromatogr.*, 1990, vol. 500, pp. 139–184.
114. Reddy K. S., Cloux R., Kovats E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography IV. Interaction free enthalpies of solutes with trifluoromethyl-substituted alkanes. *J. Chromatogr. (A)*, 1994, vol. 673, no 2, pp. 181–209.
115. Reddy K. S., Cloux R., Kovats E. Sz. Pair-wise interactions by gas chromatography VI. Interaction free enthalpies of solutes with primary methoxyalkane, cyanoalkane and alkanethiol groups. *J. Chromatogr. (A)*, 1995, vol. 704, no 2, pp. 387–436.
116. Kovats E. Sz., Fóti G., Dallos A. Solute-solvent interaction parameters by gas chromatography. *J. Chromatogr. (A)*, 2004, vol. 1046, pp. 185–202.
117. Fekete Z. A., Héberger K., Király Z., Görgényi M. Temperature dependence of solvation heat capacities by gas chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 549, pp. 134–139.
118. Novak J., Ruzickova J., Wicar S., Janák J. Thermodynamically formulated concept of the polarity of gas chromatographic stationary phases. *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, no 8, pp. 1365–1368.
119. Golovnya R. V., Polanuer B. M. Comparison of methods for the determination of the polarity and selectivity of stationary phases in gas chromatography from a thermodynamic point of view. *J. Chromatogr.*, 1990, vol. 517, pp. 51–66.
120. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Osobennosti i kriterii peregruzki gazohromatograficheskikh sistem [Features and criteria of the overloading of gas chromatographic systems]. *Zhurn. analit. khimii [Rus. J. Analyt. Chem.]*, 2015, vol. 70, no 9, pp. 984–991. (In Russian)
121. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Overloading control of gas chromatographic systems. *J. Sep. Sci.*, 2015, vol. 38, no 16, pp. 2848–2856.



122. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Temperature dependence of gas chromatography retention indices as one of the main factors determining their interlaboratory reproducibility. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2015, vol. 51, no 6, pp. 1058–1064.

123. Zenkevich I. G., Pavlovskii A. A. Anomal'naiia temperaturnaia zavisimost' gazokhromatograficheskikh indeksov uderzhivaniia poliarnykh soedinenii na nepoliarnykh fazakh [Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on nonpolar phases]. *Zhurn. analit. khimii* [Rus. J. Analyt. Chem.], 2016, vol. 90, no 5, pp. 792–799. (In Russian)

124. Pavlovskii A. A., Héberger K., Zenkevich I. G. Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on non-polar stationary phases. *J. Chromatogr. (A)*, 2016, vol. 1445, pp. 126–134.

125. Arutyunov Yu. I., Pavlovskii A. A., Mihajlov I. Yu., Zenkevich I. G., Onuchak L. A. Vliyanie temperatury i ob'ema proby na termodinamicheskie harakteristiki sorbcii dimetilformamida na nasadochnykh i kapillyarnykh kolonkakh s nepolyarnoj nepodvizhnoj fazoj [Influence of temperature and volume of a sample on the thermodynamic characteristics of dimethylformamide sorption on packed and capillary columns with a nonpolar stationary phase]. *Tez. dokl. Vseros. konf. "Teoriia i praktika khromatografii"* [Abstr. All-Russian conference "Theory and practice of chromatography"]. Samara, 2015, p. 132. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 28 мая 2017 г.

#### Контактная информация

*Павловский Александр Александрович* — аспирант; e-mail: alex.pavlovsky@mail.ru

*Зенкевич Игорь Георгиевич* — доктор химических наук, профессор; e-mail: izenkevich@mail15.com

*Pavlovskii A. A.* — post-graduate student; e-mail: alex.pavlovsky@mail.ru

*Zenkevich I. G.* — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: izenkevich@mail15.com