

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕРМИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зенкевич И.Г., Корнилова Т.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский просп., 26, С-Петербург 198504, Россия,
e-mail: izenkevich@yandex.ru*

Термическая нестабильность аналитов является одним из главных ограничений хроматографических методов разделения. В газовой хроматографии ее основными причинами являются термическое разложение аналитов, либо их взаимодействие с другими компонентами проб. Возможность протекания таких процессов необходимо учитывать, например, для продуктов свободнорадикального хлорирования углеводородов.

Вариации абсолютных площадей хроматографических пиков не могут быть критерием контроля разложения нестабильных аналитов из-за дискриминации состава проб при их дозировании с делением потока. Однако рассмотрение отношений их площадей пиков таких компонентов к площадям пиков термически стабильных веществ позволило выявить, что они подчиняется закономерностям так наз. логистической регрессии¹:

$$y = \frac{a}{1+b \exp(-kx)} + c \quad \lim_{x \rightarrow 0} y = \frac{a}{1+b} + c, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} y = c \text{ при } k < 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} y = a + c \text{ при } k > 0.$$

Аппроксимация результатов анализа с использованием такой регрессии позволяет вычислять «предельные» значения площадей ($T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$), не искаженные термическим разложением компонентов или их образованием из других.

Образование α -метилстирола в результате термического разложения (1-метил-1-хлорэтил)бензола:

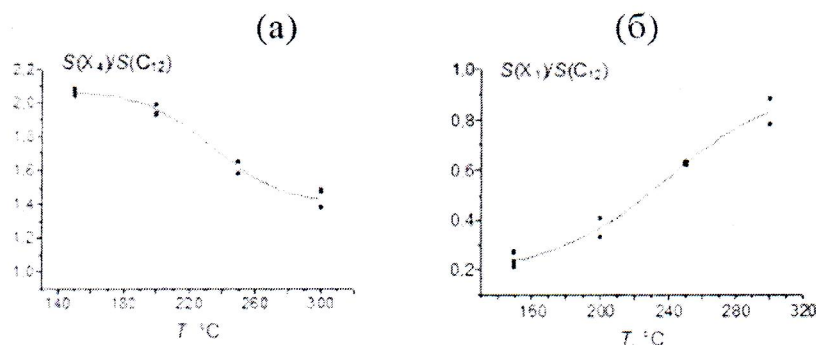
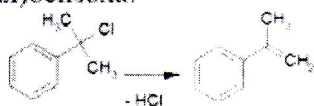


Рисунок 1. Графики логистической аппроксимации зависимостей отношений площадей газохроматографических пиков (1-метил-1-хлорэтил)бензола [$S(X_4)$] и 1-метилэтилбензола [$S(X_1)$] к площади пика C_{12} от температуры испарителя газового хроматографа.

а) Верхний (левый) предел $[\lim(S_{\text{отн}})]_L = 2.08 \pm 0.04$, нижний (правый) $[\lim(S_{\text{отн}})]_R = 1.40 \pm 0.05$;

б) Нижний (левый) предел $[\lim(S_{\text{отн}})]_L = 0.18 \pm 0.08$, верхний (правый) $[\lim(S_{\text{отн}})]_R = 0.94 \pm 0.14$.

Деление потока 10 : 1.

Литература

1. Зенкевич И.Г., Morocho Zambrano D.S. *Аналитика и контроль*. 2024. 28, 27.